MAURÍCIO ISOLDI

Obtenção de nanotubos de carbono via tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica

São Paulo
2021

MAURÍCIO ISOLDI

Obtenção de nanotubos de carbono via tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica

Tese de Doutorado apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo
2021

MAURÍCIO ISOLDI

Obtenção de nanotubos de carbono via tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica

Versão Corrigida

Tese de Doutorado apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientador:Prof.Livre-Docente Dr. Ronaldo Domingues Mansano

São Paulo
2021 (Edição Original)
2021 (Versão Corrigida)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, 15 de julho de 2021

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Isoldi, Maurício
Obtenção de nanotubos de carbono via tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica / M. Isoldi -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
112 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Nanotubos de carbono 2.Plasma térmico 3.Cavidade ressonante I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

À minha esposa Kathrine pelos bons momentos, paciência e compreensão ao longo dos anos, além do companheirismo em todos os difíceis períodos que passei enquanto me dedicava à Tese.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus.

Ao Prof. Livre-Docente Dr. Ronaldo Domingues Mansano, pela oportunidade, liberdade ao logo de todo trabalho, orientação, e grande espírito científico.

Ao Prof. Dr. Edson Moriyoshi Ozono pela parceria de longos e proveitosos anos, pela amizade ao longo desse trabalho.

Ao colega Dr. Daniel Luiz Rodrigues Junior pelas belas imagens de microscopia eletrônica de varredura, produzidas na Engenharia de Materiais - USP.

Ao Prof. Titular Jorge Alberto Soares Tenório pela disponibilização do laboratório (LAREX) e Jorge Coleti pelas análises TGA das amostras.

Ao especialista Evandro Pereira da Silva pelo uso da microscopia Raman do NAP-Astrobio, localizado no IQ-USP.

Á Prof^{a}. Adriane Cristina Sarti Sporgis pela assistência prestada na utilização do Laboratório de Microscópio Eletrônico - transmissão - (LME/UNICAMP).

À Prof^{a}. Elisabete Galeazzo por valiosas discussões e pelo incentivo.

Ao funcionário Cláudio Hiroyuki Furukawa do IFUSP pela confecção em vidro dos vaporizadores.

Ao amigo Silvestre da Silva Neto do Depto. Mecânica de Precisão - FATEC-SP, por valiosos conselhos.

Ao Prof. Sérgio A. Senra que gentilmente disponibilizou o termógrafo nas medidas de temperatura da cavidade e do magnetron.

À Caio Rodrigues de Sousa da FATEC-SP, Depto. Mecânica, laboratório de MCM, pelas análises de Espectrometria de Emissão Óptica por Centelha (S-OES).

Ao Silvano Leal dos Santos que prontamente realizou várias imagens de MEV na FATEC-SP.

Ao departamento de Estatística aplicada do Instituto de Matemática e Estatística da USP, IME-USP, por valiosos conselhos no planejamento dos experimentos.

Ao Silvino C. Sebastião do *LaborGlas,* sempre dedicado em atender bem.

Aos amigos do clube Etílico da Resistência: Fabian, Mario, Marcelo, Ricardo, Rubens (tita), Rosalvo e Sílvio, por momentos de muita descontração.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001".

Mire veja: o mais importante e bonito, do mundo, é isto: que as pessoas não estão sempre iguais, ainda não foram terminadas — mas que elas vão sempre mudando. Afinam ou desafinam. Verdade maior. É o que a vida me ensinou.

Riobaldo, personagem de Guimarães Rosa.
Grande Sertão: Veredas.

RESUMO

ISOLDI, M. **Obtenção de nanotubos de carbono via tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica**. 2021. 112p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2021.

A nanotecnologia vem despertando o interesse da comunidade cientifica, uma vez que, se destaca nos mais variados campos: medicina, eletrônica, indústria farmacêutica, entre outros, e consequentemente no desenvolvimento de novos materiais. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanotubos de carbono, por meio de uma tocha de plasma produzida em uma cavidade ressonante, tendo como fonte de energia as micro-ondas. O equipamento é constituído de um cilindro de aço, com tampas móveis, de modo a possibilitar o ajuste necessário para que as ondas eletromagnéticas entrem em ressonância no interior da cavidade. Coaxialmente à cavidade, se encontra um tubo de quartzo, com diâmetro interno de 7 mm, encarregado pelo transporte de argônio e responsável pela manutenção do plasma à pressão atmosférica. Análises de espectroscopia óptica permitiram obter a temperatura de excitação do plasma em 3400 K, sendo este um parâmetro relevante do processo. Como matéria-prima para a síntese de nanotubos de carbono, foi utilizado o álcool isopropílico, transportado por um fluxo de 1,0 L/min de argônio, através do vaporizador para o interior do tubo de quartzo. O processo de síntese ocorre no interior do tubo de quartzo com um arame de ferro galvanizado, utilizado como catalisador, proporcionando a formação do material nano estruturado de carbono, que após análises via espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, e transmissão constatar a presença de nanotubos de carbono de boa qualidade. Portanto, o trabalho apresenta uma nova rota de síntese desses importantes materiais, permitindo outras possibilidades de estudo.

Palavras-Chave: Plasma térmico. Nanotubos de carbono. Micro-ondas. Cavidade ressonante. Nanotecnologia.

ABSTRACT

ISOLDI, M. **Obtaining carbon nanotubes via microwave plasma torch at atmospheric pressure. 2021**. 112p. Thesis (PhD) - Polytechnic School, University of Sao Paulo, São Paulo, 2021.

Nanotechnology has been arousing the interest of the scientific community, since it stands out in the most varied fields: medicine, electronics, pharmaceutical industry, among others, and consequently in the development of new materials. The present work aims to synthesize carbon nanotubes, using a plasma torch produced in a resonant cavity, using microwaves as an energy source. The equipment consists of a steel cylinder, with movable covers, in order to allow the necessary adjustment so that the electromagnetic waves resonate inside the cavity. Coaxially to the cavity, there is a quartz tube, with an internal diameter of 7 mm, in charge of transporting argon and responsible for maintaining plasma at atmospheric pressure. Analyzes of optical spectroscopy made it possible to obtain the plasma excitation temperature at 3400 K, which is a relevant parameter of the process. As a raw material for the synthesis of carbon nanotubes, isopropyl alcohol was used, transported by a flow of 1.0L/min of argon, through the vaporizer into the quartz tube. The synthesis process takes place inside the quartz tube together with a galvanized wire, used as a catalyst, providing the formation of the nano structured carbon material, which after analysis via Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission finds the presence of good quality carbon nanotubes. Therefore, the work presents a new route of synthesis of these important materials, allowing other possibilities of study.

Keywords: Thermal Plasma. Carbon nanotubes. Microwave. Resonant Cavity. Nanotechnology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de patentes, relacionadas com CNT e grafeno no mundo, de 2000 a 2017 8
Figura 2 – Produção Mundial de cana-de-açúcar em 2018..... 9
Figura 3 – Carta de modos usada no dimensionamento da cavidade 12
Figura 4 – Geometria interna do magnetron, detalhes das aletas, ânodo e cátodo 14
Figura 5 – Estrutura interna do magnetron formando um circuito LC; B (base), d (distância entre as aletas), w (comprimento da aleta), ℓ (altura da aleta) 14
Figura 6 – Comportamento da temperatura dos elétrons Te e do gás Tg em função da pressão 18
Figura 7 – Representação da estrutura molecular de um CNT, (a) SWCNT, (b) MWCNT 21
Figura 8 – Mecanismo de crescimento - tip-growth 22
Figura 9 – Mecanismo de crescimento - base-growth 22
Figura 10 – Folha de grafite contendo o vetor quiral Ch e ângulo quiral 24
Figura 11 – Possibilidade de formação dos CNTs em função dos índices n e m 24
Figura 12 – Diagrama esquemático de uma configuração de descarga por arco 25
Figura 13 – Diagrama esquemático de uma configuração de ablação por LASER 27
Figura 14 – Representação simplificada do equipamento CVD 29
Figura 15 – Estrutura simplificada de um MWCVD, a) tubo de quartzo inserido em um guia de onda; b) sino de sílica; c) janela de sílica..... 31
Figura 16 – (a) Comparação entre pressão de vapor - álcool e água em função da temperatura, (b) ampliação da Figura 16 (a). 34
Figura 17 – Vista 3D da cavidade ressonante 40
Figura 18 – Projeto da cavidade ressonante 40
Figura 19 – Cavidade ressonante 41
Figura 20 – Cavidade ressonante e demais componentes..... 41
Figura 21 – a) Magnetron, b) Detalhe da junção entre magnetron e cavidade..... 42
Figura 22 – a) Tampa lateral, tubo de quartzo e suporte para o tubo de quartzo; b) conexão entre as peças da Figura 22 (a) 42
Figura 23 – Suporte para os diferentes tubos de quartzo 43
Figura 24 – Ventiladores usados na refrigeração do magnetron..... 43
Figura 25 – Componentes usados pela energia fornecida ao magnetron: transformador, capacitor e diodo 44
Figura 26 – Esquema elétrico 44
Figura 27 – Posicionamento da antena na cavidade..... 45
Figura 28 – Antena danificada, posicionamento incorreto no interior da cavidade 45
Figura 29 – Suporte entre magnetron e o cilindro..... 46
Figura 30 – a) Faiscador comercial; b) Posicionamento do faiscador para iniciar o plasma..... 46
Figura 31 – Dados técnicos do álcool isopropílico 47
Figura 32 – Esquema usado para injetar vapor no interior do tubo de quartzo..... 47
Figura 33 – Foto do vaporizador 48
Figura 34 – Vaporizador,calorímetro e multímetro usado com medidor de temperatura 48
Figura 35 – Pressão de vapor do álcool isopropílico em função da temperatura 48
Figura 36 – Suporte do catalisador e do tubo de quartzo..... 49
Figura 37 – Detalhe do suporte, tubo de quartzo e catalisador 50
Figura 38 – Detalhe do conjunto acoplado na cavidade..... 50
Figura 39 – Arame galvanizado usado como catalisador 50

Figura 40 – Formação do plasma no interior do tubo de quartzo 52
Figura 41 – Formação do plasma com a presença de álcool isopropílico 52
Figura 42 – Material extraído das paredes do tubo de quartzo 53
Figura 43 – (a) Termômetro infravermelho e (b) Termógrafo 53
Figura 44 – Diagrama interno do espectrômetro 54
Figura 45 – Espectrômetro de emissão 55
Figura 46 – Equipamentos Raman utilizados na pesquisa, a) Dimension-P2 Raman System, b) Micro-Raman Renishaw inVia, c) HORIBA HR800 UV 56
Figura 47 – Microscópio eletrônico de varredura 57
Figura 48 – Microscópio eletrônico de transmissão 58
Figura 49 – a) Tela padrão, b) Material depositado sobre a tela 58
Figura 50 – Almofariz utilizado na moagem da amostra 59
Figura 51 – Suporte usado para secagem das grades 59
Figura 52 – Equipamento usado na análise TG 60
Figura 53 – Frequência em função do comprimento da cavidade 64
Figura 54 – Geometria interna da cavidade, circuito LC 65
Figura 55 – Termômetro infravermelho utilizado 66
Figura 56 – Análise termográfica do magnetron, a) com a refrigeração de apenas um ventilador, b) com a refrigeração de dois ventiladores, um frontal e outro lateral 67
Figura 57 – Comparação entre, a) Curva experimental do magnetron; b) Resposta obtida por (Almeida,2016) 68
Figura 58 – Espectro do argônio 68
Figura 59 – Detalhe da figura 58, com os picos selecionados 69
Figura 60 – Boltzmann Plot, a partir dos dados da tabela 9 70
Figura 61 – Material depositado no tubo de quartzo 70
Figura 62 – Tocha na saída do tubo de quartzo 71
Figura 63 – a) Esquema de distribuição do material formado; b) Foto do tubo de quartzo com o material depositado 71
Figura 64 – Mudança na cor do plasma, a) instantes iniciais, b) consumo do catalisador, c) dissociação do álcool, c) término do processo 72
Figura 65 – Catalisadores usados na primeira fase 73
Figura 66 – Espectro Raman da amostra - 1° fase 73
Figura 67 – Imagens MEV com o catalisador (A) 75
Figura 68 – Imagens MEV catalisador (A) e com a presença de lã de aço 75
Figura 69 – Imagens MEV com o catalisador (B) 76
Figura 70 – Espectro Raman da amostra - 2° fase 77
Figura 71 – Imagens MEV da amostra - 2° fase 78
Figura 72 – a) EDAX de uma região da amostra; b) espectro dos elementos presentes 79
Figura 73 – Imagem MEV do catalisador 81
Figura 74 – Região da amostra onde os testes foram feitos 81
Figura 75 – EDX do catalisador - arame galvanizado 82
Figura 76 – Mangueira de látex 83
Figura 77 – Espectros Raman, a) contaminação por látex; b) (XIE,2002) 84
Figura 78 – Espectro Raman - 3° fase 85
Figura 79 – Imagens MEV – 3° fase 85
Figura 80 – EDX do material nanoestruturado 86
Figura 81 – a) CNT com diâmetro aproximado de 64 nm/18 ^{0}C. b) detalhe da Fig. 5a, via TEM e canto superior esquerdo o diâmetro interno e externo analisado por ImageJ. c) e d) CNT com diâmetro externo de 140 nm/15^{0}C e 360nm/5^{0}C,respectivamente. 87
Figura 82 – Diâmetro dos nanotubos de carbono em função da temperatura do calorímetro 88
Figura 83 – Esquema do sistema de vaporizador; foto do conjunto 89

Figura 84 – Fluxo de argônio no vaporizador pelo simulador COMSOL Multiphisics 89
Figura 85 – Análise termogravimétrica do material nanoestruturado de carbono 90
Figura 86 – Possibilidade de outras formações: esferas de carbono; sequências de a) a d) ampliação de uma mesma região da amostra..... 91
Figura 87 – Possibilidade de outras formações: diamante hexagonal..... 92
Figura 88 – Espectro Raman do diamante hexagonal..... 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pressão de vapor do álcool isopropílico em função da temperatura 34
Tabela 2 – Características das principais faixas de frequência do CNT 37
Tabela 3 – Dados de fábrica do arame galvanizado utilizado como catalisador 51
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na síntese 61
Tabela 5 – Combinações escolhidas 61
Tabela 6 – Comparação entre o valor calculado e experimental 63
Tabela 7 – Frequência em função do comprimento da cavidade 64
Tabela 8 – Determinação experimental da frequência do magnetron 65
Tabela 9 – Dados referentes ao Ar 69
Tabela 10 – Parâmetros utilizados no processo de síntese 73
Tabela 11 – Principais características dos picos analisados 77
Tabela 12 – Espectro IOS do arame galvanizado 80

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

A	área da aleta
AES	*Atomic Emission Spectroscopy* (Espectroscopia de emissão atômica)
Ag	Probabilidade de transição
ASTM	*American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Ensaios e Materiais)
BSI	*British Standards Institution* (Instituição Britânica de Padrões)
C_h	Vetor quiral
CNT	*Carbon nanotube* (Nanotubo de carbono)
CVD	*Chemical Vapor Deposition* (Deposição química a vapor)
DBD	*Dielectric-barrier discharge* (Descarga em barreira dielétrica)
DC	*Direct Current*
d_t,	Diâmetro do nanotubo
DWCNTs	*Double-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de carbono de camada dupla)
EEK	*Electron excitacion kinetics* (Cinética de excitação eletrônica)
eV	*Electron-volt*
FAO	*Food and Agriculture Organization of the United Nations* (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação)
I	Intensidade da distribuição espectral
ICP	*Inductive Coupled Plasma* (Plasma acoplado indutivamente)
I_D/I_G	Razão entre as intensidades da banda D e G
LC	Indutor- Capacitor
ℓ	Altura da aleta
LTE	*Local Thermodynamic Equilibrium* (Equilíbrio termodinâmico local)
m_e	Massa do elétron
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPT	*Microwave Plasma Torch* (Tocha de plasma de micro-ondas)
MWCNTs	*Multi-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de carbono de múltipla camada)
MWCVD	*Microwave plasma enhenced* CVD
R	Constante dos gases ideais
RBM	*Radial Breathing Mode* (Modo de respiração radial)
RF	Rádio Frequência
SWCNTs	*Single-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de carbono de única camada)
T_{exc}	Temperatura de Excitação
TG	*Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 7
1.1 Objetivos e Justificativa 8
1.2 Organização 9

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 10
2.1 Cavidade ressonante 10
2.1.1 Micro-ondas 13
2.1.2 Equações envolvidas no estudo do magnetron 14
2.2 Características do plasma gerado por micro-ondas 15
2.2.1 *Skin Depth* 19
2.3 Nanotubos de carbono 20
2.3.1 Mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono 21
2.3.2 Produção dos nanotubos de carbono 23
2.3.3 Descarga por arco 25
2.3.4 Ablação a Laser 26
2.3.5 Deposição Química de Vapor - CVD 28
2.3.6 MWCVD 30
2.4 Diâmetro dos CNTs 32
2.5 Caracterizações 35
2.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão e varredura 35
2.5.2 Espectroscopia Raman 36
2.5.3 Análise termogravimétrica 38

3 MATERIAIS E MÉTODOS 39
3.1 Cavidade ressonante 39
3.1.1 Sistema de refrigeração do magnetron 43
3.1.2 Esquema elétrico 44
3.1.3 Gás de trabalho e faiscador 46
3.1.4 Álcool isopropílico 46
3.1.5 Sistema de injeção do álcool isopropílico - vaporizador 47
3.1.6 Suporte para o conjunto tubo de quartzo e catalisador 49
3.1.7 Arame de ferro galvanizado - catalisador 50
3.2 Conjunto em funcionamento 51
3.2.1 Avaliação do conjunto em funcionamento 53
3.3 Característica do plasma formado 54
3.3.1 Espectrômetro óptico 54
3.3.2 Espectrometria de emissão óptica por centelha (S-OES) 55
3.4 Caracterizações dos nanomateriais 55
3.4.1 Espectroscopia Raman 56
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV 56
3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão – MET 57
3.4.4 Análise Termogravimétrica 59
3.5 Planejamento para obtenção de nanotubos de carbono 60

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 63
4.1 Dimensões da cavidade ressonante 63
4.2 Temperatura do tubo de quartzo e da cavidade 66
4.3 Temperatura de excitação do plasma 68
4.4 Conjunto Ar, álcool isopropílico e catalisador 70
4.5 Caracterizações dos nanotubos de carbono 72
4.5.1 Espectroscopia Raman – 1° fase 72
4.5.2 Imagens das amostras MEV – 1° fase 74
4.5.3 Caracterizações – 2° fase 76
4.5.4 Espectroscopia Raman – 2° fase 77
4.5.5 Imagens das amostras MEV – 2° fase 78
4.6 Caracterização do catalisador 80
4.7 Contaminação devido ao Látex 83
4.8 Determinação dos parâmetros finais – 3° fase 84
4.8.1 Determinação das dimensões do sistema de vaporização 88
4.8.2 Análise Termogravimétrica – TG 90
4.8.3 Esferas de carbono 91
4.8.4 Diamante Hexagonal 92

5 CONCLUSÕES 93

6 TRABALHOS FUTUROS 95

TRABALHOS PUBLICADOS 96

REFERÊNCIAS 97

Capítulo - 1

1 INTRODUÇÃO

O carbono está a caminho de se tornar o elemento da “Era do Nano” devido ao pequeno tamanho de átomos e o número de elétrons que eles podem compartilhar, que juntos levam à habilidade de formar múltiplas ligações resultando na existência de vários alótropos (GHASEMI, 2017).

Nas últimas décadas, o crescente número de publicações envolvendo a nanotecnologia, aponta para o admirável desenvolvimento técnico - cientifico, no qual, o universo cada vez menor, se torna real. Segundo as normas, os nanomateriais, são estruturas compreendidas entre 1 a 100 nanômetros, ou aquelas, em que pelo menos uma dimensão seja inferior a 100 nm (ASTM, 2018; BSI, 2018). A síntese de estruturas moleculares, com tais dimensões, como os fulerenos, sintetizados por Kroto e colaboradores, (KROTO, 1995), ou ainda, como apresentada por Sumio Iijima, em 1991, (IIJIMA, 1991) uma estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubo de carbono (CNT), justamente por apresentar uma estrutura tubular, com o diâmetro de alguns nanômetros e comprimento de alguns micrometros, chamaram a atenção da comunidade cientifica. Devido as suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, os nanotubos de carbono, tem sido o foco das atenções. A Figura 1, extraída dos dados coletados na página do Escritório Europeu de Patentes usando a palavras-chave: "nanotubo de carbono, ou nanotubos de carbono ou grafeno" registradas em todo o mundo entre 2000 e 2017, mostra um crescimento acentuado envolvendo o tema, como destaca Venkataraman (VENKATARAMAN, 2019). O desenvolvimento associado a nanotecnologia, e consequentemente às sínteses de nanomateriais, são amplamente aplicados nas mais variadas áreas do conhecimento, como: medicina, eletrônica, farmacologia, computação, física entre outras. No caso específico relacionado à síntese de nanotubos de carbono, há muitos métodos envolvidos, sendo os principais: descarga por arco, ablação por Laser, deposição química a vapor (CVD), apresentando propriedades como quantidade/qualidade, associadas a

cada processo (GROBERT, 2007; KUMAR, 2011); as características de cada um serão discutidas nas fundamentações teóricas deste trabalho, além de outras técnicas.

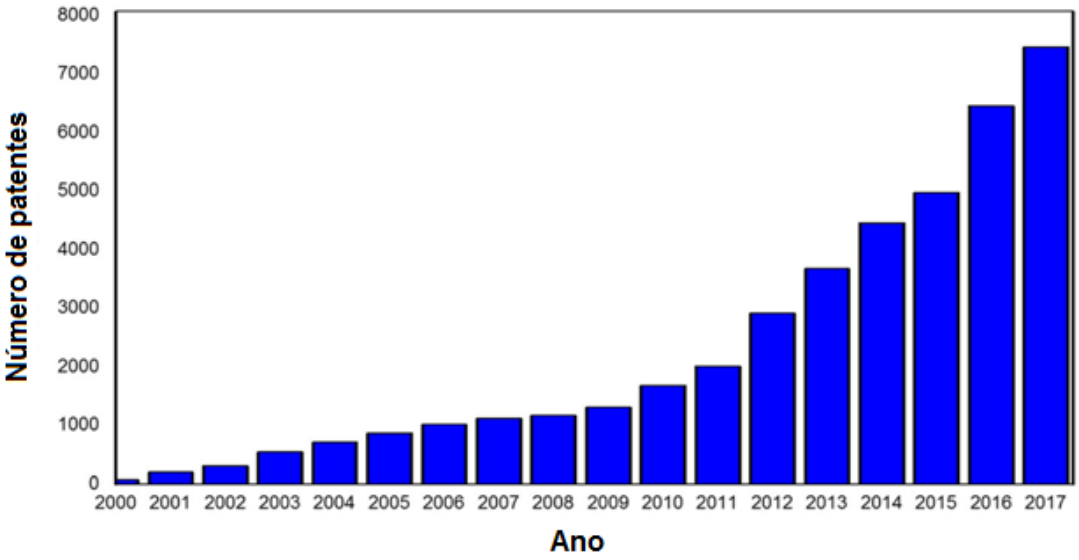


Figura 1 – Número de patentes, relacionadas com CNT e grafeno no mundo, de 2000 a 2017
Fonte: Venkataraman (2019).

1.1 Objetivos e Justificativa

O objetivo do trabalho consiste na síntese de nanotubos de carbono (CNTs) a partir de uma tocha de plasma, à pressão atmosférica, gerada por uma cavidade ressonante, sendo utilizadas as micro-ondas como fonte de energia.

A proposta, portanto, sugere um novo método de síntese de nanotubos de carbono, onde algumas etapas são completamente suprimidas, quando comparadas com outras técnicas, tornando a proposta bastante atraente.

Evidentemente, além da inovação tecnológica envolvida, a fonte de carbono empregada neste trabalho, na síntese dos nanotubos de carbono, é o álcool, reforçando a importância do projeto, uma vez que, o Brasil é o líder mundial na produção de cana-de-açúcar, matéria-prima empregada na produção do etanol, segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Figura 2, (FAO,2018).

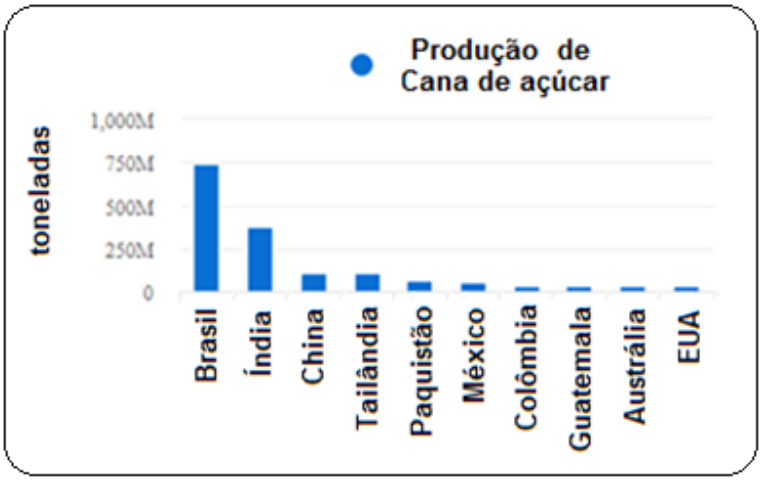


Figura 2 – Produção Mundial de cana-de-açúcar em 2018
Fonte: *FAO* (2019).

1.2 Organização

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos:

CAPÍTULO 1 - Introdução
CAPÍTULO 2 - Fundamentação Teórica
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões
CAPÍTULO 5 - Conclusões
CAPÍTULO 6 - Trabalhos Futuros

No capítulo 2 são destacados os principais conceitos que envolvem o estudo dos nanotubos de carbono, desde as formas de obtenção até sua caracterização; também neste capítulo, será dado ênfase ao plasma gerado e mantido por uma cavidade ressonante, por se tratar de uma técnica eficiente, empregada na síntese de nanotubos de carbono. No capítulo 3, são mostrados os detalhes da construção da cavidade ressonante, responsável pela manutenção do plasma gerado pelas micro-ondas e os processos envolvidos para obtenção dos CNTs.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos pela cavidade ressonante, assim como, os nanotubos de carbono sintetizados. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões, e finalmente no capítulo 6, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros, além da bibliografia utilizada neste trabalho.

Capítulo - 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada a revisão sobre cavidade ressonante, e as características de plasmas à pressão atmosférica, produzidos por micro-ondas. Além de todo aparato técnico relacionado com a cavidade ressonante para gerar e manter o plasma, esta revisão, também tem como propósito, apresentar os nanotubos de carbono, e os principais processos de sínteses e caracterizações.

2.1 Cavidade ressonante

Uma cavidade, é classificada como ressonante, quando possibilita a formação de ondas estacionárias em seu interior para determinados valores de frequência. A cavidade ressonante pode manter ondas eletromagnéticas de frequências definidas, com atenuação muito pequena, causada pela perda de energia por absorção. Isso significa que as cavidades servem como espaços de armazenamento para energia eletromagnética. Portanto, é importante que as paredes da cavidade sejam feitas com materiais refletores (ALONSO,1972). Há várias geometrias envolvidas, como cavidades esféricas ou retangulares, sendo a utilizada neste projeto, uma cavidade cilíndrica, pela facilidade de construção.

A cavidade cilíndrica excita o modo transversal elétrico dominante TE_{111}, na qual, ondas de superfície que transportam energia, alcançam níveis de 100 W/m^3sr (LITVAK, 2008).

O gerador utilizado é o magnetron, que converte a energia de entrada em plasma, uma vez que, a energia absorvida, é o resultado do equilíbrio entre a potência incidente e a potência refletida, sendo dependente das perdas da fonte na cavidade, da conexão da cavidade e da existência de outros harmônicos. O ponto fundamental no projeto e execução da cavidade ressonante são as dimensões envolvidas; como se trata de uma cavidade cilíndrica, deve ser considerado a medida do raio da base e a altura do cilindro (comprimento da cavidade), sendo a combinação precisa entre essas dimensões são determinantes para que as ondas eletromgnéticas entrem em ressonância no interior da cavidade. As dimensões para uma frequência de 2,45 GHz geradas pelo magnetron são baseadas nas seguintes relações (COMBES, 1996):

$$\omega = 2\pi f \tag{1}$$

e

$$\omega = c.\sqrt{\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 + \left(\frac{\rho'_{11}}{a}\right)^2} \tag{2}$$

Onde:

a é o raio da cavidade

d é o comprimento da cavidade

c é a velocidade da luz no vácuo

ρ'_{11} é o primeiro zero da derivada da função de Bessel

Ou pelo método gráfico, apresentado na Figura 3, conhecido como carta de modos (COMBES,1996), é possível determinar o modo de excitação, além do comprimento da cavidade, sendo conhecido o raio da base. Com o eixo da ordenada do gráfico $(2.a.f)^2$, para a frequência conhecida, 2,45 GHz, é encontrado um valor correspondente ao eixo das abscissas, e a partir desse valor e a relação fornecida pelo método, $(2a/d)^2$, determinar o comprimento da cavidade, ou o modo dominante, no caso TE_{111} como mencionado acima. A obtenção do comprimento da cavidade utilizando a relação (2) e através da carta de modos, correspondente a Figura 3, apresentam evidentemente valores muito próximos, o que não significa necessariamente que sejam esses valores utilizados na cavidade, uma vez que, o magnetron pode apresentar ligeiras variações em sua frequência provocando flutuações no dimensionamento da cavidade.

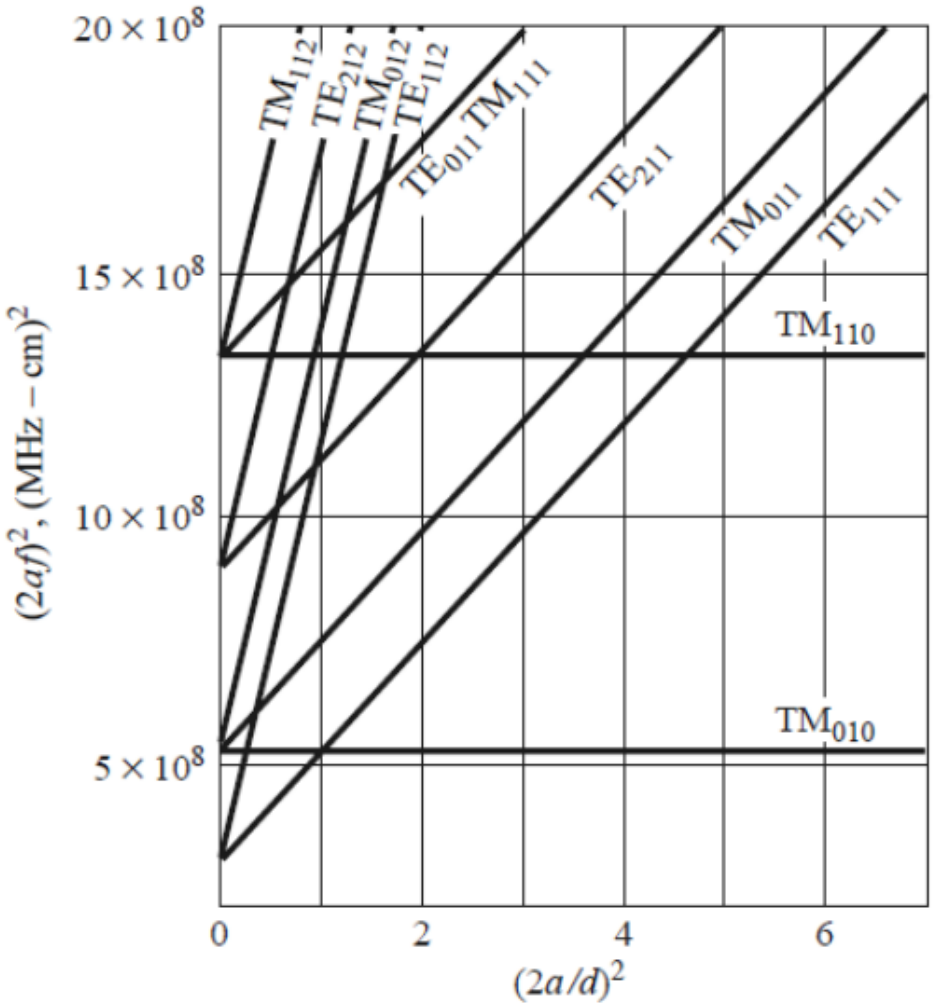


Figura 3 – Carta de modos usada no dimensionamento da cavidade
Fonte: Combes (1996).

Embora exista pouca diferença entre os resultados obtidos, foi determinante a utilização desses valores como ponto de partida, a fim de ajustar precisamente o volume interno da cavidade. É importante ressaltar ainda que, se as ondas eletromagnéticas não estiverem em perfeita ressonância com a cavidade, não é possível a geração de plasma. Tal divergência, cerca de algumas frações de milímetros, será discutida em detalhes, no capítulo 4 deste trabalho.

2.1.1 Micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes com frequências entre 300 MHz e 300 GHz, e consequentemente comprimentos de onda variando desde 1 m a 1 mm. São, portanto, ondas que estão entre as faixas de ondas de TV e do infravermelho, no espectro das ondas eletromagnéticas (DINIZ,1973; ROUSSY,1995; TIPLER, 2000). Desenvolvida a partir dos anos 1940 para uso em telecomunicações, a pesquisa com micro-ondas gerou importantes ramificações na cosmologia, na ciência dos materiais, na medicina, nas telecomunicações e até mesmo na culinária". (CARVALHO, 2005). Os principais requisitos para uma fonte de energia usada nas mais diversas aplicações são: eficiência, baixo custo, potência e confiabilidade. O dispositivo mais bem-sucedido é o magnetron. É um oscilador de potência. É usado porque as válvulas convencionais não são práticas nas frequências e níveis de potência exigidos para aplicações de micro-ondas (OSEPCHUK, 2002). O magnetron é o dispositivo responsável pela geração das micro-ondas e, neste trabalho, utilizado como fonte de energia para gerar o plasma no interior da cavidade ressonante. Como mencionado, estas micro-ondas podem ser aplicadas em vários setores que vão desde os fornos de micro-ondas domésticos até a geração de plasma industrial. O funcionamento de um magnetron é baseado no movimento dos elétrons sob influências de campos elétricos e magnéticos combinados. A frequência característica das micro-ondas, produzidas pelo magnetron é 2,45 GHz, e comprimento de onda de 12,24 cm (CONRADS, 2000).

O princípio de funcionamento do magnetron está fundamentado no resultado de circuitos ressonantes (OSEPCHUK, 2002). Um circuito ressonante é constituído pela associação em paralelo de uma bobina e um capacitor, ou seja, um circuito LC. A parede da cavidade ressonante, em conjunto com as aletas, Figura 4, agem como uma série de bobinas, e os espaços formados entre as aletas, como um conjunto capacitores (HALLIDAY,1984).

Figura 4 – Geometria interna do magnetron, detalhes das aletas, ânodo e cátodo
Fonte: Autor (2018).

2.1.2 Equações envolvidas no estudo do magnetron

Como o interior da válvula magnetron funciona como pequenas cavidades ressonantes, é possível determinar por meio de equações, (HALLIDAY, 1984) a sua frequência, uma vez que o circuito característico é do tipo LC (Indutor- Capacitor); considerando apenas uma unidade de espiras, e nas dimensões da cavidade, temos:

$$C = \frac{\varepsilon_0 . A}{d} \Rightarrow C = \frac{\varepsilon_0 . w . \ell}{d} \tag{3}$$

$$L = \mu_0 \left(\frac{1}{\ell}\right)^2 . A . \ell \tag{4}$$

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \Rightarrow f = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 A \frac{w}{d}}} \tag{5}$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética, ε_0 é a permissividade elétrica, e *A* é a área (Aleta), sendo a frequência dada em Hertz, a capacitância em Farad e o Indutor em Henry. Os valores w e d, Figura 5, extraídos da própria geometria da cavidade.

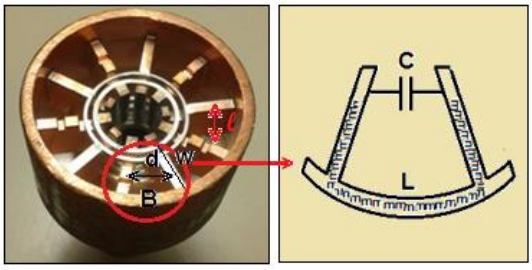


Figura 5 – Estrutura interna do magnetron formando um circuito LC; B (base), d (distância entre as aletas), w (comprimento da aleta), ℓ (altura da aleta)
Fonte: Autor (2018).

Embora a geométrica desse circuito, magnetron, seja projetada para produzir oscilações eletromagnéticas de 2,45 GHz, pequenas variações em suas dimensões internas resultam em alterações de sua frequência.

2.2 Características do plasma gerado por micro-ondas

Os plasmas podem ser classificados de acordo com o nível de energia, pressão, temperatura e densidade, em: plasmas quentes de altas temperaturas, como o existente no Sol (gás totalmente ionizado), plasmas frios térmicos (gás parcialmente ionizado com a temperatura dos elétrons igual à temperatura do gás) e plasmas frios não-térmicos ou plasmas fora do equilíbrio termodinâmico (gás parcialmente ionizado com a temperatura de elétrons muito maior que a temperatura do gás). Dentre essa vasta gama, deve ser destacado os plasmas frios térmicos e não térmicos, pois, são muito empregados em processos de dissociação de gases, devido ao envolvimento de baixas potências, e sua capacidade de facilitar reações químicas e físicas em gases com temperaturas relativamente baixas (LIU, 1999).

Este capítulo tem como finalidade, apresentar com maior ênfase a geração de plasma por micro-ondas, e a ausência de qualquer sistema de vácuo, por serem focos do trabalho. Em pressões elevadas ou em pressão atmosférica, o plasma está muito próximo do equilíbrio termodinâmico local (LTE), independentemente do método utilizado para sua produção (Arco, DC, ICP-RF, entre outros); ou mesmo, segundo Zhang e colaboradores (ZHANG,2010), em equilíbrio, o que garante um plasma denso de alta energia. A justificativa consiste no seguinte fato: possuírem alto grau de ionização, e os processos são dominados por colisões de elétrons. Devido a essas características,a temperatura dos elétrons é próxima da temperatura dos íons em equilíbrio térmico. Em virtude do equilíbrio, o plasma atinge alta temperatura, com elevada densidade eletrônica (SOLA,1995; GREEN,2001). Em contrapartida, em pressões intermediárias, a saída do equilíbrio termodinâmico local é considerável, e praticamente inexistente a baixa pressões.

Pelo fato de, plasmas em pressão atmosférica, estarem muito próximo do LTE, sugere as equações de Boltzmann para a população de estados excitados ou da equação de Saha para o equilíbrio de ionização-recombinação.

No equilíbrio, a intensidade de luz emitida pode ser expressa como função da temperatura de excitação $\boldsymbol{T_{exc}}$, deduzida a partir das equações do equilíbrio de Boltzmann, e da probabilidade de transição *A* como:

$$I_1 = \left(\frac{h\upsilon}{4\pi}\right) A_{21} g_2 \left(\frac{n_a}{U_2}\right) \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T_{exc}}\right) \tag{6}$$

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2U_i}{U_a}\right) \frac{(2\pi m k T_{ion})^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_{ion}}\right) \tag{7}$$

$$I_1 = \left(\frac{h\upsilon}{4\pi}\right) A_{21} \frac{g_2}{2U_i} \frac{h^3}{(2\pi m k)^{3/2}} n_e n_i T_{ion}^{-3/2} \exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_{ion}} - \frac{E_2}{k_B T_{exc}}\right) \tag{8}$$

Usando a relação de Saha (7) juntamente com a expressão (6), pode ser visto que o valor do ln (*I.λ/gA*) é uma função linear da energia de excitação.

$$ln(I\lambda/gA) \propto E_{exc} \tag{9}$$

Onde, ***I*** é a intensidade da distribuição espectral, **λ** o comprimento de onda (ultravioleta ao visível) e ***gA*** é a probabilidade de transição com unidade de s^{-1}. A partir da relação (9), é possível obter um gráfico, onde o eixo y é dado por *ln*(*Iλ/gA*), e o eixo x por $\boldsymbol{E_{exc}}$, e a partir da declividade determinar a corresponde temperatura de excitação, sendo igual a - 0,625/$\boldsymbol{T_{exc}}$, quando a energia for expressa em cm^{-1} (energia de níveis de transições vibracionais) e igual a - 5040/$\boldsymbol{T_{exc}}$, quando for expressa em eV (elétrons-volt) (BOUMANS, 1987). É importante reforçar, que o plasma gerado à pressão atmosférica, possui alto grau de ionização, e que os processos de excitação são dominados por colisões de elétrons, ou *electron excitation kinetics* (EEK) (SOLA,1995).

Portanto, a energia trocada entre elétrons e íons deverá ser muito menor do que a energia cinética dos elétrons, em vista disso, permite que plasmas térmicos alcancem temperaturas da ordem de 10^4 K e densidades eletrônicas entre 10^{21} a 10^{26} cm^{-3}. Os plasmas térmicos são destinados às aplicações tecnológicas como tratamento de superfície, síntese química, destruição de materiais tóxicos entre outras, que exigem elevada densidade e temperatura (LAOUILLEAU, 1990; KONG, 1992; MAROTTA,1994). Se comparado com outras técnicas de geração de plasma, como DC ou RF, os plasmas gerados por micro-ondas apresentam temperaturas de elétrons maiores. Esse fato pode ser justificado, uma vez que, a energia da radiação eletromagnética é transmitida para o gás, proporcionando colisões entre elétrons e as partículas pesadas; sendo a massa das partículas pesadas superior ao dos elétrons, esses sofrem colisões elásticas, desviando sua trajetória, enquanto as demais partículas permanecem praticamente estáticas. Como resultado, os elétrons apresentam temperaturas na faixa de 5 a 15eV, com densidades em torno de 7. 10^{16} elétrons/m^3 na frequência de 2,45 GHz. Outra característica importante, está relacionada com o amplo intervalo de pressão que pode operar, desde 10^{-6} Torr até a pressão atmosférica (JUSTINIANO, 2010). Em baixa pressão, a temperatura dos elétrons é superior à temperatura do gás, e a medida que a pressão é elevada, há uma aproximação entre elas, como mostra o gráfico da Figura 6, variação da temperatura em função da pressão, revela a influência da pressão correspondente ao trecho da descarga luminosa e a descarga em arco. Nesta situação, o plasma se aproxima do equilíbrio termodinâmico local, e o gradiente de propriedades no plasma, como: temperatura, fluxo e pressão, restringindo uma partícula que se move na descarga, faz com que o equilíbrio seja atingido (ROTH, 1995). A questão do equilíbrio termodinâmico é um parâmetro importante, pois a partir dele, pode ser empregado as equações de Boltzmann, como discutido acima, para determinar importantes parâmetros como a temperatura de excitação, e outras características do plasma. Resumidamente, como foi dito nos parágrafos acima, o plasma gerado por micro-ondas a pressão atmosférica está muito próximo, ou mesmo segundo alguns autores em LTE, sendo neste caso, a temperatura de excitação igual à temperatura dos elétrons e igual à temperatura do gás.

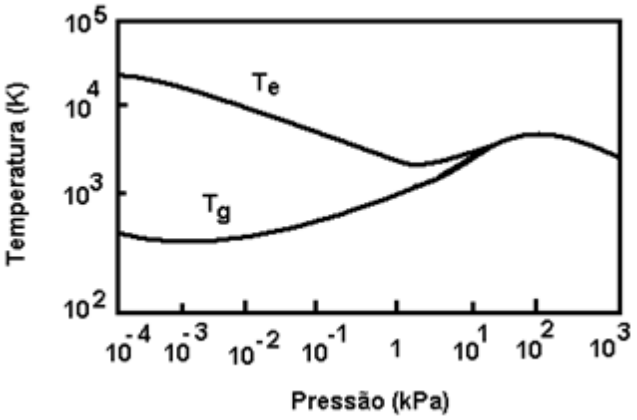


Figura 6 – Comportamento da temperatura dos elétrons Te e do gás Tg em função da pressão
Fonte: Roth (1995).

Plasmas à pressão atmosférica não utilizam sistemas de vácuo, embora produzam descargas luminosas. Devido à pressão elevada, o livre caminho médio dos elétrons é pequeno, o que acarreta também um número de colisões suficientemente grande para distribuir a energia entre as partículas.

Pode-se designar uma extensa gama de equipamentos, empregados na geração de plasmas térmicos, que incluem: descarga corona, descarga em barreira dielétrica (DBD), tocha de plasma DC, tocha indutiva, catodo oco, entre outros.

As fontes de potência utilizadas nestes equipamentos, vão desde corrente contínua, rádio frequência até as micro-ondas (NOZAKI, 2008).

A frequência de excitação proveniente de uma fonte de potência é outro fator extremamente importante, uma vez que, é ela que influencia a excitação dos elétrons e íons presentes no plasma. Portanto, o comportamento de elétrons e íons está sujeito à influência das ondas eletromagnéticas geradas por essas fontes.

De acordo com o exposto, as fontes de potência para produção de plasma, podem ser classificadas de acordo com o seu modo de excitação, ou seja, destacam-se basicamente quatro formas (NOZAKI, 2008):

- Descargas DC;
- Descargas de baixa frequência;
- Fonte de rádio frequência RF;
- Fonte de micro-ondas.

Segue, resumidamente, apenas as principais características de plasmas que são gerados por micro-ondas, como já discutido acima por ser o foco do trabalho, em: (CONRADS, 2000)

Limpo: é fácil criar um sistema no qual apenas, por exemplo, o quartzo é exposto ao plasma (*eletrodeless*); nenhuma parede de metal toca o plasma, não existem altos potenciais para causar pulverização;

Compacto: fontes pequenas podem ser facilmente acopladas; estas são convenientemente montadas ao lado de uma câmara para fornecer gases reativos para limpeza ou tratamento de plasma remoto;

Alta densidade: as ondas de alta frequência podem continuar a penetrar no plasma e aquecer os elétrons mesmo quando a densidade do plasma é muito alta. Uma frequência de excitação de 2,45 GHz permite que as densidades se aproximem de 10^{16} cm^{-3}. O plasma de alta densidade pode ser gerado em pressões desde 10 Pa até pressões atmosféricas.

2.2.1 *Skin Depth*

O tamanho da seção transversal do plasma, que pode ser conduzido eficientemente pelas ondas eletromagnéticas, será determinado através da profundidade de absorção ou *Skin Depth* (δ) do plasma; essa profundidade está relacionada com o amortecimento da propagação eletromagnética incidente que é absorvida durante a penetração no plasma.

Estudos mostram que a profundidade de absorção para um plasma gerado por micro-ondas à pressão atmosférica, deve ser da ordem do raio da coluna do plasma. Se for maior, grande parte da radiação será refletida. Se for menor, os perfis de emissividade mostram um achatamento ou esvaziamento perto do centro do plasma, como observado em plasmas indutivos (ICP), com profundidade inferior ao raio do plasma (GREEN, 2001).

No caso do plasma gerado por micro-ondas (MWPT), e sob certas condições, como: potência da fonte em torno de 1kW, e a pressão atmosférica, para que o resultado seja eficiente, a profundidade de absorção deve ser em torno de 0,5 cm para que haja máxima absorção da onda eletromagnética.

A potência do MPT pode ser impulsionada pela absorção da ordem do raio do tubo de quartzo que conduz o gás, descrita pela profundidade de absorção ou *Skin Depth* (δ), (GREEN, 2001), por:

$$\delta = \frac{c.\sqrt{2}}{\omega_{pe}}.\sqrt{\frac{\upsilon}{\omega}} \tag{10}$$

Onde c é a velocidade da luz, υ é a frequência de colisões em Hertz e ω é a frequência das micro-ondas em radianos por segundos, e ω_{pe} é a frequência de elétrons no plasma, em radianos por segundo, dado por:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e\, e^2}{m_e \varepsilon_0}} \tag{11}$$

a equação (10) é valida somente se ω_{pe} , $\upsilon \gg \omega$, que é verdadeiro para o MPT.

2.3 Nanotubos de carbono

Desde as primeiras observações feitas por Iijima em 1991, (IIJIMA,1991) os nanotubos de carbono despertaram considerável atenção da comunidade científica, como uma família de novos materiais. Os CNTs podem ser vistos como uma folha de grafite enrolada em forma de tubo, para produzir os chamados nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs), dupla (DWCNTs), ou ainda, de múltiplas camadas (MWCNTs), como ilustra a Figura 7 (CHEN,2018). Estes nanotubos são geralmente alongados com diâmetro de alguns nanômetros e comprimento de vários micrômetros, com as extremidades dos tubos normalmente cobertos por meia molécula de fulerenos - C_{60} (RAO,2001; ABE, 2014).

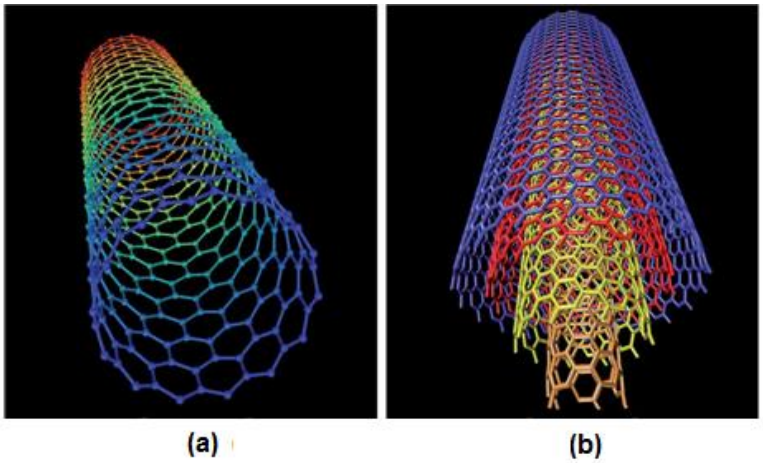


Figura 7 – Representação da estrutura molecular de um CNT, (a) SWCNT, (b) MWCNT
Fonte: Chen (2018).

2.3.1 Mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono

O mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono pode ser delineado da seguinte forma: o hidrocarboneto quando entra em contato com nanopartículas de metal (catalisador), decompõe em espécies de carbono e hidrogênio; o hidrogênio por sua vez é eliminado (na forma de gás) e o carbono se dissolve no metal. Após alcançar o limite de solubilidade no metal, o carbono dissolvido, precipita e cristaliza na forma de uma rede cilíndrica sem ligações pendentes, e consequentemente estável energeticamente. A decomposição do hidrocarboneto, sendo um processo exotérmico, libera calor para a zona exposta do metal, enquanto a cristalização do carbono, sendo um processo endotérmico, absorve calor desta região. Há dois casos gerais: *tip-growth* e *base-growth*. O primeiro acontece quando a interação entre substrato/catalisador é fraca, Figura 8, o hidrocarboneto se decompõe na superfície do metal, e o carbono se difunde; esse carbono dissolvido se precipita através do interior do metal, e simultaneamente ao processo de crescimento, incorpora e empurra toda a partícula metálica para fora do substrato, até a formação dos nanotubos de carbono. Enquanto a superfície superior do metal estiver livre para decomposição de novos hidrocarbonetos, existe um gradiente de concentração no metal permitindo a difusão do carbono, e o nanotubo continua crescendo; o processo é interrompido quando o metal é completamente coberto de carbono, resultando na interrupção da atividade do catalisador (KUMAR, 2010).

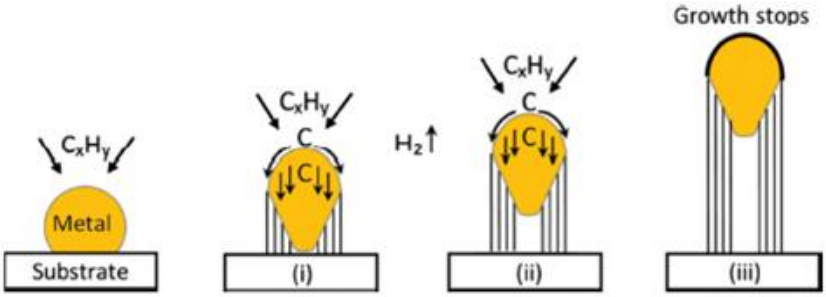


Figura 8 – Mecanismo de crescimento - *tip-growth*
Fonte: Kumar (2010).

O segundo mecanismo, *base-growth*, acontece quando a interação entre substrato/catalisador é forte, Figura 9, onde o processo é similar ao processo anterior, *tip-growth,* mas a precipitação de nanotubos de carbono não consegue empurrar a partícula de metal para cima, então a precipitação é obrigada a emergir do topo do metal. Neste caso, o processo de dissolução do carbono ocorre pela lateral do catalisador (KUMAR,2010).

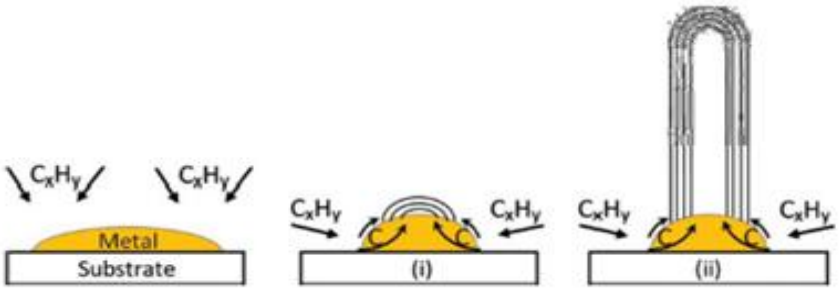


Figura 9 – Mecanismo de crescimento - *base-growth*
Fonte: Kumar (2010).

2.3.2 Produção dos nanotubos de carbono

Como descrito, os nanotubos são estruturas finitas de carbono, que apresentam uma morfologia tubular, ou mais precisamente um cilindro apresentando diâmetro da ordem de alguns nanômetros, e comprimento na casa de micrômetros, resultando, portanto, numa razão comprimento/diâmetro, elevados.

Em termos gerais, o princípio da síntese de nanotubos de carbono envolve um processo relativamente simples e rápido, embora as quantidades produzidas sejam muito pequenas e apresentam algum tipo de defeito.

De modo geral, todas as técnicas de produção conhecidas usam como matéria-prima uma fonte de carbono, um catalisador metálico e calor (GROBERT, 2007). Há vários métodos empregados na produção de nanotubos de carbono, com características que envolvem basicamente quantidade/qualidade.

A grafite é termodinamicamente estável até elevadas temperaturas, sob faixas normais de pressão (o diamante é apenas cineticamente estável). Sabe-se agora que isso não acontece quando há um número finito de átomos de carbono. Esse fato está relacionado com a alta densidade de átomos com ligações pendentes quando a dimensão é de poucos nanômetros, devido à instabilidade do grafite nessas dimensões. Uma alternativa, para essas estruturas, é o fechamento do carbono, com a finalidade de remover todas as ligações pendentes, resultando em sua redução de energia (AJAYAN,1999).

A formação do nanotubo depende de como a folha de grafite se enrola, o que resulta sua estrutura, bem como suas propriedades físicas; existe, portanto, várias possibilidades, originando estruturas com propriedades características, uma vez que, a maneira como a camada de grafite foi enrolada, influencia a posição das bandas de valência e condução dessas estruturas. Os parâmetros mais relevantes são: diâmetro e angulo quiral, também chamado de quiralidade ou helicidade. Defini-se o vetor quiral $\boldsymbol{C_h}$ como sendo uma combinação dos vetores de base (a_1 e a_2) da rede do grafeno, Figura 10. O vetor quiral conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal, sendo definido como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \tag{12}$$

onde n e m são números inteiros. A Figura 11, desenvolvida pelo *software visual molecular dynamics*-VMD, Universidade de Illinois, mostra as possibilidades de estruturas: *armchair (m=n)*, apresentando propriedades metálicas; estrutura *zigzag (m=0, ou n=0),* apresentando propriedades semicondutoras e estrutura quiral (m≠n) (RAO, 2001; ABE,2014).

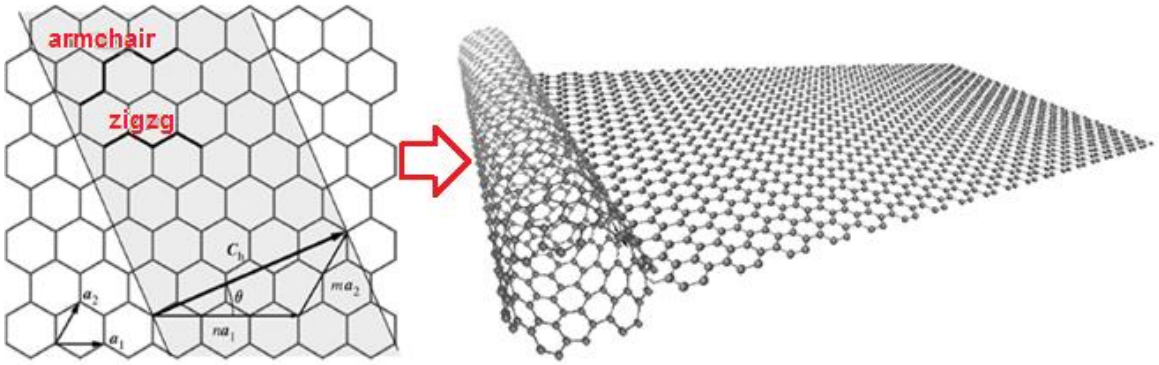


Figura 10 – Folha de grafite contendo o vetor quiral *Ch* e ângulo quiral
Fonte: Autor (2018).

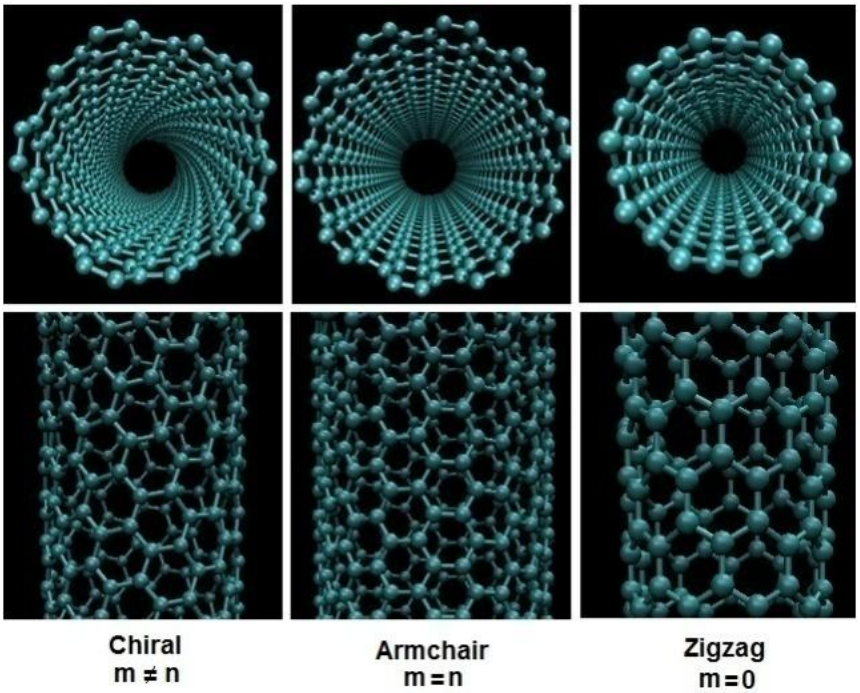


Figura 11 – Possibilidade de formação dos CNTs em função dos índices n e m
Fonte: Autor (2018).

2.3.3 Descarga por arco

A descarga por arco consiste no uso de dois eletrodos de grafite, Figura 12, (ARORA, 2014) sendo um ânodo e um cátodo, com diâmetros de 6 mm e 9 mm, (ANDO, 2004) através dos quais, uma elevada corrente ~100 A é aplicada em uma diferença de potencial de 18V, (EBBESEN,1992) atravesse esses eletrodos, em uma atmosfera inerte de He ou Ar, e pressão reduzida. Este método foi inicialmente usado por Iijima (IIJIMA,1991) na produção dos primeiros nanotubos. Após ligar a fonte de alimentação (AC ou DC), os eletrodos são trazidos em contato para gerar um arco e são mantidos a uma distância de 1–2 mm para atingir uma descarga constante. A corrente é mantida através dos eletrodos para obter um arco não-flutuante, sendo empregado um sistema para ajustar automaticamente a distância entre eles, uma vez que, flutuações no arco resulta em plasma instável e a qualidade do produto sintetizado é afetado; nessa região, a temperatura é elevada, cerca de 3000 a 4000 ^{0}C. A grafite (ânodo) é então sublimada e consumida, então depositada no cátodo ou nas paredes da câmara. O resultado da deposição, consiste em um material particulado, com as seguintes características: casca exterior desse depósito cinza e dura com um núcleo interno macio e preto que contém os nanotubos de carbono MWCNTs, além de partículas poliédricas, fuligem, e carbono amorfo. Os SWCNTs também podem ser obtidos, mas requerem catalisadores metálicos mistos, como Fe, Co, Ni e Y (<5%) que são inseridos no ânodo (THOSTENSON, 2001;PITKETHLY, 2003).

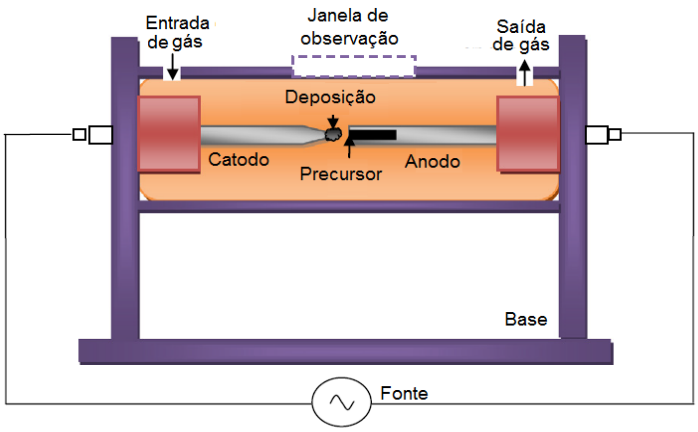


Figura 12 – Diagrama esquemático de uma configuração de descarga por arco
Fonte: Arora (2014).

Diante do exposto sobre o método de descarga por arco, os principais fatores físicos e químicos envolvidos, que influenciam o processo são: a concentração de vapor de carbono, a dispersão de vapor de carbono em gás inerte, a temperatura no reator, a composição do catalisador, a adição de promotores (para aumentar a atividade do catalisador), tensão e corrente aplicadas, a geometria do eletrodo, o método de resfriamento, etc. Esses fatores afetam a pureza e a morfologia dos nanotubos, assim como influenciam os mecanismos de crescimento, produzindo nanotubos SWCNTs, como MWCNTs (SZABÓ, 2010; KIM, 2012).

Embora o produto formado apresente boas características, ou seja, uma excelente qualidade estrutural, por apresentarem baixas quantidades de defeitos, infelizmente, pelo fato de a descarga por arco requerer grande quantidade de energia envolvida, além de apresentar limitações nos eletrodos, faz com que esse método, embora atraente, não seja comercialmente viável.

2.3.4 Ablação a Laser

Neste método, o laser geralmente pulsado, é utilizado para vaporizar um alvo de grafite contido no interior de um tubo de quartzo, à baixa pressão, dentro de um forno a 1200°C, na presença de um fluxo de gás inerte como hélio ou argônio. O fluxo de gás tem por finalidade arrastar espécies de carbono geradas em regiões de elevadas temperaturas, e depositar essas espécies em um coletor cônico de cobre resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo, Figura13,(GUO,1995;YAKOBSON,1997). Após o tubo de quartzo ser preenchido com gás inerte, o laser varre toda a superfície do alvo de grafite, com o propósito de manter a região lisa, a fim de obter uma vaporização uniforme; para tanto, é necessário o auxílio de lentes para produzir um *spot* gerado pelo laser de 3–6 mm.

Historicamente, este método foi o primeiro a gerar fulerenos na fase gasosa (KROTO,1995), e assemelha-se em alguns pontos ao método de descarga por arco.

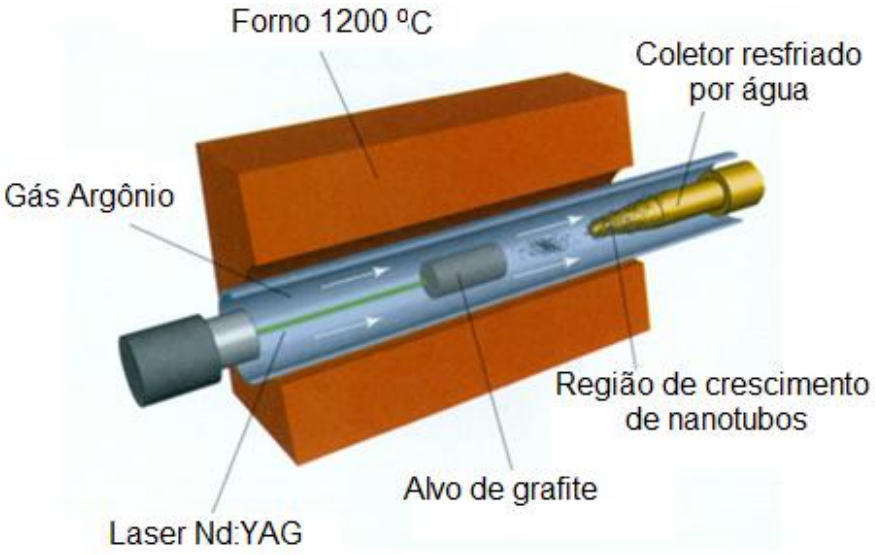


Figura 13 – Diagrama esquemático de uma configuração de ablação por LASER
Fonte: Yakobson (1997).

Este método produz tanto nanotubos de única camada SWCNT, a partir da utilização do alvo de grafite misturado com catalisadores metálicos como Fe, Co, Ni e Y, quanto estruturas com múltiplas camadas MWCNT, com a utilização de grafite puro. A variação dos parâmetros de reação que podem afetar a quantidade e a qualidade do material produzido pela ablação a laser depende de alguns parâmetros, como: temperatura e pressão do forno, potência e comprimento de onda do laser, tipo de catalisador metálico, o gás usado. Embora apresentem menos impurezas, ou ainda, 70 a 90% de pureza, se comparados com nanotubos sintetizados por descarga por arco, necessitam ainda de uma etapa de purificação, para eliminar a presença de impurezas, tais como: partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas (THESS, 1996; GROBERT, 2007; SZABÓ, 2010).

2.3.5 Deposição Química de Vapor - CVD

Além dos métodos citados na produção de CNT, como descarga por arco e ablação a laser, atualmente o método de deposição química de vapor (CVD), Figura 14 (JAURIS, 2011) é amplamente aceito na síntese de CNT por sua simplicidade e baixo custo. O sistema consiste basicamente de um forno com controle de temperatura, gases de alimentação e um sistema de exaustão de gases. Esse método foi originalmente usado nos anos 1960 e 1970 com sucesso na produção de fibras e nanofibras de carbono. Em 1996, o método CVD apresentou um grande potencial na produção em larga escala de CNTs. Entre as técnicas de síntese, o método CVD é especialmente atraente, porque podem ser facilmente redimensionados, e são ideais para o crescimento de nanotubos para aplicações avançadas nos campos da eletrônica e optoeletrônica, ou quando é necessário um controle rigoroso e personalizado da arquitetura dos depósitos. É um processo mais barato, quando comparado com os processos de descarga por arco e ablação a laser, e requer temperaturas de deposição relativamente mais baixas (KUMAR, 2011).

O processo envolve a passagem de hidrocarbonetos como: metano, acetileno e monóxido de carbono no interior de um forno, onde normalmente sua temperatura é da ordem de 600 a 1200°C, que contém um catalisador, geralmente os metais de transição como: Fe, Ni e Co. O catalisador é então colocado no reator para o processo de crescimento do material nanoestruturado de carbono, que leva geralmente de 15 a 60 min. Quando a decomposição do precursor (carbono) ocorre, os CNTs crescem na partícula catalisadora, e são coletadas das paredes do reator, após o resfriamento do sistema, à temperatura ambiente. A partícula do catalisador pode permanecer no fundo (“raiz”) ou na ponta do nanotubo de carbono sintetizado, dependendo do mecanismo de crescimento, com descrito em 2.3.1, *base-growth*, quando a interação entre substrato/catalisador é forte, ou o processo similar ao anterior, *tip-growth,* quando a interação entre substrato/catalisador é fraca.

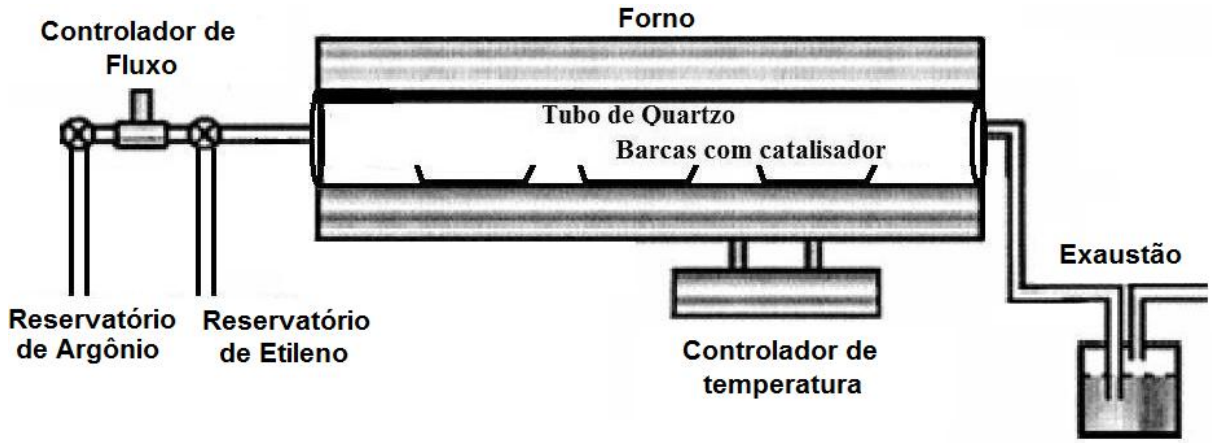
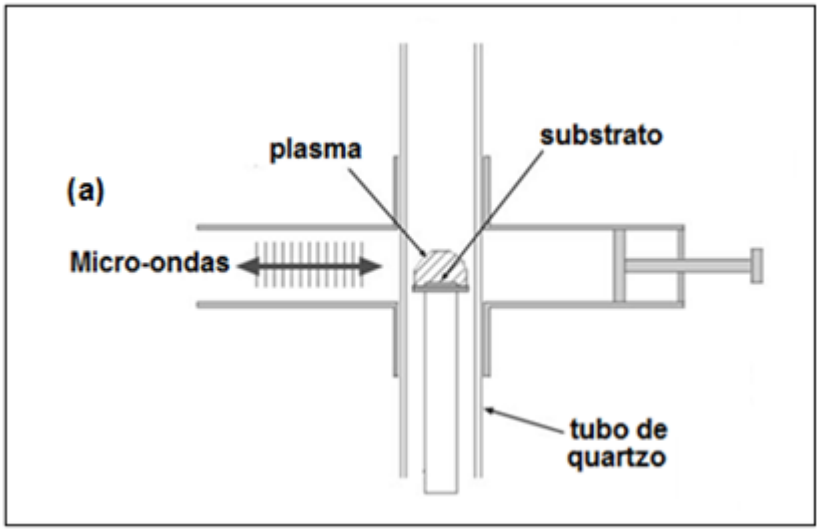


Figura 14 – Representação simplificada do equipamento CVD
Fonte: Jauris (2011).

O processo CVD dos nanotubos de carbono é essencialmente um processo realizado em duas etapas, que consiste em uma etapa preliminar, de preparação do catalisador, seguida pela síntese real dos nanotubos. As técnicas CVD tendem, em geral, produzir nanotubos com menos impurezas em relação às outras técnicas de síntese, e as partículas residuais do catalisador metálico são frequentemente encontradas na extremidade dos nanotubos, eliminando-as por substâncias químicas pós-síntese, conhecidos como processos de purificação. A escolha de um catalisador de metal apropriado, geralmente um metal de transição de primeira linha, como Ni, Fe ou Co, pode direcionar o processo para o crescimento preferencial, por exemplo, de nanotubos de parede única e não de paredes múltiplas, ou para controlar a formação de nanotubos individuais, ou agrupados. Além disso, as dimensões do catalisador são críticas: partículas grandes podem produzir MWCNTs, mas se o tamanho da partícula do metal ou liga metálica for muito grande, filamentos ou fibras de carbono podem ser obtidos em vez de nanotubos. Ademais, a natureza e o estado químico do catalisador podem induzir a formação de morfologias exóticas, como tubos em forma de bambu ou *nanohorns*. A ativação das moléculas ou dos fragmentos nanoestruturados é alcançada usando uma variedade de métodos que podem ser resumidos em: CVD térmico, ou gerados por filamentos quentes (HF) ou por descargas elétricas em diferentes frequências (DC, RF, MW), conhecidos como (PECVD).

2.3.6 MWCVD

Microwave plasma enhenced CVD, (MWCVD), usado também no crescimento de CNT, Figura 15a, é caracterizado por um tubo de quartzo inserido em um guia de onda. Este método proporciona deposições da ordem de 1 a 2 cm^2, uma vez que, nessa configuração, o tamanho do plasma fica restrito pela presença das paredes próximas ao guia de onda, e pelo próprio comprimento de onda das micro-ondas. Quando o tubo de quartzo utilizado no método MWCVD é substituído por um sino de sílica ou uma janela de sílica plana, Figura 15b e c, resultam em áreas de deposição um pouco maiores, em torno de 10 cm^2. Além disso, esse reator necessita de um sistema de vácuo, tornando o processo menos simplificado (TERRANOVA,2006). A maioria das técnicas mencionadas produzem apenas uma pequena fração de CNTs e também outras partículas, como grafite nano cristalino, carbono amorfo, fulerenos e diferentes metais (normalmente Fe, Co, Mo ou Ni) que foram introduzidos como catalisadores durante a síntese. A maioria desses métodos requer gases de suporte e vácuo (PRASEK,2011).



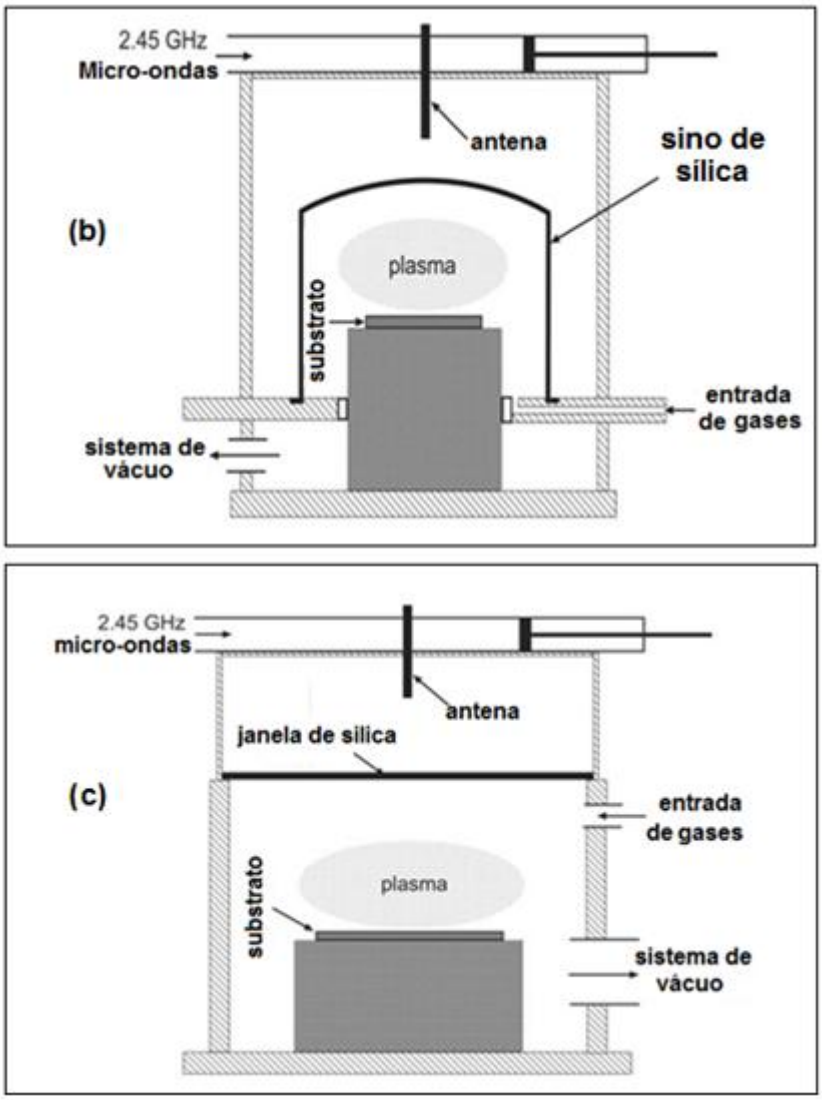


Figura 15 – Estrutura simplificada de um MWCVD, a) tubo de quartzo inserido em um guia de onda; b) sino de sílica; c) janela de sílica
Fonte: Terranova (2006).

O *microwave plasma enhenced* CVD, (MWCVD), é um método similar ao da cavidade ressonante, usado também no crescimento de CNT, como mencionado acima. A vantagem da utilização da cavidade ressonante, em relação a este método, reside no fato de as áreas de deposição superarem 15 cm^2, uma vez que, o plasma é formado ao longo de quase toda extensão do tubo de quartzo, no interior da cavidade. Portanto, sistemas que empregam a cavidade ressonante, podem levar vantagens com relação à simplicidade do equipamento, pela ausência de um sistema de vácuo, assim como, por sua configuração que leva a maiores áreas de deposição.

2.4 Diâmetro dos CNTs

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede única SWCNTs, por exemplo, dependem fortemente do seu diâmetro e quiralidade. Assim, a técnica usada para controlar o diâmetro é muito importante para a investigação de propriedades físicas, além de futuras aplicações. Infelizmente, até o momento, ninguém é capaz de produzir um único tipo de SWCNT. As amostras inteiras contém muitos SWCNTs com diâmetros variados (KATAURA, 2000). O mesmo se dá para os MWCNTs, ou segundo Lehman (LEHMAN, 2011), diante do melhor de nosso conhecimento, ninguém encontrou nem mesmo dois MWCNTs que são exatamente iguais. Um dos parâmetros importantes para melhorar o controle do diâmetro na formação de CNTs, é conhecer bem o papel do catalisador. No caso do método de ablação a laser, a temperatura do forno é o parâmetro de crescimento mais importante, que pode controlar as distribuições de rendimento e diâmetro. No entanto, no que diz respeito ao papel dos catalisadores, essas informações são muito escassas. (KATURA, 2000). Na descarga por arco, o diâmetro dos nanotubos é governado pela densidade dos vapores de carbono no plasma. A variação nos gradientes de temperatura afeta fortemente a distribuição do diâmetro dos CNTs produzidos e os nanotubos são formados em feixes devido à interação de van der Waals (ARORA, 2014). Já o diâmetro dos CNTs sintetizados por CVD, por exemplo, depende do tamanho do catalisador para garantir que eles sejam do mesmo tamanho que o CNT desejado (SHAH, 2016); ou mais precisamente o tipo, o tamanho e a quantidade de catalisadores usados afetam significativamente o diâmetro do CNT, como também a cristalinidade e a taxa de crescimento. Além disso, catalisadores bi-metálicos e tri-metálicos mostram uma enorme variedade para pré-crescimento diferencial de CNTs (SEE, 2007). Outros fatores devem ainda ser considerados, como efeitos interativos da temperatura de reação, fluxo de metano e pressão da câmara, considerados relevantes também, que influenciam o diâmetro dos CNTs. No caso dos MWCNTs, além do diâmetro, o número de paredes pode ser estimado, sem o auxílio do TEM, uma vez que, se trata de uma técnica demorada, pois os nanotubos deveriam ser inspecionadas individualmente via TEM (CHIODARELLI, 2012).

Como esperado, o número de paredes (NWalls) dos nanotubos de carbono, aumenta com o aumento do diâmetro de um CNT, confirmando a ideia de que a contagem das paredes está relacionada ao diâmetro externo do nanotubo. Uma tendência semelhante também foi observado por Schäffel (SCHÄFFEL, 2008). Analiticamente, o número de paredes (N) em MWCNT pode ser calculado por (CHIODARELLI, 2012):

$$\mathrm{N_{Walls}} = \frac{1}{0.68\ \mathrm{nm}}(\mathrm{d_{CNT}} - \mathrm{d_{Int}}) + 1 \qquad (13)$$

Onde: d_{CNT} é o diâmetro externo do nanotubo, e d_{INT} o diâmetro interno (valor estimado).

Para o desempenho elétrico, térmico e mecânico do MWCNT, é fundamental conhecer o número de paredes do CNT, pois cada parede pode se comportar como um fio em paralelo. Na síntese de CNTs, a partir da cavidade ressonante, como proposto nesta tese, o diâmetro do material formado, ou o número de paredes de um CNT, é bastante influenciado pelas quantidades de vapor, formado a partir de um vaporizador contendo álcool isopropílico utilizado como fonte de carbono. Uma substância será bastante volátil quanto maior for sua pressão de vapor, ou ainda, se as forças moleculares da substância for grande, menor a sua pressão de vapor. A pressão de vapor é uma propriedade de uma substância a uma determinada temperatura. O que pode-se destacar das propriedades coligativas, é que, quanto maior a temperatura, maior a pressão de vapor (CASTELLAN, 1972). Há uma equação conhecida como Clausius-Clapeyron, que relacione dois pontos, ou seja, pressão de vapor P_1 a uma certa temperatura T_1, com outro ponto P_2 e o respectivo T_2, como:

$$\int d\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \int T^{-2}\ dT \qquad (14)$$

Onde:

$\Delta_{vap} H$: calor de vaporização do líquido

R : constante dos gases ideais

A partir da equação 13 (CHANG, 2006) e do programa Mathcad 2001, é possível obter o gráfico da pressão de vapor da substância em função da temperatura, Figura 16, que compara as curvas do álcool isopropílico e da água; é fácil notar que a pressão de vapor é fortemente dependente da temperatura e da substância.

Como mencionado acima, a importância da pressão de vapor reside no fato de haver uma relação direta entre as quantidades de vapores lançadas no interior do tubo de quartzo, a formação do plasma, assim como as características dos nanotubos sintetizados.

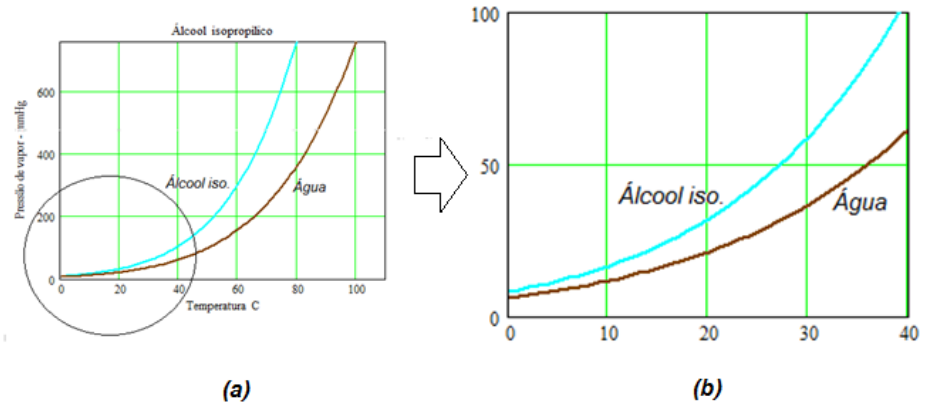


Figura 16 – (a) Comparação entre pressão de vapor - álcool e água em função da temperatura, (b) ampliação da Figura 16 (a).
Fonte: Autor (2019).

Ou em valores numéricos, é evidente a forte influência da temperatura, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Pressão de vapor do álcool isopropílico em função da temperatura

Temperatura (°C)	Pressão de vapor - Álcool iso. (mmHg)
0.0	8.9
5.0	12.1
10.0	17.0
15.0	23.8
20.0	32.4
25.0	44.0
30.0	59.1

Fonte: Autor (2019).

O comportamento da pressão de vapor, relacionado ao álcool isopropílico, tanto influencia a formação do plasma, quanto nas características dos nanotubos de carbono sintetizado. Além das vantagens da utilização da cavidade ressonante, como mencionado anteriormente, este trabalho apresenta uma inovação ao usar o álcool como fonte de carbono, uma vez que, apresenta baixo valor e de fácil obtenção.

O problema é, qual a quantidade ideal de vapor será entregue ao tubo de quartzo no interior da cavidade para que o processo de formação do material nanoestruturado de carbono ocorra e simultaneamente, numa condição ótima, formar plasma no interior do tubo de quartzo. Esses dados serão expostos e discutidos no capítulo 4.

2.5 Caracterizações

Alguns parâmetros importantes relacionados aos nanotubos de carbono devem ser considerados, como: quiralidade, diâmetro, número de paredes e defeitos estruturais. Há muitas técnicas envolvidas na caracterização do material nanoestruturado de carbono, embora, cada uma apresente características e informações diversas sobre as estruturas formadas. A microscopia eletrônica, por exemplo, é uma ferramenta bastante utilizada para avaliar essas estruturas. Foi através da microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) que Iijima (Iijima,1991) observou as primeiras nano estruturas de carbono formadas por descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite. Dentre essas técnicas, as mais utilizadas são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman e analise termogravimétrica (TG).

Portanto, a caracterização é uma fase indispensável no conhecimento de nanoestruturas, onde cada técnica apresenta suas particularidades sobre as informações das estruturas em estudo.

2.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão e varredura

Basicamente existem dois tipos de microscópios eletrônicos: microscópio eletrônico de transmissão, que observa através do objeto, e microscópio eletrônico de varredura, que mostra a superfície do objeto em estudo. O princípio de funcionamento de ambos são similares, sendo a principal característica, a geração de um fino feixe de elétrons, cujo funcionamento se baseia nas propriedades ondulatórias do elétron, na qual "varre" a amostra, ou que atravessa a mostra analisada (OKUNO,1982).

Através da microscopia eletrônica de transmissão, é possível obter informações sobre, quiralidade, diâmetro e número de tubos, em um feixe de SWCNT, e para uma amostra de MWCNT, o número de paredes, assim como o diâmetro interno e externo de cada tubo permitindo conhecer a distância média entre eles. Através do TEM, é possível ainda averiguar se os tubos formados são abertos ou fechados, assim como as estruturas formadas em suas pontas, que dependendo do processo de síntese resultar em pontas esféricas, cônicas ou poliédricas (THIÊN-NGA, 2002). No caso da microscopia eletrônica de varredura, é mais utilizada na obtenção da morfologia tanto para SWCNT como para MWCNT, usada também para verificar a produção, assim como na caracterização de estruturas alinhadas, podendo ser empregada também para obter o diâmetro médio dos feixes. Portanto, MEV e MET são técnicas importantes na obtenção de informações morfológicas e estruturais do CNTs.

2.5.2 Espectroscopia Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz na qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico, e no segundo, espalhamento inelástico, sendo a partir desse espalhamento obter informações importantes sobre a composição química do objeto com base nessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação monocromática (laser), de baixa potência, é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse, e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente (FARIA, 1996). A espectroscopia Raman é uma importante técnica na caracterização de materiais, sendo uma ferramenta poderosa e muito empregada no estudo do carbono; embora esse elemento apresente estruturas cristalinas e morfológicas com propriedades bem diferentes entre si, como: fulereno, nanotubos de carbono, diamante, carbono amorfo, o espectro Raman para os nanotubos de carbono, apresenta característica única, fornecendo elementos especialmente importantes, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, como: índices (n,m), diâmetro e *quiralidade* (SAITO, 2001).

É uma técnica bastante eficiente e rápida. O espectro Raman dos principais picos dos nanotubos de carbono, Tabela 2, apresenta o seguinte perfil:

Tabela 2 – Características das principais faixas de frequência do CNT

Faixas de frequências	Características
< 250 cm^{-1}	RBM - *Radial Breathing Mode*
≈1350 cm^{-1}	Banda D
1500 a 1600 cm^{-1}	Banda G
2450 a 2650 cm^{-1}	Modo G', ou 2D.
2775 a 2950 cm^{-1}	Combinação dos modos D e G

Fonte: Saito (2011).

O modo denominado como respiração radial (RBM) é o modo normal de vibração dos nanotubos ou modo de respiração radial, é característico do SWCNT, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do nanotubo, como fica evidenciado através da relação: $\omega_{RBM} = A/d_t + B$, onde ω_{RBM} é a frequência RBM (cm^{-1}), d_t, o diâmetro do nanotubo e *A* e *B* parâmetros experimentais. Embora essa relação seja válida, no entanto, apresenta limitações quanto ao diâmetro do nanotubo estudado, uma vez que, outras frequências relacionadas ao pico RBM, apresentem desvios dos valores de *A* e *B*, devido à interação de Van der Walls. É interessante observar que todos os átomos de carbono ao redor do nanotubo estão vibrando em fase na direção radial, como se o tubo estivesse respirando, sendo esta vibração única para nanotubos de carbono e serve para identificar sua presença em uma dada amostra. Ao adicionar paredes para formar o MWCNT, o sinal RBM dos tubos internos, com diâmetros pequenos (d_t < 2nm) pode ser observado experimentalmente. No entanto, a maioria das amostras MWCNT são compostas por tubos internos grandes demais para exibir recursos observáveis do sinal RBM (SAITO, 2011). A banda D, em carbonos sp^2, é uma característica que só é observada quando a simetria do cristal é quebrada por um defeito, alguma impureza, ou interação entre as camadas. A intensidade da banda D pode ser usada para caracterizar a desordem em grafeno e nanotubos de carbono (SAITO, 2011). A banda G, corresponde as vibrações planares dos átomos de carbono, ligações do tipo C-C. Além dos modos citados, há outros denominados de segunda ordem, 2450 e 2650 cm^{-1} associados ao primeiro *overtone* do modo D e geralmente chamado de modo G'; e um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1} (OLIVEIRA, 2009).

Através da espectroscopia Raman, é possível ainda obter a razão entre as intensidades I_D/I_G, que reflete o grau de desordem das estruturas produzidas, sendo que quanto menor a razão, mais cristalino é o material ou apresenta menos defeitos. Esse resultado se torna mais um importante parâmetro, tornando-se bastante utilizado para comparar, de forma rápida, diferentes amostras de nanotubos de carbono (SAITO, 2011).

2.5.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é uma ferramenta laboratorial bastante importante para a caracterização de materiais, usadas em diversas áreas, como: alimentícia, farmacêutica, petroquímica, entre outras. É uma técnica analítica usada para determinar a estabilidade térmica de um material e sua fração de componentes voláteis, por monitorar a mudança na massa que ocorre quando uma amostra é aquecida; a perda ou ganho de massa de uma substância é monitorada em função do tempo, ou da temperatura, à medida que a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada em uma atmosfera controlada (BUZAROVSKA, 2015). Aplicada em nanotubos de carbono, assa análise é uma ferramenta relativamente rápida para medir a pureza e, até certo ponto, a composição de uma amostra; pode ser usada também para determinar a porcentagem relativa de carbono amorfo, metais catalíticos e carbonos estruturados (SWCNT, MWCNT, grafite) sem exigir preparação especial da amostra. Os dados registrados da análise, após a decomposição completa de todo carbono, são: temperatura de oxidação de nanotubos (maior taxa de variação de massa em função da temperatura) e a massa residual (cinzas ou contaminantes de catalisadores metálicos). Uma vez que a decomposição do carbono amorfo ocorre entre 200°C a 400°C, as amostras de CNT são aquecidas a uma temperatura igual ou superior a 600°C, onde todos os constituintes contendo carbono são removidos, e a massa residual é composta por metais catalíticos e seus produtos de oxidação (MANSFIELD, 2013). No caso particular dos nanotubos de carbono, a mudança de massa em atmosfera de ar é tipicamente uma superposição da perda de massa devido à oxidação de carbono em dióxido de carbono gasoso (FREIMAN, 2008).

Capítulo - 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado com detalhes o projeto da cavidade ressonante, além dos principais elementos elétricos e periféricos envolvidos, uma vez que, a cavidade ressonante é um dos focos principais deste trabalho. É mostrado também, o espectrômetro, usado para determinação da temperatura de excitação do plasma, além de técnicas e equipamentos destinados para caracterizar os materiais nanoestruturados de carbono como: microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia Raman, e análise termogravimétrica.

3.1 Cavidade ressonante

Como discutido na revisão bibliográfica, o projeto e a execução da cavidade deve levar em conta um rigoroso cuidado nas dimensões envolvidas, uma vez que, são determinantes no confinamento das ondas eletromagnéticas. A Figura 17, mostra o projeto em 3D da cavidade incluindo o magnetron; já a Figura 18 o projeto da cavidade. É importante reforçar ainda, que as tampas laterais são móveis, a fim de ajustar a exata dimensão interna da cavidade, para que haja o perfeito acoplamento entre as ondas eletromagnéticas no interior da cavidade, resultando em máxima ressonância. O projeto traz também o detalhe da base da cavidade, além de abas laterais, desenvolvida em *Nylon*, responsável pelo deslizamento das tampas e ainda evitar ou minimizar possíveis vibrações. Todo cilindro da cavidade, incluindo as tampas laterais, Figuras 19 e 20, são feitos em aço, com espessura do cilindro de 5 mm, e as tampas com espessura de 30 mm; essa espessura se justifica para minimizar possíveis vibrações e/ou deslizamentos da tampa.

No centro da cavidade, há um furo com 20 mm de diâmetro, onde é posicionado o magnetron, de forma que sua antena com 25 mm de comprimento, não ultrapasse o interior do cilindro.

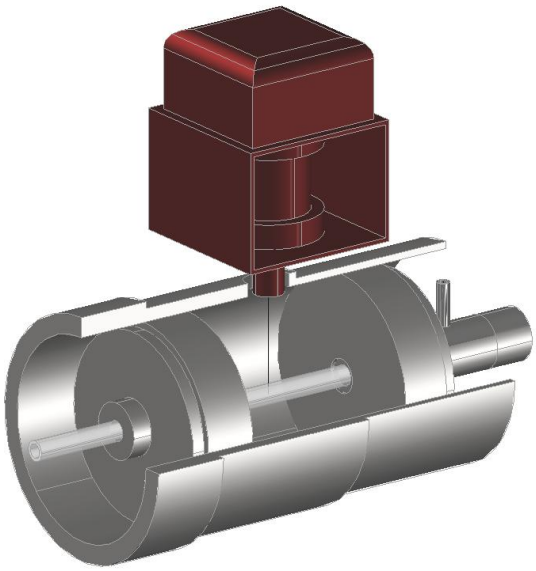


Figura 17 – Vista 3D da cavidade ressonante
Fonte: Autor (2018).

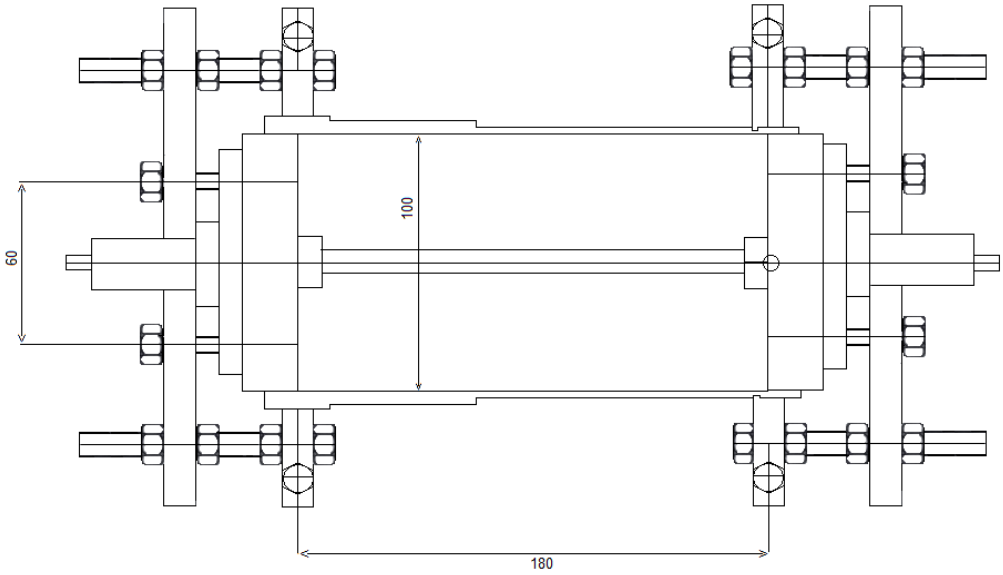


Figura 18 – Projeto da cavidade ressonante
Fonte: Autor (2018).

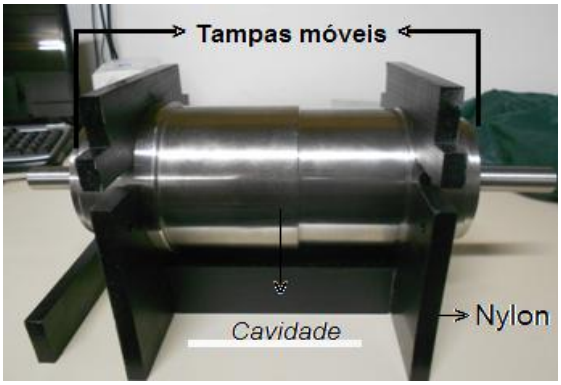


Figura 19 – Cavidade ressonante
Fonte: Autor (2018).

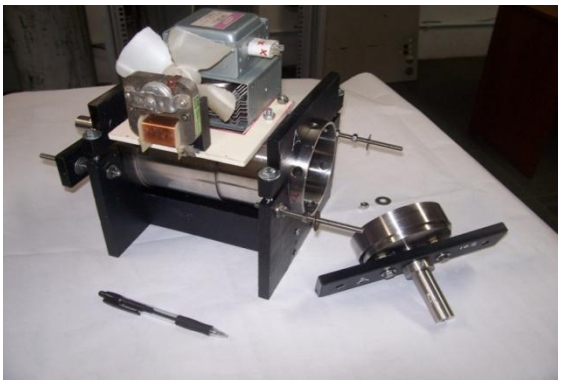


Figura 20 – Cavidade ressonante e demais componentes
Fonte: Autor (2018).

O magnetron, Figuras 21a e b, o mesmo utilizado em fornos de micro-ondas domésticos, é utilizado como fonte de energia para gerar o plasma. Um ponto importante, que deve ser destacado, é a união entre o magnetron e o cilindro que constitui a cavidade, Figura 21b, de forma que não haja nenhum espaço entre as duas peças, a fim de manter o contato elétrico necessário para não danificar o magnetron, e ainda, evitar possíveis vazamentos das micro-ondas.

.

Figura 21 – a) Magnetron, b) Detalhe da junção entre magnetron e cavidade
Fonte: Autor (2018).

O furo central das tampas laterais, com 12,3 mm de diâmetro, Figura 22a, propicia a utilização de diversas combinações de tubos de quartzo, uma vez que, os suportes, elo entre a tampa e o tubo de quartzo, Figura 22 b, são responsáveis pelo seu perfeito ajuste; seu diâmetro externo é muito próxima ao diâmetro do furo da tampa lateral, e o interno proporcional ao diâmetro do tubo de quartzo utilizado. Esses diferentes diâmetros possibilitam o trabalho com diferentes volumes internos. Tais suportes são confeccionados com o mesmo material da cavidade, aço. Mais uma vez, esse ajuste preciso, se justifica para que não haja vazamentos, e que as ondas eletromagnéticas realmente entrem em ressonância. É importante destacar ainda, que qualquer folga, ou mesmo um parafuso no interior da cavidade, por menor que seja, comprometeria de forma definitiva o processo. Portanto, a cavidade é basicamente constituída de uma única peça, e tampas laterais espessas, como descrito acima, com o objetivo de: além de evitar vibrações, manter o paralelismo entre elas.

Figura 22 – a) Tampa lateral, tubo de quartzo e suporte para o tubo de quartzo; b) conexão entre as peças da Figura 22 (a)
Fonte: Autor (2018).

A Figura 23, mostra o detalhe de três suportes usados, com diâmetro interno apropriado para cada tubo de quartzo. Os suportes foram confeccionados levando em conta a existência de tubos de quartzos comerciais com os seguintes diâmetros externos: 6 mm, 9 mm e 10 mm.

Figura 23 – Suporte para os diferentes tubos de quartzo
Fonte: Autor (2018).

3.1.1 Sistema de refrigeração do magnetron

O sistema de refrigeração é bastante simples, formado por dois pequenos ventiladores, os mesmos das estruturas dos fornos de micro-ondas convencionais, Figura 24. Os ventiladores são posicionados diretamente no magnetron, frontal e lateralmente.

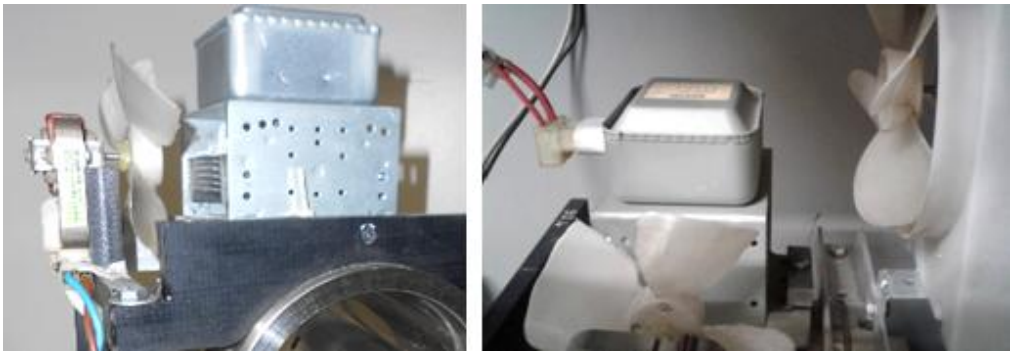


Figura 24 – Ventiladores usados na refrigeração do magnetron
Fonte: Autor (2018).

3.1.2 Esquema elétrico

O esquema elétrico, responsável pela energia fornecida ao magnetron, é o mesmo usado nos fornos de micro-ondas domésticos, com exceção do painel de controle que foi descartado. A Figura 25, mostra os componentes envolvidos, ou ainda, um transformador com a função de alimentar o magnetron, com dois secundários: 3 V para acender o filamento, e outro fornece 2000 V, que serão dobrados para 4000V e aplicados entre o anodo e catodo do magnetron, um diodo 2CL4512 de alta tensão, e um capacitor de 0.90 µF.

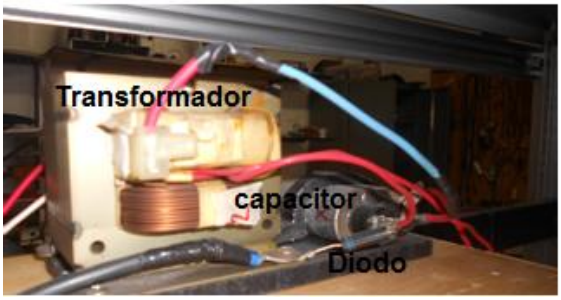


Figura 25 – Componentes usados pela energia fornecida ao magnetron: transformador, capacitor e diodo
Fonte: Autor (2018).

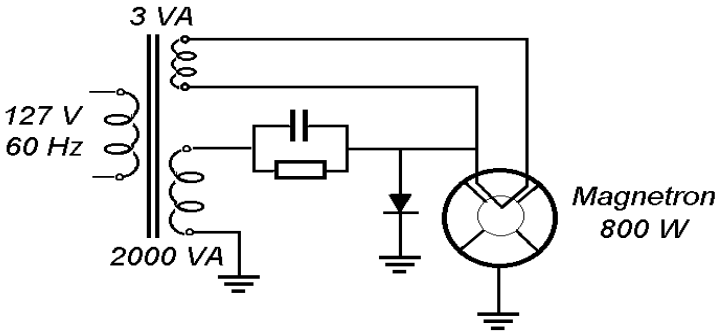


Figura 26 – Esquema elétrico
Fonte: Autor (2018).

O esquema elétrico, Figura 26, se mostrou bastante resistente ao longo de muitos testes realizados, não sofrendo nenhuma avaria. Já o magnetron, apresentou inúmeros problemas relacionados com a queima de seus componentes, devido ao mal contato entre o corpo da cavidade e o magnetron, como descrito acima.

Outro problema relacionado com a queima do magnetron é a distância entre a antena e o interior da cavidade, Figura 27, onde o seu posicionamento, deve ser de tal forma, que a ponta da antena deva permanecer rente a superfície interna da cavidade.

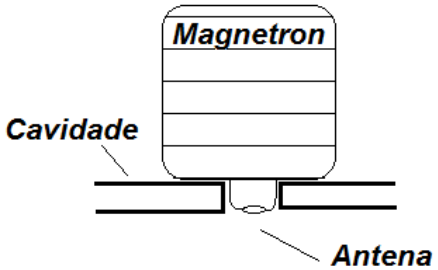


Figura 27 – Posicionamento da antena na cavidade
Fonte: Autor (2018).

As Figuras 28a e b, mostram os problemas relacionados com a distância entre a antena do magnetron e a cavidade, ou a inutilização completa do magnetron. Há, portanto, uma distância ótima, para que a mesma não se danifique, e para que haja formação de plasma. Esse problema foi resolvido com a colocação de um elo entre a cavidade cilíndrica, previamente preparada e o magnetron, onde foi possível além de fixar devidamente o magnetron, como também regular sua altura.

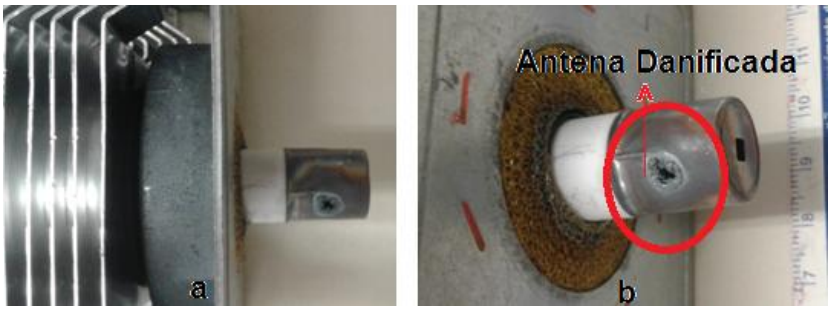


Figura 28 – Antena danificada, posicionamento incorreto no interior da cavidade
Fonte: Autor (2018).

Na Figura 29, o círculo em vermelho mostra o detalhe entre magnetron e a cavidade. Como a espessura da cavidade é de 5 mm, foi possível, deixar sua superfície plana, para posteriormente fixar uma barra metálica entre o magnetron e a cavidade, como descrito, para fixar e manter a distância segura da antena.

Figura 29 – Suporte entre magnetron e o cilindro
Fonte: Autor (2018).

3.1.3 Gás de trabalho e faiscador

O gás utilizado para gerar o plasma é o argônio, com fluxo entre 0,2 L/min e 1,0 L/min; esses limites proporcionam um fluxo ótimo para manter o plasma, sendo este controlado por rotâmetros. Para iniciar a descarga é necessário um faiscador, o mesmo utilizado em fornos industriais e domésticos,Figura 30(a), com potência de 25 W, posicionado na saída do tubo de quartzo, como destacado na Figura 30(b). A presença do faiscador é indispensável no acionamento inicial do sistema; já com as tampas da cavidade perfeitamente ajustadas, não é mais necessário sua utilização.

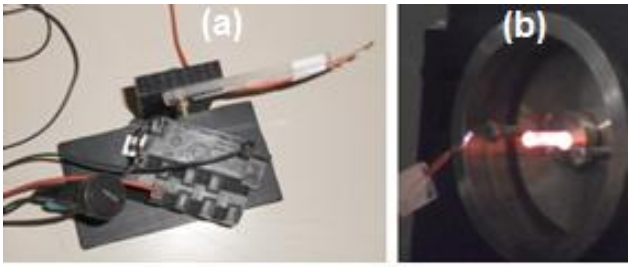


Figura 30 – a) Faiscador comercial; b) Posicionamento do faiscador para iniciar o plasma
Fonte: Autor (2018).

3.1.4 Álcool isopropílico

Como descrito, foi utilizado álcool isopropílico 99,8% comercial, destinado na limpeza de componentes eletrônicos. A Figura 31, mostra os detalhes técnicos do fabricante. A utilização do álcool comercial se justifica, uma vez que, por apresentar maior quantidade de água, se comparado ao álcool isopropílico P.A, resulta em maior qualidade dos materiais formados, uma vez que, a presença de água ajuda no processo de purificação do material sintetizado; esse fato é justificado na análise feita na seção 4.8, determinação dos parâmetros finais.

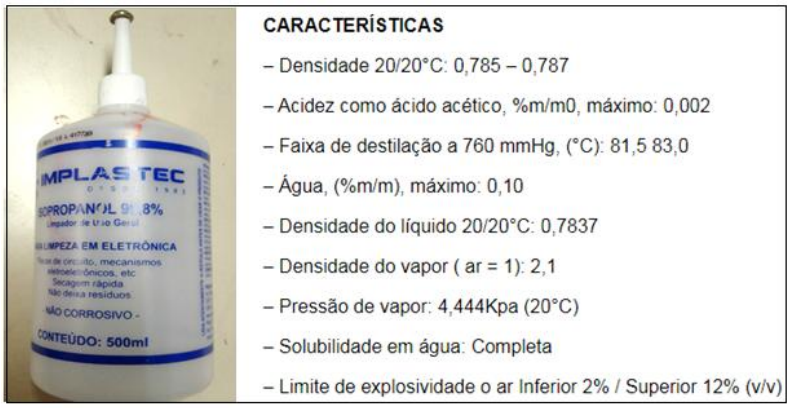


Figura 31 – Dados técnicos do álcool isopropílico
Fonte: Implastec (2018).

3.1.5 Sistema de injeção do álcool isopropílico - vaporizador

Como descrito, o álcool, usado neste trabalho, é a fonte de carbono usado na formação dos CNTs. Uma das dificuldades enfrentadas é como e quanto de álcool será entregue ao tubo de quartzo no interior da cavidade (transportado pelo argônio), para que os processos da síntese do material nanoestruturado de carbono ocorra, sem prejudicar a obtenção de plasma (fundamental para as reações de dissociação), numa condição ótima, manter o plasma e simultaneamente sintetizar os nanotubos de carbono. Para atender o quanto de álcool deverá ser entregue, foi desenvolvido um sistema de injeção de álcool isopropílico, responsável por lançar vapores dessa substância no interior do tubo de quartzo, conforme diagrama da Figura 32. O conjunto é composto por um tubo de ensaio, que serve como reservatório para a substância utilizada, no caso o álcool isopropílico, e dois pequenos canos de vidros, sendo um projetado diretamente para o interior do tubo de quartzo, e o outro, que recebe o argônio, responsável pela formação de bolhas no reservatório e o arraste do vapor da substância. A confecção do vaporizador foi realizada no Laboratório Didático do Instituto de Física da USP, Figura 33.

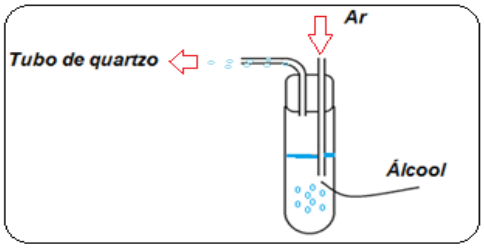


Figura 32 – Esquema usado para injetar vapor no interior do tubo de quartzo
Fonte: Autor (2018)

Figura 33 – Foto do vaporizador
Fonte: Autor (2018).

O vaporizador deve ter sua temperatura controlada, justamente para controlar a quantidade de vapor que será entregue ao tubo de quartzo, uma vez que, a substância em questão, o álcool isopropílico, apresenta grandes variações da pressão de vapor, para pequenas variações de temperatura; para tanto, é utilizado um calorímetro e um termômetro digital para o controle da temperatura do álcool. A Figura 34, mostra os detalhes.

Figura 34 – Vaporizador,calorímetro e multímetro usado com medidor de temperatura
Fonte: Autor (2018).

A curva característica da pressão de vapor do álcool isopropílico em função da temperatura está representada na Figura 35, e em maiores detalhes na fundamentação teórica, onde é possível observar que, para pequenas variações de temperatura, há uma forte influência da pressão de vapor.

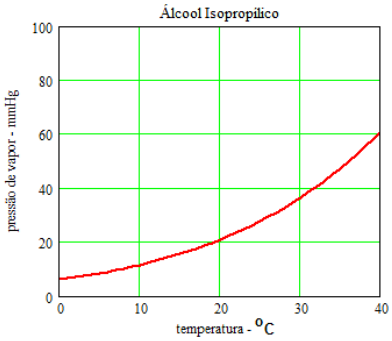


Figura 35 – Pressão de vapor do álcool isopropílico em função da temperatura
Fonte: Autor (2018).

A temperatura do calorímetro é mantida estável e controlada a partir da mistura água e gelo, ou simplesmente apenas com água a uma dada temperatura. A pressão de vapor vai apresentar resultados bastante interessantes com relação ao diâmetro do nanotubo sintetizado e a temperatura do calorímetro; dados que estão disponibilizados no capítulo 4 deste trabalho. Além das características dos CNTs dependerem da quantidade de vapor, outro ponto fundamental é a formação do plasma, pois a presença de vapores de álcool no interior da cavidade pode impedir sua obtenção. Como discutido nos parágrafos anteriores, as quantidades de vapores, entregue ao sistema, é controlada por um calorímetro, que faz papel de uma “torneira” que regula a entrada de vapor; o problema agora é como introduzir esses vapores e, ao mesmo tempo segurar o metal (catalisador). A resposta encontrada consiste na fabricação de um suporte, que serve para sustentar tanto o catalisador, como o tubo de quartzo e permitir ao mesmo tempo, à entrada da mistura argônio e vapor de álcool no interior do tubo de quartzo; é importante frisar ainda que, o fluxo da mistura argônio e vapor de álcool deverá ser o mais próximo possível ao laminar, para manter o plasma, assim como dissociar o álcool, necessário para formação dos CNTs.

3.1.6 Suporte para o conjunto tubo de quartzo e catalisador

Além da confecção do reservatório da substância, foi necessário também, o projeto e construção de um sistema responsável pela sustentação do tubo de quartzo juntamente com o catalisador que permita ainda a passagem de vapor rumo ao interior do tubo de quartzo. A Figura 36 mostra o esquema.

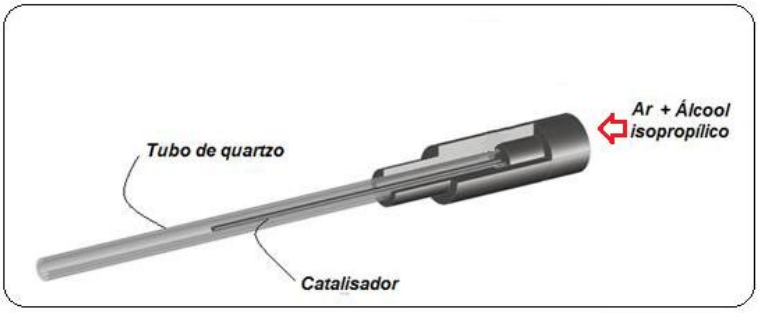


Figura 36 – Suporte do catalisador e do tubo de quartzo
Fonte: Autor (2018).

O suporte também foi produzido em aço. A Figura 37 mostra o suporte, o catalisador e o tubo de quartzo, e Figura 38 o detalhe do sistema acoplado na cavidade.

Figura 37 – Detalhe do suporte, tubo de quartzo e catalisador
Fonte: Autor (2018).

Inicialmente, foi utilizado um suporte similar ao da Figura 37, produzido em PVC. Embora seja mais simples e de baixo custo, o PVC após algumas deposições, acabou gerando impurezas nas nanoestruturas formadas, inviabilizando o processo. No capítulo 4, é mostrado o espectro Raman do material contaminado por PVC.

Figura 38 – Detalhe do conjunto acoplado na cavidade
Fonte: Autor (2018).

3.1.7 Arame de ferro galvanizado - catalisador

A Figura 39, mostra o material utilizado como catalisador. Trata-se de um arame de ferro galvanizado, utilizado como braçadeira e vendida em lojas de decoração e construção. As dimensões envolvidas, na síntese das nanoestruturas de carbono, possui comprimento de 180 mm e diâmetro 2 mm.

Figura 39 – Arame galvanizado usado como catalisador
Fonte: Catalogo da westaflex tubos flexíveis LTDA (2018).

A Tabela 3 traz as especificações técnicas do arame galvanizado, embora mais detalhes estão discutidos nos resultados, onde é feita uma caracterização mais apurada, a fim de caracterizar esse importante material (catalisador).

Tabela 3 – Dados de fábrica do arame galvanizado utilizado como catalisador

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	
Funcionalidade (adapta-se aos seguintes tubos da linha WdB)	Ø 38,5 ao Ø 150 mm Tubos: Compact, Flex, Form, Flextic, Polywest e Ventilwest Ø 155 ao Ø 400 mm Tubos: Compact, Form, Polywest e Ventilwest
Inflamabilidade	Incombustível
Material	Arame zincado
Reciclável	Sim
Resistência a Corrosão	Sim
Temperatura Mínima / Máxima	- 20ºC / + 200ºC

Fonte: Catalogo da westaflex tubos flexíveis LTDA (2018).

3.2 Conjunto em funcionamento

Os testes para a obtenção de plasma à pressão atmosférica foram realizados em duas etapas, sendo a primeira sem a presença de qualquer substância, Figura 40, e posteriormente com álcool isopropílico, Figura 41. No primeiro caso, na fase inicial, foram realizados centenas de testes sem obter, inicialmente, nenhum êxito. A questão central estava, não apenas no dimensionamento da cavidade, mas no seu ajuste preciso. Embora, a dimensão interna da cavidade tenha sido determinada levando em conta os cálculos, segundo o desenvolvimento teórico discutido no capítulo 2 deste trabalho, o simples fato de saber a distância entre as tampas laterais da cavidade, não é condição necessária para alcançar a ressonância, que resultaria na obtenção de plasma; para tal, é necessário manter o equipamento ligado durante os testes, e mover somente as tampas de forma lenta e gradual, a fim de encontrar a distância exata entre elas, uma vez que, o raio da cavidade é fixo, até a obtenção de plasma; é evidente que, a medida da distância entre as tampas já havia sido determinada, restava, portanto, um ajuste minucioso, entre o resultado encontrado até a obtenção de plasma; uma simples questão de ajuste.

Então, o procedimento adotado, até por uma questão desafiadora, foi na base do método empírico, ou de forma mais objetiva, da tentativa e erro, pois, uma variação de décimos de milímetros faz com que o plasma seja obtido ou não. É importante lembrar que os testes foram realizados com o equipamento energizado, dificultando os ajustes, uma vez que, o cilindro da cavidade (aço) está aterrado com o sistema de alta tensão, 4000V, responsável pela alimentação do magnetron. Com a cavidade ressonante já em funcionamento, e com a presença de plasma, se faz necessário a sequência de testes, com a presença de álcool, ou seja, segunda etapa de testes. Como descrito, o sistema de dosagem consta de um equipamento desenvolvido para lançar quantidades controladas de vapor no interior do tubo de quartzo, como descrito em 3.1.5. A presença do vapor de álcool no interior do tubo de quartzo, faz com que o plasma mude de cor, assumindo uma coloração azul-turquesa, conforme Figura 41.

Figura 40 – Formação do plasma no interior do tubo de quartzo
Fonte: Autor (2018).

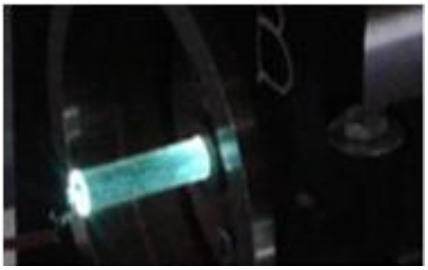


Figura 41 – Formação do plasma com a presença de álcool isopropílico
Fonte: Autor (2018).

O processo de síntese do material nanoestruturado de carbono começa imediatamente após o acionamento do magnetron e a introdução de vapores no interior da cavidade, onde após a finalização do processo, o material particulado é extraído diretamente do catalisador e das paredes do tubo de quartzo.

É importante destacar ainda que se trata de um processo baste simples e rápido, uma vez que, não envolve guias de ondas ou mesmo qualquer sistema de vácuo envolvido, se comparado com outros métodos existentes, como descrito na fundamentação teórica. Outro ponto relacionado com a simplicidade, consiste no fato de a barra metálica (catalisador) e o tubo de quartzo estar apenas encaixado no suporte, como mencionado em 3.1.6, e o mesmo se encontrar apenas apoiado na tampa de aço da cavidade, o que facilita a extração do material, Figura 42, e a finalização da coleta se dá apenas com a remoção do tubo de quartzo.

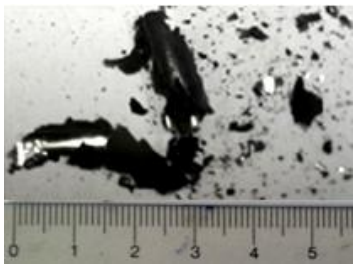


Figura 42 – Material extraído das paredes do tubo de quartzo
Fonte: Autor (2018).

3.2.1 Avaliação do conjunto em funcionamento

Foram realizados testes com o equipamento em funcionamento durante os primeiros minutos, e se constatou uma elevação na temperatura do conjunto (cavidade e magnetron). Para mapear esse aumento na temperatura, foram utilizados o modelo de termômetro infravermelho minipa MT-390, com uma faixa de temperatura de -60°C a 1500°C e precisão de ±1°C, Figura 43a, onde foi possível medir a temperatura do tubo de quartzo, além de outros componentes, a fim de prever alguma avaria do sistema ou mesmo relacionar com futuras comparações. Foi utilizado também um termógrafo, com as características: faixa de temperatura -20 °C a 300°C, e sensibilidade de 0.07°C, Figura 43b, para obter uma visão global da distribuição da temperatura da cavidade, e do magnetron.

Figura 43 – (a) Termômetro infravermelho e (b) Termógrafo
Fonte: Autor (2019).

3.3 Característica do plasma formado

Não é possível realizar uma medida direta da temperatura do plasma, como realizada com o termógrafo ou com o termômetro infravermelho. As caracterizações realizadas consistem em espectroscopia de emissão atômica AES *(Atomic Emission Spectroscopy*), com a finalidade de obter a temperatura de excitação do plasma.

3.3.1 Espectrômetro óptico

A espectroscopia de emissão atômica AES *(Atomic Emission Spectroscopy*) utiliza a medição da emissão óptica de átomos excitados para determinar a concentração da substância a ser analisada, assim como algumas características do plasma; foi utilizado o próprio gás de trabalho, o argônio, para ser analisado. O plasma gerado na cavidade, á pressão atmosférica, apresenta elevadas temperaturas, fornecendo energia suficiente para promover os átomos a altos níveis de energia; os átomos voltam a níveis de energia mais baixos emitindo luz, que será decomposta por meio de uma rede de difração (ISOLDI, 2013). As medidas relacionadas ao comprimento de onda foram obtidas através do espectrômetro óptico da *OCEAN OPTICS* ®, modelo USB4000, e os resultados divulgados no próximo capítulo.O sistema consiste em uma fibra óptica acoplada ao espectrômetro, com as seguintes características: amplitude de detecção - 200 a 1100 nm; resolução óptica 0,1 a 10 nm; tempo de integração - 3,8 ms a 10 segundos, e distância focal – 42 mm de entrada, e um *software*, responsável pela aquisição dos dados. Os principais componentes internos do espectrômetro estão representados na Figura 44.

Figura 44 – Diagrama interno do espectrômetro
Fonte: Ocean Optics (2012).

3.3.2 Espectrometria de emissão óptica por centelha (S-OES)

A amostra do material utilizado como catalisador, arame de ferro galvanizado, como descrito na seção 3.1.7 deste capítulo, foi analisada por meio da técnica de espectrometria de emissão óptico por centelha (S-OES), Figura 45, equipamento localizado na Fatec-SP. É uma técnica que realiza análises químicas multi elementares em um curto espaço de tempo. A partir de uma centelha elétrica, é capaz de produzir altas temperaturas, excitando um grande número de átomos, que produzem um número considerável de íons, permitindo a análise dos elementos. A análise é realizada através da identificação do comprimento de onda emitido, característico para cada elemento (CCDM, 20020). A S-OES é uma técnica indicada para a determinação da composição química de amostras metálicas, assim como, aplicada em amostras sólidas de metais puros e suas ligas.

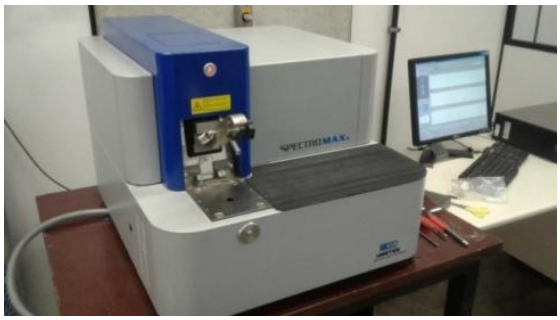


Figura 45 – Espectrômetro de emissão
Fonte: Autor (2020).

3.4 Caracterizações dos nanomateriais

As caracterizações das amostras sintetizadas neste trabalho compreendem basicamente de espectroscopia Raman, MEV, MET e TG, e foram executadas em três fases, sendo: a primeira fase, resultados preliminares, ou ainda, o ponto de partida para novos testes; a segunda fase, com os ajustes necessários dos parâmetros, a fim de obter resultados satisfatórios; e a terceira fase, a fim de apresentar maior controle sobre o processo, ou ainda de torná-los completamente reprodutíveis.

3.4.1 Espectroscopia Raman

Os equipamentos utilizados na obtenção dos espectros, foi um modelo *Dimension-P2 Raman System*, com laser de estado sólido (532 nm), Figura 46a, localizado na Engenharia Elétrica da Universidade de São Paulo (USP), assim como um modelo da Micro-Raman Renishaw inVia, com lasers de He-Ne (632,8 nm) e de estado sólido (785 nm) acoplados,Figura 46b, localizado no conjunto da Química analítica da USP, além do modelo HORIBA HR800 UV, Figura 46c, localizado na Universidade de Aveiro em Portugal.

Figura 46 – Equipamentos Raman utilizados na pesquisa, a) Dimension-P2 Raman System, b) Micro-Raman Renishaw inVia, c) HORIBA HR800 UV
Fonte: Autor (2018).

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Desde a descoberta de nanoestruturas, como os nanotubos de carbono, a microscopia eletrônica se tornou uma ferramenta indispensável de análise e muito poderosa na determinação de características estruturais,como: morfologia, diâmetro, quantidade/qualidade, entre outras. O modelo utilizado foi o Microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 com detector de elétrons secundários e retroespalhados, Figura 47, localizado na Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP).

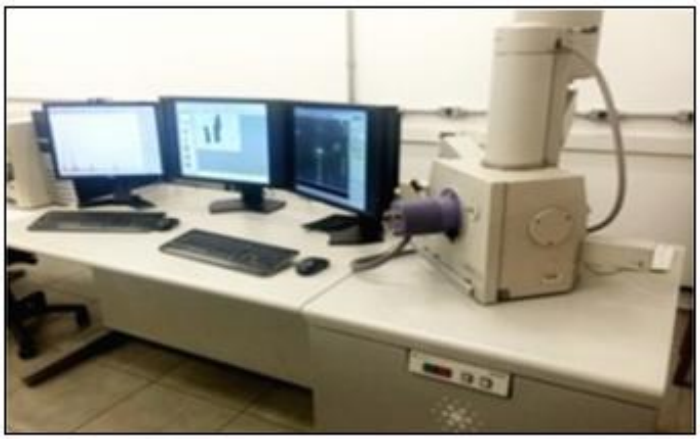


Figura 47 – Microscópio eletrônico de varredura
Fonte: Autor (2019).

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

No caso da microscopia eletrônica de transmissão - MET, foi utilizado um equipamento LEO 906, Figura 48, do laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Biologia (IB) de Campinas - Unicamp. Este modelo opera com tensão entre 40 a 100 kV, com filamento de tungstênio, equipado com a câmera CCD Morada e software de captura de imagens iTEM, ambos da Olympus; embora seja destinado à aplicação de análise de ultra-estruturas de materiais biológicos, seccionados ou particulados, possibilita também à análise de outros materiais.

Figura 48 – Microscópio eletrônico de transmissão
Fonte: Autor (2019).

O preparo das amostras para análise em microscopia eletrônica de transmissão, é um processo trabalhoso, exige a utilização de uma " telinha ", ou mais precisamente uma grade de cobre com 400 *mesh*, disponível comercialmente, para que o material seja introduzido em sua superfície a fim de ser observado no equipamento. A Figura 49a, mostra uma foto da grade ampliada, e a Figura 49b, o material nanoestruturado de carbono sobre a grade.

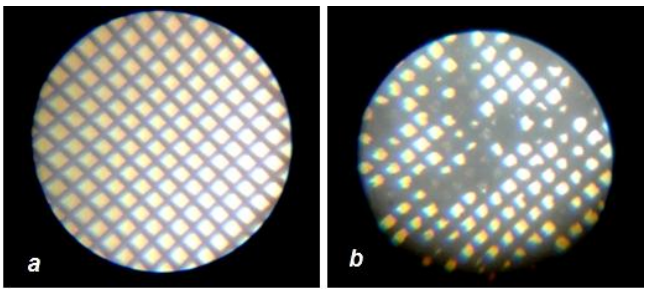


Figura 49 – a) Tela padrão, b) Material depositado sobre a tela
Fonte: Autor (2020).

O material deve ser previamente triturado em um almofariz, Figura 50, a fim de produzir um pó extremamente fino; após a moagem, deve-se adicionar álcool isopropílico e com o auxílio de uma pipeta, recolher a mistura e despejar sobre a grade.

Figura 50 – Almofariz utilizado na moagem da amostra
Fonte: Autor (2020).

Para facilitar a secagem da mistura, álcool e pó, foi desenvolvido um suporte, Figura 51, em acrílico, com furos próximos (menor) ao diâmetro da grade, para que o material depositado sobre esta permaneça até sua completa secagem.

Figura 51 – Suporte usado para secagem das grades
Fonte: Autor (2020).

3.4.4 Análise Termogravimétrica

Na análise termogravimétrica do material nanoestruturado de carbono, é recomendado uma amostra de aproximadamente 10 mg, posicionada em um porta-amostra, suportada por uma balança de precisão. Este porta-amostra é mantido em um forno e aquecido a uma taxa de 10°C/min até uma temperatura de 800°C, a uma vazão de 78 mL/min de uma mistura oxidante (90% nitrogênio e 10% oxigênio) (OLIVEIRA, 2009). No caso particular dos nanotubos de carbono, a mudança de massa na atmosfera de ar é tipicamente uma superposição da perda de massa devido à oxidação de carbono em dióxido de carbono gasoso.

Todas as análises de TG foram realizadas no TA *Instruments* SDT 2790 TGA do Laboratório de Reciclagem de Resíduos e Extração (LAREX-USP), Figura 52, com Ar como gás de purga a uma taxa de fluxo de 100 sccm, sendo todas as amostras do mesmo lote. O experimento foi realizado em conformidade aos protocolos recomendados pelo *National Institute of Standards and Technology* - NIST. (FREIMAN, 2008).

Figura 52 – Equipamento usado na análise TG
Fonte: Autor (2020).

3.5 Planejamento para obtenção de nanotubos de carbono

Para a obtenção de nanotubos de carbono, foi constatado que os principais parâmetros envolvidos são: fluxo de argônio, responsável em arrastar o vapor de álcool isopropílico, assim como manter o plasma no interior do tubo de quartzo; o tempo de processo; o álcool isopropílico (P.A. ou limpeza); o material utilizado como catalisador; além da temperatura do calorímetro; já a potência do magnetron é fixa, 800 W. A partir dos parâmetros selecionados, embora sejam de simples execução, exigiam um gasto de tempo considerável em caracterizar os materiais sintetizados, principalmente via microscopia eletrônica de varredura, e praticamente inviável via microscopia eletrônica de transmissão.

As primeiras sínteses de materiais nanoestruturado de carbono foram realizadas com parâmetros escolhidos de forma arbitrária, devido à incerteza dos resultados. Faltava, portanto, a partir destes resultados preliminares, um refinamento dos parâmetros, a fim de prever e reproduzir melhor o processo. Havia ainda algumas questões em aberto, sobre: a influência do tempo no processo, ou o tipo de álcool, o fluxo de argônio; ou ainda, a influência da temperatura no material obtido.

Para esclarecer estas questões, foi necessário realizar um planejamento, para examinar a importância e o peso de cada parâmetro. Com o auxílio do método estatístico proposto por Tagushi, foi possível organizar uma metodologia em torno dos parâmetros envolvidos e compreender a importância de cada um.

Foi necessário, portanto, uma tentativa inicial, e a verificação do material formado, pois havia muitas variáveis envolvidas, e a execução, e a caracterização de todo material sintetizado se tornaria praticamente inviável. A Tabela 4, resume estes parâmetros, e a Tabela 5, uma análise combinatória dos parâmetros significativos, ou ainda, dos parâmetros representativos. Observa-se na Tabela 5 ainda, que as combinações realizadas estão destacadas em cinza, uma vez que, os resultados deverão ser analisados via Raman, MEV e MET.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na síntese

	Fator	Nível 1	Nível 2
A	Fluxo	Baixo	Alto
B	Tempo	Baixo	Alto
C	Álcool	Puro	Limpeza
D	Temperatura	Baixa	Alta

Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 5, os parâmetros estão divididos em dois níveis de experimentos. Os níveis 1 e 2 estão relacionados a níveis baixo e alto respectivamente, sendo atribuído para o fluxo: 0.6L/min (A_1) e 1,0 L/min (A_2), lembrando que o fluxo exige um limite inferior e superior para a obtenção de plasma e arreste do vapor de álcool; o tempo do processo: 3 minutos (B_1) e 5 minutos (B_2); álcool: baixa concentração de água P.A.(C_1) e alta concentração de água (Limpeza) (C_2), e temperatura do calorímetro: 14°C (D_1) e 18°C (D_2).

Tabela 5 – Combinações escolhidas

		A1(0.6 L/min)		A2 (1.0 L/min)	
		B1(3 min)	B2 (5 min)	B1(3 min)	B2(5 min)
C1 (Álc. P.A.)	D1(14°C)				
	D2(18°C)				
C2 (Álc.limp.)	D1(14°C)				
	D2(18°C)				

Fonte: Autor (2019).

Os resultados, referente à tabela 5, representam um resumo das possibilidades, embora não represente todas, uma vez que, não havia sequer nenhum indício muito claro de qual o material mais indicado usado como catalisador, por exemplo, ou mesmo o tempo de processo, muito menos qual o melhor local para se posicionar o catalisador. Portanto, para se chegar na Tabela 5, foi necessário muitos experimentos anteriores, de modo a compreender melhor o processo. Com relação à temperatura do calorímetro, outros testes foram realizados, de modo a entender a influência deste parâmetro, que será apresentado no próximo capítulo, além de outros resultados.

Capítulo - 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo é apresentado os resultados do desempenho da cavidade ressonante, a determinação da temperatura de excitação do plasma, os resultados da análise do catalisador, além das caracterizações das nanoestruturas de carbono, apresentada em três fases, via espectroscopia Raman, imagens de MEV e MET, além da análise termogravimétrica.

4.1 Dimensões da cavidade ressonante

O ponto de partida deste trabalho consiste no projeto e execução da cavidade ressonante. Suas dimensões devem ser precisas, uma vez que, são determinantes para o confinamento das ondas eletromagnéticas no interior da cavidade. Com o raio da cavidade fixo em 50 mm, por uma questão de conformidade do projeto, é então, determinado o comprimento do cilindro considerando a relação (2), descrita na seção 2.1, do capítulo 2, ou mesmo pela carta de modos, resultando em 87,9 mm. Entretanto, com esse valor calculado, não foi possível acionar o plasma no interior da cavidade, ou seja, não se obteve plena ressonância das ondas eletromagnéticas; foi necessário então um redimensionamento experimental entre a distância das tampas laterais da cavidade até a obtenção de plasma.

Tabela 6 – Comparação entre o valor calculado e o experimental

Entre com: frequência e raio

Freq. (GHz)	Raio (mm)	comprimento (mm)
2,45	50	87,90 → Valor calculado
Diferença:		87,38 → Valor experimental 0,52 mm

Fonte: Autor (2018).

Uma das possíveis causas dessa divergência está relacionada com o magnetron utilizado na cavidade ressonante, ou seja, sua frequência característica de 2,45 GHz pode flutuar, resultando em uma completa mudança nas dimensões da cavidade. Essa flutuação, por menor que seja, é a diferença entre colocar ou não o equipamento em funcionamento. A Figura 53, assim como a Tabela 7, obtida da equação (2), é uma simulação feita em Mathcad, para alguns valores de frequências aceitas para o magnetron em função do comprimento do cilindro.

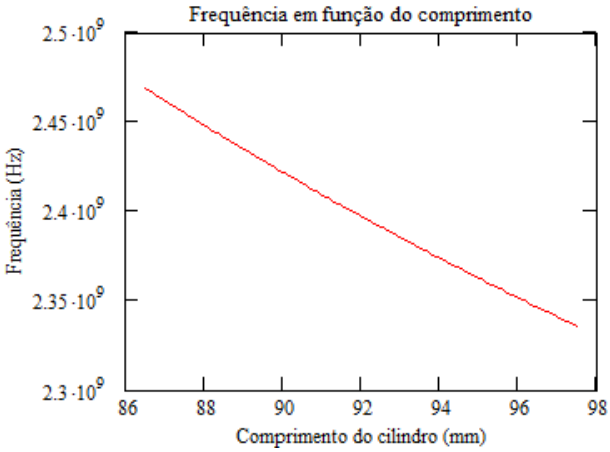


Figura 53 – Frequência em função do comprimento da cavidade
Fonte: Autor (2019).

Tabela 7 – Frequência em função do comprimento da cavidade

Frequência (Hz)	Altura cilindro (mm)
2,43E+09	88,95
2,44E+09	88,16
2,45E+09	87,90
2,46E+09	87,10
2,47E+09	86,10

Fonte: Autor (2019).

Comparando a terceira linha da Tabela 7, ou a frequência padrão do magnetron de 2,45 GHz, segundo manual do fabricante, com outras frequências, 2,47 GHz, por exemplo, revelam uma significativa alteração no valor do comprimento da cavidade. Observa-se que, para uma variação na frequência do magnetron inferior a 1%, implica na alteração do comprimento do cilindro em torno de 2%, e como descrito, comprometendo o seu pleno funcionamento.

Podem haver outros fatores que influenciam a dimensão da cavidade, como o perfeito paralelismo de suas paredes, sua excentricidade, entre outros; mas o fator de grande relevância, está associada à frequência do magnetron. Essa frequência pode ser razoavelmente estimada experimentalmente com as medidas das estruturas internas do magnetron, Figura 54, e utilizando as seguintes relações: (3), (4) e (5) do capítulo 2, seção 2.1.3, resultando nos valores da Tabela 8.

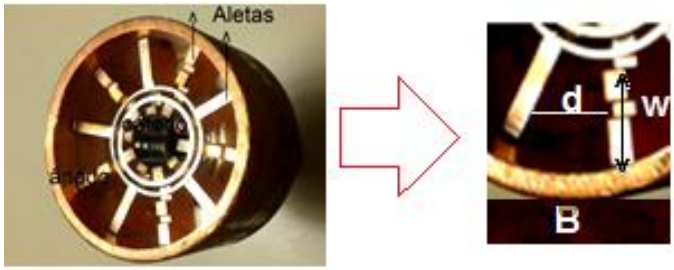


Figura 54 – Geometria interna da cavidade, circuito LC
Fonte: Autor (2018).

A imagem ampliada da Figura 54, indica alguns parâmetros utilizados na obtenção experimental da frequência produzida pelo magnetron, onde B é aqui denominado a base do trapézio, d a distância entre as placas, e w, o comprimento da aleta.

Tabela 8 – Determinação experimental da frequência do magnetron

permeab.	permissiv.	área		Largura	dist. Placas	
μ_0 (Tm/A)	ε_0 (F/m)	Base (m)	altura (m)	W (m)	d (m)	ω (rad/s)
$1.26.10^{-6}$	$8.85.10^{-12}$	0,0084	0,013	0,015	0,0044	1,55E+10
Freq.(Hz)						$2.47.10^{9}$

Fonte: Autor (2018).

As dimensões internas do magnetron, Figura 54, utilizada para determinar experimentalmente a frequência produzida pela válvula, resultou em uma frequência aproximada de 2,47 GHz; foi constatado também, variações nas dimensões internas dessas estruturas, mesmo comparando com outros magnetrons da mesma marca.

Tal percepção se confirma, sendo que, na substituição de um magnetron danificado, havia a necessidade de novos ajustes das tampas laterais, ou seja, no comprimento do cilindro.

Se trata, portanto, não apenas obter a dimensão relacionada ao comprimento da cavidade, próxima ou igual ao valor calculado, mas de forma a conciliar com a frequência gerada pelo magnetron usado, que como descrito, apresentam ligeiras flutuações; é importante frisar que uma variação em torno de 0,5 mm nas dimensões da cavidade, é diferença de colocar ou não o equipamento em funcionamento. Considerando a propagação de incertezas, equação (15), é possível estimar a incerteza associada a frequência, correspondente a relação (2) da fundamentação teórica.

$$\sigma_w^2 = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2 + \ldots, \tag{15}$$

Com as medidas do raio e comprimento da cavidade, sendo essas efetuadas com o auxílio de um paquímetro com nônio de 20 divisões, resolução de 0,05 mm e incerteza instrumental de medida igual a 0,025 mm, e aplicando a relação (15) em (2), obtém o valor da incerteza (16).

$$\sigma_f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial d}\right)^2 \sigma_d^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 \tag{16}$$

O resultado da incerteza inferior à 0,5%, ou ainda, (2,45 ± 0,01) GHz, corresponde a uma variação pequena se comparada com os outros fatores destacados; contudo, a partir desses resultados, é possível estabelecer um comportamento da cavidade ressonante bastante reprodutível.

4.2 Temperatura do tubo de quartzo e da cavidade

A temperatura do tubo de quartzo, Figura 55, foi obtida através de um termômetro infravermelho *minipa*, disponível na Engenharia Elétrica da USP, a fim de constatar o desempenho do equipamento.

Figura 55 – Termômetro infravermelho utilizado
Fonte: Autor (2019).

Essa temperatura, 339 ^{o}C, é apenas do tubo de quartzo, medida realizada frontalmente ao tubo; foram realizadas outras medidas, a fim de estimar o aquecimento da cavidade, e do magnetron, com o objetivo de avaliar o sistema de refrigeração; após novas medidas de temperatura, o desempenho dos ventiladores, um frontal e outro lateral ao magnetron, como descrito na seção 3.1.1, se mostrou bastante eficiente na redução da temperatura do conjunto. Tal fato se confirma através de medidas complementares de temperatura, utilizando imagens termográficas, conforme termogramas da Figuras 56a e b, foi possível constatar uma redução em torno de 52% da temperatura do magnetron; essa redução na temperatura do magnetron está associada em aumentar seu tempo de vida, assim como o seu bom funcionamento.

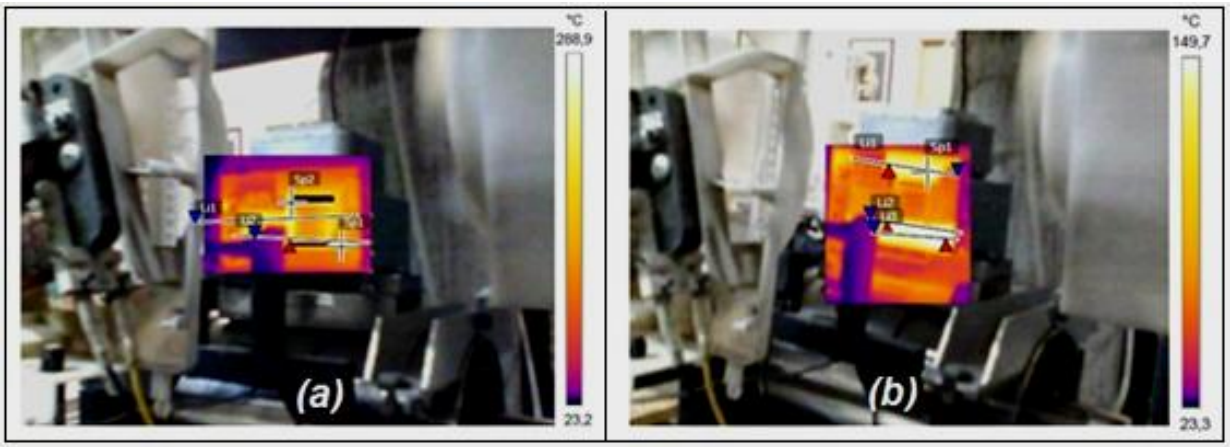


Figura 56 – Análise termográfica do magnetron, a) com a refrigeração de apenas um ventilador, b) com a refrigeração de dois ventiladores, um frontal e outro lateral
Fonte: Autor (2020).

Outros aspectos necessários para o bom desempenho da cavidade ressonante, é o pleno funcionamento do magnetron e o sistema responsável por sua alimentação, como transformador, capacitor e diodo. Foi levantado a curva característica do funcionamento do conjunto, a fim de caracterizar e manter todo o sistema reproduzível. A Figura 57a, mostra a curva medida com um osciloscópio *Tectronix*, e Figura 57b (ALMEIDA, 2016), a curva característica do conjunto; ambas apresentam similaridades com relação à tensão aplicada ao magnetron e o tempo de oscilação.

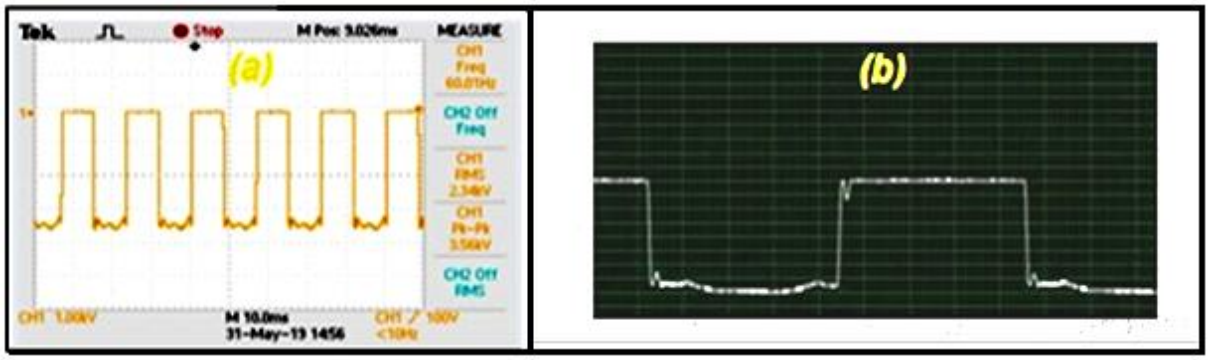


Figura 57 – Comparação entre, a) Curva experimental do magnetron; b) Resposta obtida por (Almeida,2016)
Fonte: a) Autor(2019), b) Almeida (2016).

4.3 Temperatura de excitação do plasma

Os espectros do argônio, Figuras 58 e 59, foram obtidos por espectrômetro óptico, *OCEAN OPTICS* ®, modelo USB4000. Os dados referentes aos espectros são necessários na determinação gráfica para o cálculo da temperatura de excitação do plasma. A partir dos dados da Tabela 9, é possível a construção do gráfico conhecido como Boltzmann *Plot*.

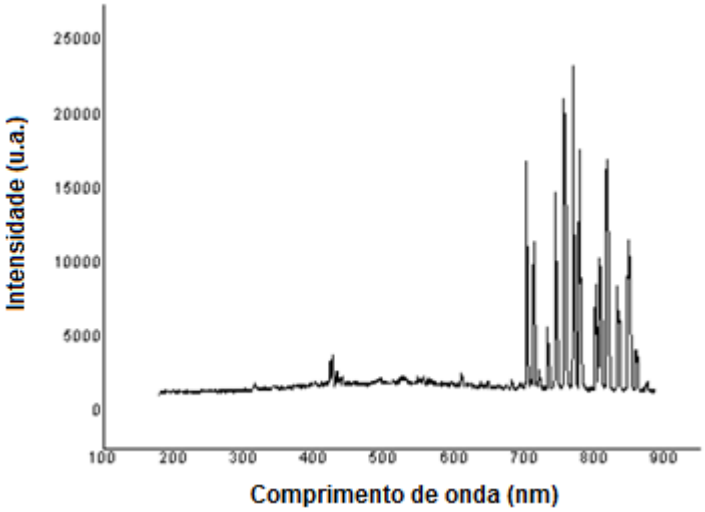


Figura 58 – Espectro do argônio
Fonte: Autor (2018).

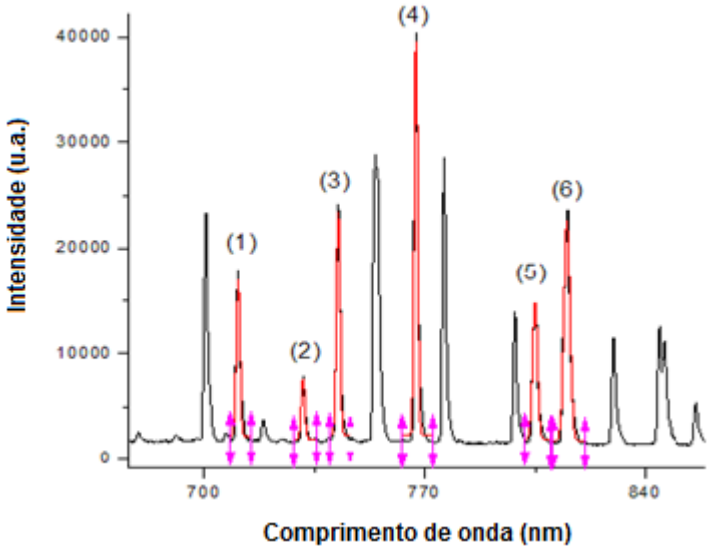


Figura 59 – Detalhe da figura 58, com os picos selecionados
Fonte: Autor (2018).

Tabela 9 – Dados referentes ao Ar

λ (nm)	$A_{21}.g_2$ (10^6)	E_2 (cm^{-1})
420.06	6.77	116943
430.01	1.88	116999
805.33	2.6	118651
710.75	2.2	119760
742.53	2.2	120753
731.60	2.9	121161
624.84	0.34	122086
554.09	0.2	123505

Fonte: Nist (2018).

Com o coeficiente angular *m* da reta, Figura 60, é possível determinar a temperatura de excitação do plasma, através da relação: $T_{exc} = -0.625/m$, discutida na fundamentação teórica, encontrando um valor de (3400±500)K ou 0,29 eV; o gráfico da Figura 60 foi elaborado a partir do *soft origin* 8.

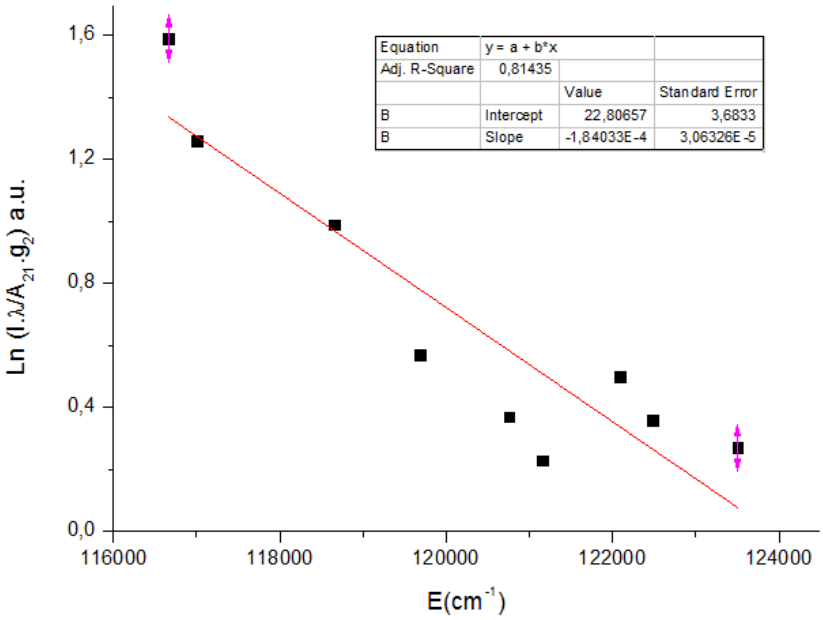


Figura 60 – Boltzmann *Plot*, a partir dos dados da tabela 9
Fonte:Autor (2018).

4.4 Conjunto Ar, álcool isopropílico e catalisador

Para obter plasma, no interior do tubo de quartzo, é necessário um fluxo inicial mínimo de 0.2 L/min de argônio, e quando utilizado para arrastar os vapores de álcool, de 0.4L/min. Esses parâmetros estão relacionados com o tubo de quartzo limpo; para tubos de quartzo usados, Figura 61, esses valores são em torno de 20% menores. Portanto, a presença do álcool isopropílico, assim como o tubo de quartzo novo ou usado, alteram os parâmetros relacionados com o fluxo; para fluxos elevados, o ideal, tanto com ou sem a presença de vapor de álcool, é no máximo 1L/min, uma vez que, valores superiores geram turbulência no interior do tubo de quartzo, e consequentemente prejudicam a própria formação do plasma.

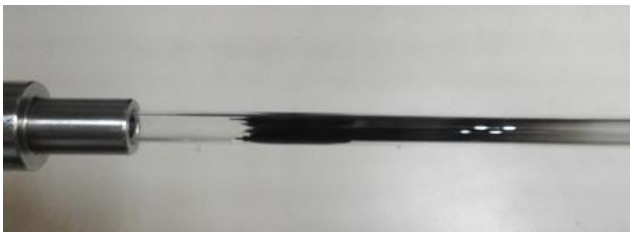


Figura 61 – Material depositado no tubo de quartzo
Fonte:Autor (2018).

O posicionamento do catalisador no interior do tubo de quartzo é outro ponto importante, uma vez que, o plasma é formado em toda sua extensão, Figura 62; havia dúvida sobre a possibilidade de o material nanoestruturado de carbono se formar na saída do tubo de quartzo.

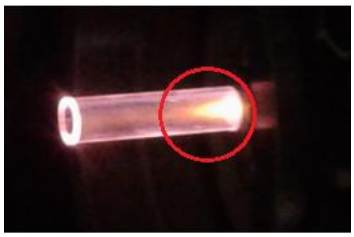


Figura 62 – Tocha na saída do tubo de quartzo
Fonte: Autor (2019).

O problema foi solucionado com a observação da deposição do material formado no interior do tubo de quartzo, que indica que os processos de dissociação ocorrem em torno do centro do tubo, ou mais precisamente, distribuídos ortogonalmente à antena do magnetron. A Figura 63a, mostra a secção transversal do tubo de quartzo com o material depositado nos pólos e, Figura 63b, o tubo de quartzo com o material depositado no centro.

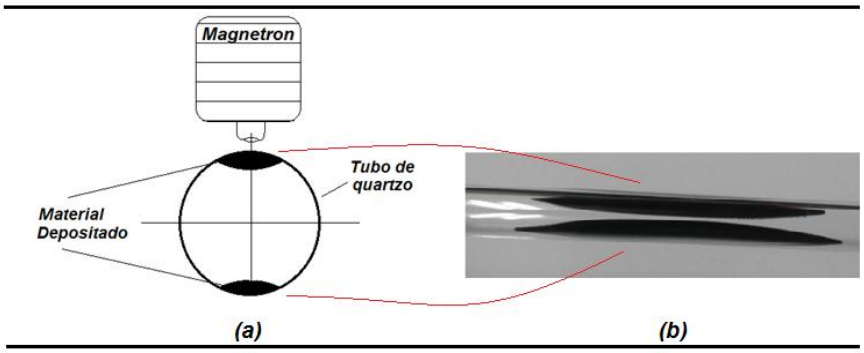


Figura 63 – a) Esquema de distribuição do material formado; b) Foto do tubo de quartzo com o material depositado
Fonte:Autor (2018).

A Figura 64 mostra o resultado da formação do plasma até o momento final da síntese do material nanoestruturado de carbono. É importante ressaltar ainda, que essa variação de tonalidades assumida pelo plasma é devido aos processos dissociativos que ocorrem no interior do tubo de quartzo, onde: a) instantes iniciais, plasma de argônio; b) consumo do catalisador; c) dissociação do álcool isopropílico, d) término do processo. Se houver falha em qualquer etapa, o processo é interrompido. Vale destacar ainda, que todo o processo dura no máximo cinco minutos, uma vez que o catalisador é completamente consumido.

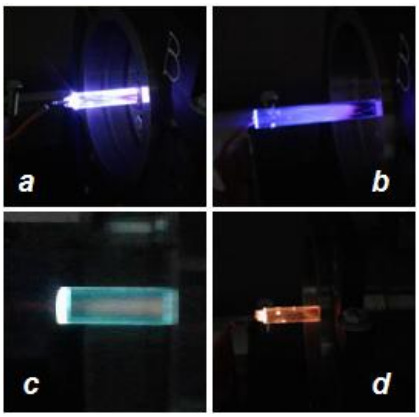


Figura 64 – Mudança na cor do plasma, a) instantes iniciais, b) consumo do catalisador, c) dissociação do álcool, c) término do processo
Fonte:Isoldi (2020).

4.5 Caracterizações dos nanotubos de carbono

Os resultados das caracterizações dos CNTs são divulgados em três fases, onde em cada uma apresentará o espectro Raman e imagens de MEV. Sendo: a primeira fase, resultados preliminares, ou ainda, avaliando a contribuição e o peso de cada parâmetro; a segunda fase: com os ajustes necessários dos parâmetros, a fim de obter resultados satisfatórios; e a terceira fase: a determinação dos parâmetros finais para obter reprodutibilidade do processo.

4.5.1 Espectroscopia Raman – 1° fase

Após obtenção das primeiras amostras nano-estruturadas de carbono, retiradas do tubo de quartzo, o passo seguinte consiste em suas caracterizações. Inicialmente foi usada a espectroscopia Raman, por ser uma técnica bastante rápida e confiável. Vale lembrar que não houve nenhum estudo prévio do catalisador, outro ponto discutido a seguir. Portanto, essas observações preliminares são o ponto de partida para as próximas configurações e parâmetros do equipamento, uma vez que, esses estudos não estão presentes na literatura. Como primeira análise, foram usados os parâmetros que se encontram na Tabela 10, e os catalisadores da Figura 65 (A) - parafuso de aço, 4 mm de diâmetro e (B) - arame recozido, com aço de baixo teor de carbono,1 mm de diâmetro.

Tabela 10 – Parâmetros utilizados no processo de síntese

Fluxo Ar	1L/min
Tempo de processo	5 min
Álcool isopropílico	Limpeza
Catalisador	A e B

Fonte:Autor (2018).

Figura 65 – Catalisadores usados na primeira fase
Fonte:Autor (2018).

Foram realizadas análises, via espectroscopia Raman, Figura 66, da amostra utilizando os parâmetros da Tabela 10, inicialmente com o catalisador (A). O modelo utilizado é um *Dimension-P2 Raman System*, com *laser* de estado sólido 532 nm; neste espectro, os dados também foram tratados com o *soft origin* 8.

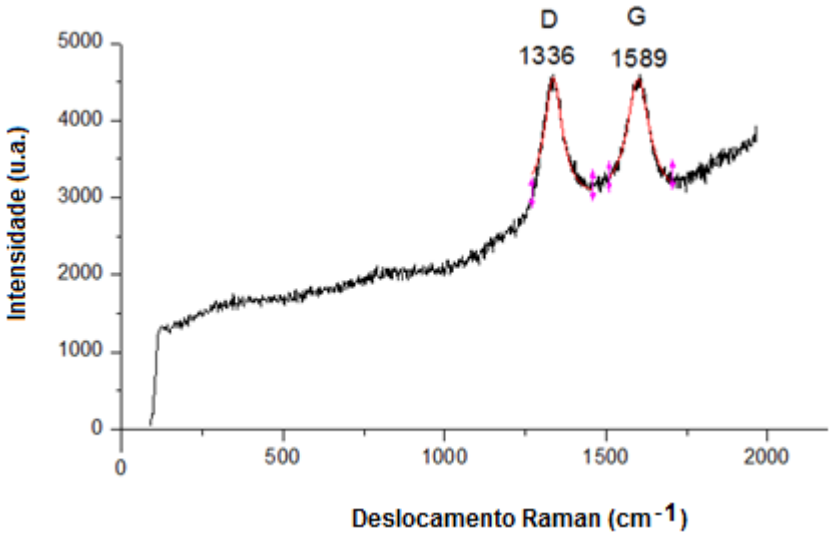


Figura 66 – Espectro Raman da amostra - 1° fase
Fonte:Autor (2018).

Na Figura 66, referente à amostra obtida com o catalisador (A), estão destacadas duas bandas. A banda G, localizada em ~1580 cm^{-1}, é o resultado das vibrações dos átomos de carbono ao longo das paredes de grafite.

A banda D, localizada em ~1350 cm^{-1}, é um produto de segunda ordem, dois processos de fônons e pode representar a quantidade de desordem (impurezas) presentes na estrutura do cristal de carbono, bem como outros tipos de danos estruturais, como fragmentação ou deformação (DRESSELHAUS, 2010; BOKOBZA, 2012). Como mencionado, entre as técnicas empregadas na análise de nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman é uma das técnicas bastante requisitadas em sua caracterização. Portanto, os dados obtidos dos espectros Raman realizados ao longo deste trabalho estão de acordo com a literatura; o espectro da Figura 66, mostra a razão I_D/I_G maior que 1 unidade, o que caracteriza estruturas com grandes quantidades de defeitos. Outra questão que se pode levantar ainda, que os espectros Raman de nanotubos de carbono de parede única SWCNTs exibem características peculiares como o modo de respiração radial (RBM), que não está presente no espectro da Figura 66, ou apresenta um sinal muito pequeno para ser analisado, sugerindo que a amostra observada pode ser é um MWCNT, uma vez que, este pico é mais característico de estruturas com diâmetros iguais ou inferiores a 2 nm, como destaca a fundamentação teórica; além disso, para afirmar que se trata de um MWCNT, o modelo Raman utilizado para análise, deveria atingir ao menos um Raman shift de 2700 cm^{-1}, ou seja, correspondente ao pico G', aparecendo em torno de 2700 cm^{-1}, sendo o segundo harmônico da banda D. Então, após análise via Raman, as amostram foram submetidas também a avaliação via microscopia eletrônica de varredura MEV, e posteriormente a microscopia eletrônica de transmissão MET, para averiguar sua morfologia, assim como, constatar se é um SWCNT ou um MWCNT.

4.5.2 Imagens das amostras MEV – 1° fase

As imagens iniciais, obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV, foram realizadas a partir do catalisador (A) Figura 67; na tentativa de melhorar o processo, foi adicionado lã de aço no catalisador (A), Figura 68; e a Figura 69, com o catalisador (B); sendo utilizado nessa primeira fase os parâmetros indicados da tabela 10. A sequência de imagens das Figuras 67 e 68, (a) a (d), correspondem a ampliação de uma mesma região da amostra.

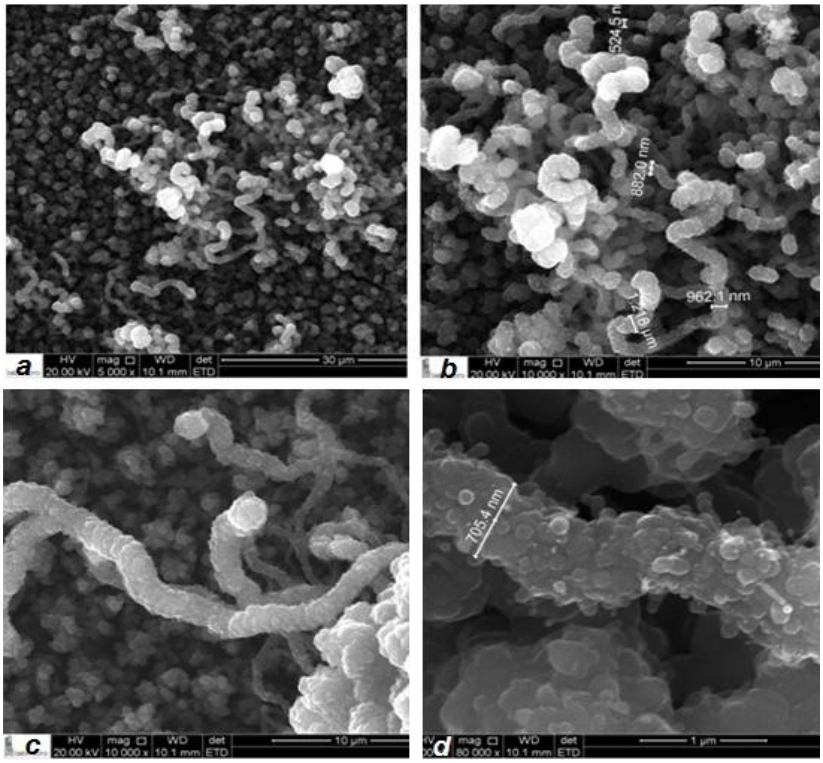


Figura 67 – Imagens MEV com o catalisador (A)
Fonte: Autor (2018).

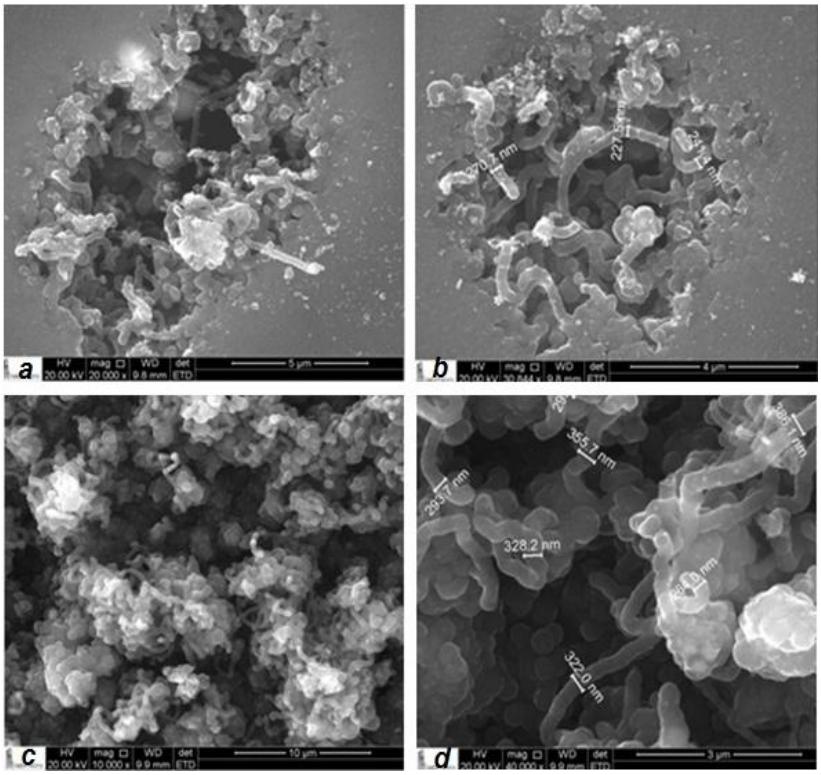


Figura 68 – Imagens MEV catalisador (A) e com a presença de lã de aço
Fonte: Autor (2018).

A próxima sequência de imagens, Figura 69, foi obtida a partir do catalisador (B), resultando em estruturas diferentes das apresentadas na literatura, embora o espectro Raman apresentasse os picos característicos relacionados aos nanotubos de carbono.

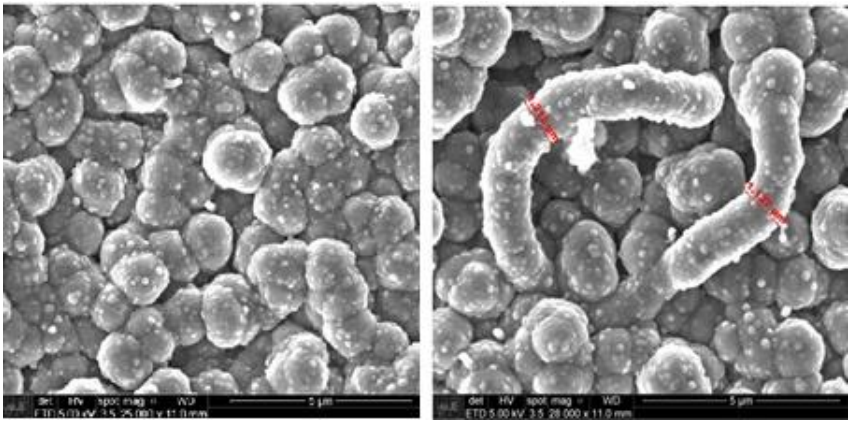


Figura 69 – Imagens MEV com o catalisador (B)
Fonte: Autor (2018).

Os resultados por imagem apresentados na primeira fase, sugere uma forte influência do catalisador. Muitas análises de amostras sintetizadas com outros catalisadores foram realizadas, principalmente via Raman, e por uma questão de simplificação, omitidas aqui. Portanto, a partir dos resultados com os catalisadores (A) e (B), e testes com outros metais, como mencionado acima e usando os mesmos parâmetros da Tabela 10, foi possível alcançar resultados satisfatórios. Outra dificuldade enfrentada foi a utilização do catalisador constituído de uma única peça, uma vez que, a literatura recomenda o uso de catalisadores particulados, ou seja, fragmentos de ferro ou níquel de tamanhos compatíveis aos CNTs, e não de peças inteiras, como discutido. Então se adotou outros metais, todos de ferro, mas com diferentes teores de carbono.

4.5.3 Caracterizações – 2° fase

Após análises das amostras, sintetizadas com outros catalisadores, obtiveram-se bons resultados a partir de um arame de ferro galvanizado, sendo esses resultados confirmados por espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram submetidas também a Espectroscopia de raios x por dispersão em energia – EDX.

4.5.4 Espectroscopia Raman – 2° fase.

O espectro Raman, Figura 70, obtido da amostra produzida com arame galvanizado (catalisador), realizada na Universidade de Aveiro-Portugal, mostra uma relação entre as intensidades dos picos D e G menor que uma unidade, ~ 0.57, implicando na formação de nanotubos de carbono com melhor qualidade, tornando esse material usado como catalisador um forte candidato para as próximas sínteses. As imagens de MEV também confirmam esse fato, Figura 71. Nesta segunda fase, os parâmetros de processo continuam idênticos ao da tabela 10, apenas o catalisador foi alterado.

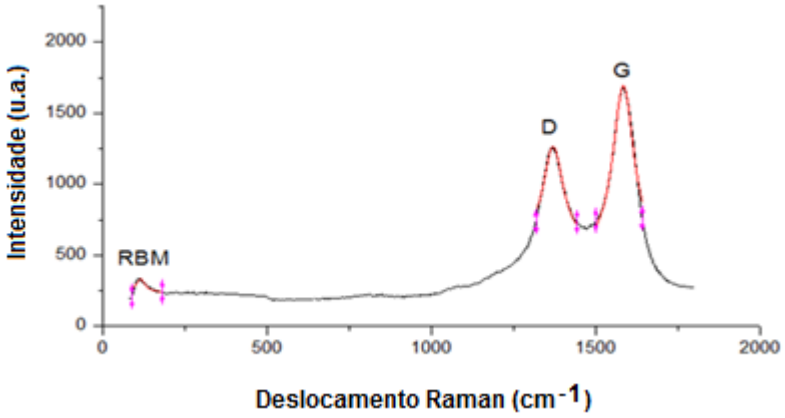


Figura 70 – Espectro Raman da amostra - 2° fase
Fonte: Autor (2018).

A Tabela 11, resume as principais características de cada pico relativo ao espectro Raman da Figura 70.

Tabela 11 – Principais características dos picos analisados

cm^{-1}	Elemento	Característica
113	C	RBM
1369	C	Banda D
1583	C	Banda G

Fonte:Autor (2018).

Os valores característicos apresentados na Tabela 11, estão em plena concordância com os valores citados na literatura para o espectro Raman de nanotubos de carbono, ou seja, o modo denominado RBM, os picos D e G, como destaca a tabela acima.

4.5.5 Imagens das amostras MEV – 2° fase.

Após a confirmação via espectro Raman do material sintetizado com o arame galvanizado, foram realizadas novas análises via MEV para obter maiores detalhes das amostras. A sequência de imagens, ampliação de uma mesma região da amostra, Figura 71, apresenta uma configuração bastante otimista do resultado obtido.

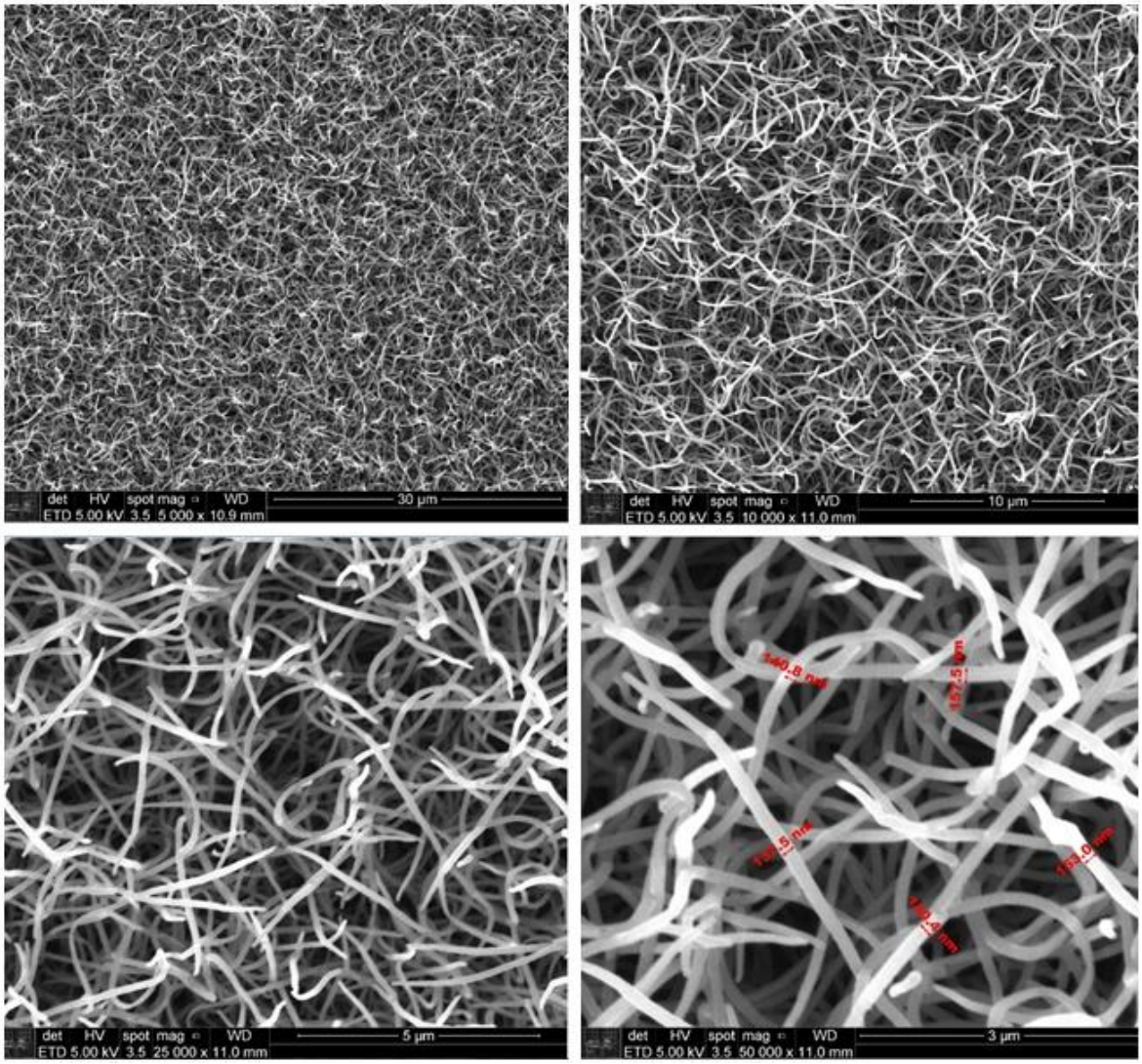


Figura 71 – Imagens MEV da amostra - 2° fase
Fonte: Autor (2019).

Além da microscopia eletrônica de varredura, a amostra da Figura 71 foi submetida também à análise EDX, para avaliar impurezas. A Figura 72a, destacada em vermelho, é a região onde foi realizada à análise; e Figura 72b, o espectro dos elementos presentes na amostra.

De acordo com esse espectro ainda, é destacado somente o pico referente ao carbono, embora as imagens de MEV revelem a existência do metal usado como catalisador, ou ainda, a presença da partícula metálica na extremidade do tubo, formando uma espécie de coroa na ponta do CNT.

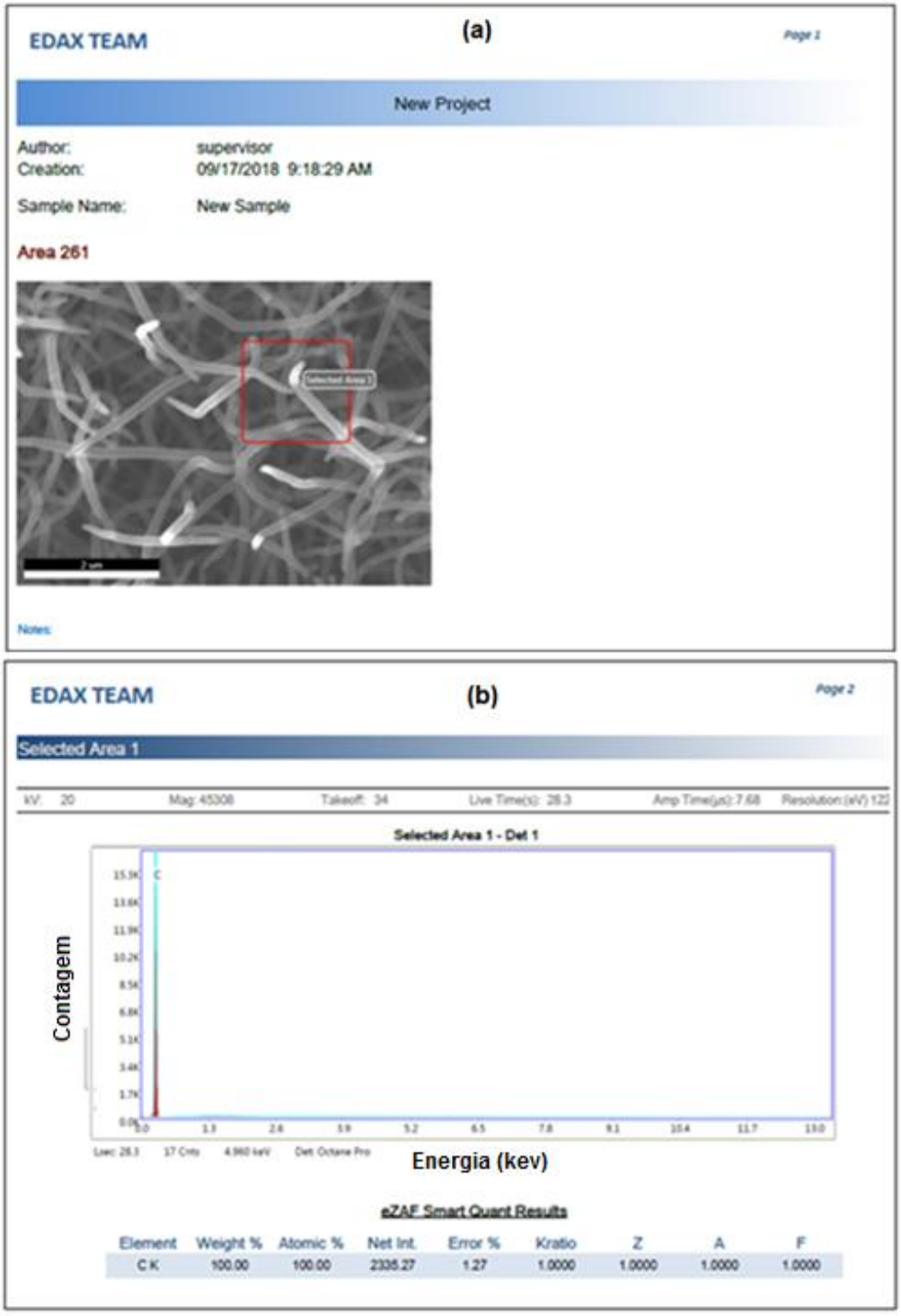


Figura 72 – a) EDAX de uma região da amostra; b) espectro dos elementos presentes
Fonte: Autor (2019).

4.6 Caracterização do catalisador

O catalisador é uma das peças-chave na formação de nanotubos de carbono, sendo relevante conhecer com detalhes sua composição. O catalisador foi analisado por Espectrometria de emissão óptica por centelha (S-OES), Tabela 12. Como já era de se esperar, a presença de ferro e carbono consiste nos elementos formadores do material, além de alguns elementos que não ficaram bem evidenciados, destacados na tabela em vermelho.

Tabela 12 – Espectro IOS do arame galvanizado

SPECTRO 12/09/2019 19:56:12

Método: Fe-10-F 12/09/2019 19:53:56
Comment: Aço Baixa / Média Liga Concentrações
Id da Amostra: Analista: Liga:

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.572	0.340	~ 2.59	0.104	> 0.120	0.318	0.0501	4.19
2	0.431	0.437	> 2.76	0.0735	0.0997	0.399	0.0711	4.88

	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.0285	0.0828	0.517	0.0368	0.0766	0.0056	0.768	> 0.0300
2	0.0344	0.0988	0.537	0.0457	0.0814	0.0074	0.962	> 0.0300

	Sn	As	Zr	Bi	Ca	Ce	B	Zn
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.0619	0.0625	0.0170	0.0227	> 0.0156	0.143	> 0.0168	> 0.0324
2	0.0446	0.0458	0.0210	~ 0.0415	> 0.0156	0.163	~ 0.0158	> 0.0324

	La	Fe						
	%	%						
1	0.209	89.6						
2	~ 0.250	88.4						

Fonte: Autor (2019).

De modo a obter maiores informações sobre o material utilizado como catalisador, foram realizados também análises via EDX, Figura 73, em duas regiões da amostra. Sendo uma região superficial da amostra (Área 1), e outra um pouco mais interna (Área 2).

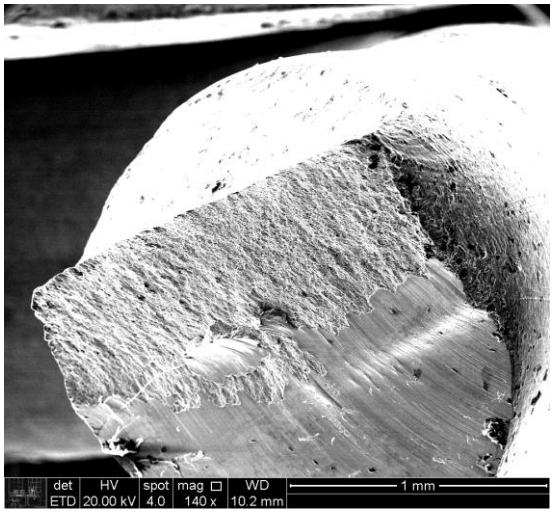


Figura 73 – Imagem MEV do catalisador
Fonte: Autor (2020).

A Figura 74 apresenta as regiões onde a amostra foi analisada. Os espectros característicos estão na Figura 75, e foram analisados via EDX.

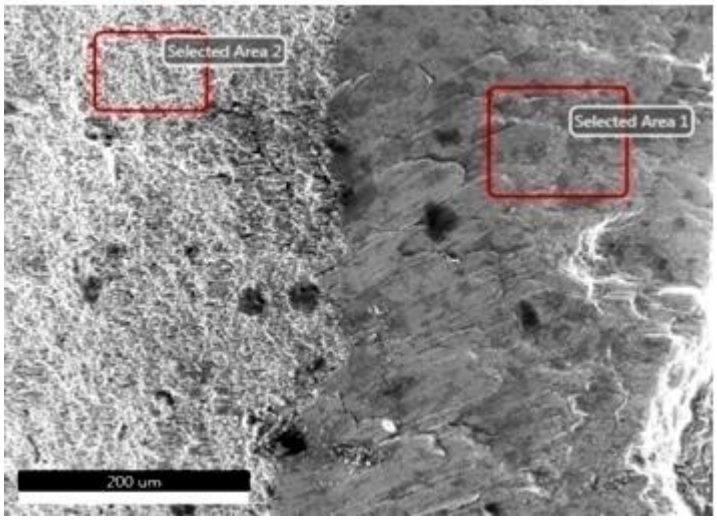
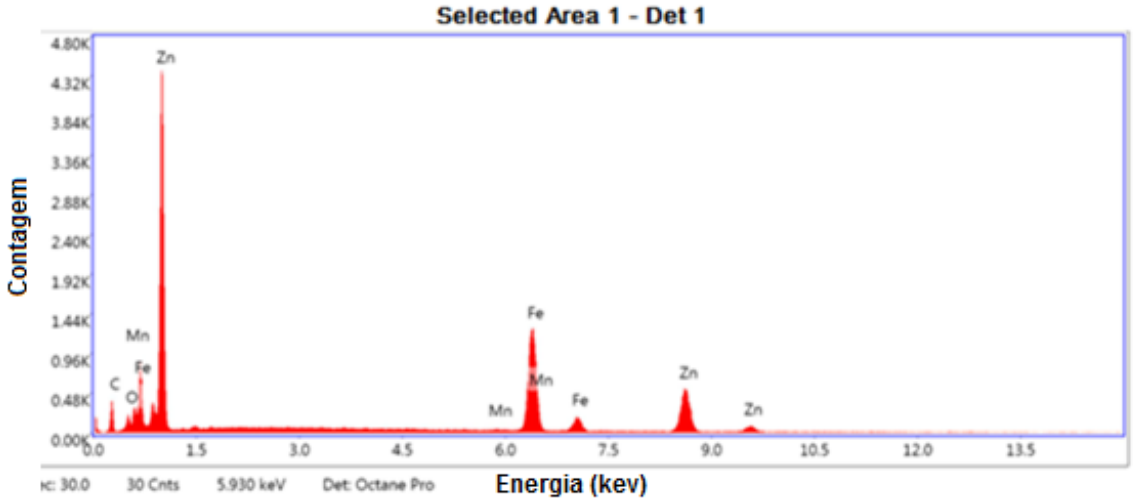
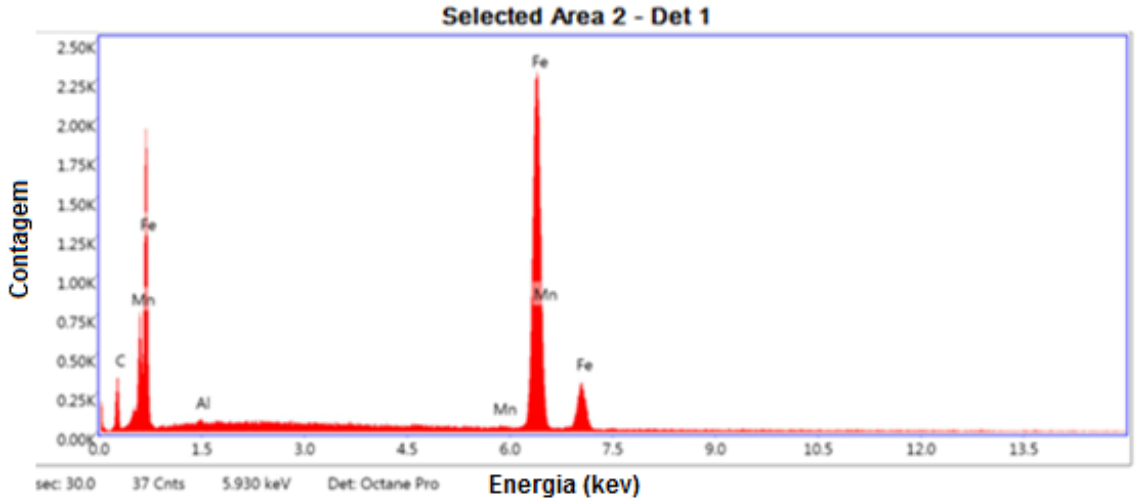


Figura 74 – Região da amostra onde os testes foram feitos
Fonte: Autor (2020).



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	19.02	50.96	64.40	11.76	0.0442	1.2384	0.1876	1.0000
O K	3.88	7.80	41.60	12.18	0.0121	1.1913	0.2619	1.0000
MnK	0.39	0.23	7.52	51.48	0.0040	0.9187	0.9957	1.1325
FeK	38.76	22.33	615.39	2.66	0.3781	0.9343	1.0002	1.0437
ZnK	37.95	18.68	289.19	3.79	0.3345	0.8976	0.9736	1.0087



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	16.60	47.95	61.69	11.29	0.0495	1.2481	0.2389	1.0000
AlK	0.37	0.47	7.82	38.74	0.0015	1.0772	0.3677	1.0017
MnK	0.50	0.31	8.42	41.64	0.0053	0.9252	1.0016	1.1423
FeK	82.53	51.27	1087.03	2.11	0.7811	0.9408	1.0048	1.0011

Figura 75 – EDX do catalisador - arame galvanizado
Fonte: Autor (2020).

É possível perceber a forte presença de ferro, carbono, além do zinco, sendo esse último, característico do ferro galvanizado. Na formação de nanotubos de carbono, é indicado a utilização de nano partículas de ferro, níquel, entre outros metais de transição, como discutido. Aqui se fez a opção de trabalhar com o material inteiro, por uma questão de simplicidade, uma vez que, as nano fissuras superficiais do material favorecem o processo de difusão do carbono e a consequente formação de nanotubos e nanoestruturas. As dimensões do catalisador usado no processo são: diâmetro 2 mm, e comprimento 180 mm.

4.7 Contaminação devido ao Látex

Além do problema com o catalisador, muitos outros surgiram ao longo da pesquisa; é importante ressaltar estes empecilhos, uma vez que, embora não se trate do objetivo inicial do trabalho, ou seja, síntese de nanotubos de carbono, mas sim, de alternativas para rotas de modificação ou funcionalização dos nanomateriais, além de evitar possíveis falhas futuras. Um dos problemas enfrentados foi a contaminação causada pela mangueira de látex, Figura 76, utilizada como ligação entre o argônio e o vaporizador; nesta configuração, os vapores de álcool isopropílico degradaram o material da mangueira ocasionando na contaminação do material sintetizado.

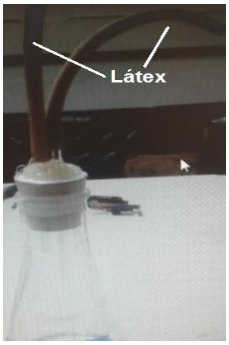


Figura 76 – Mangueira de látex
Fonte: Autor (2019).

Esse fato foi evidenciado através da análise via espectroscopia Raman do material obtido. O espectro da Figura 77a foi obtida do material contaminado (mangueira), e Figura 77b (XIE,2002), o espectro Raman do Látex; a comparação entre esses dois espectros confirmam a contaminação.

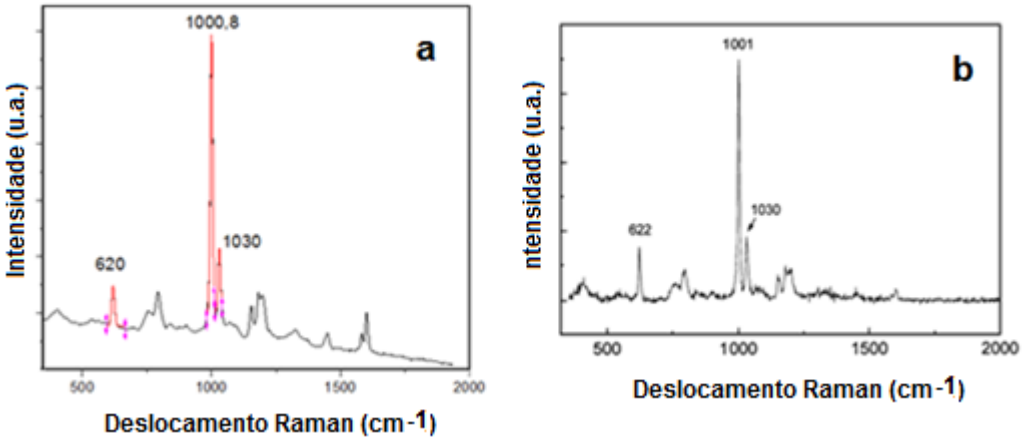


Figura 77 – Espectros Raman, a) contaminação por látex; b) (XIE,2002)
Fonte: (a) Autor (2019), (b) Xie (2002).

4.8 Determinação dos parâmetros finais – 3° fase

A partir do planejamento estatístico desenvolvido no capítulo 3, materiais e métodos, foi possível compreender melhor as influências de cada parâmetro nos processos envolvidos, as características do material formado, assim como tornar o processo reprodutível. Após a eliminação envolvendo a contaminação do látex, e retomando à síntese dos nanotubos de carbono, com as respectivas análises, foi possível confirmar, via Raman, e MEV, a formação de CNTs morfologicamente melhores se comparados com as primeiras imagens, Figura 67 a 69. Lembrando que esses resultados foram realizados conforme os dados da Tabela 10, ou ainda: fluxo de argônio,1L/min; tempo de processo de 5 minutos; álcool isopropílico usado para limpeza de componentes eletrônicos, e os catalisadores (A) e (B) substituídos pelo arame de ferro galvanizado. Os resultados da combinação dos parâmetros da Tabela 10, pode ser relatado da seguinte forma: a influência do fluxo é restrita pelos limites inferiores e superiores, conforme descrito em 4.4; o tempo de processo está relacionado à dissociação do álcool isopropílico no interior do tubo de quartzo até a fusão do arame, o que leva em torno de cinco minutos, portanto, após a sua fusão, o processo é naturalmente interrompido; o álcool isopropílico limpeza se mostrou mais adequado, uma vez que, os CNTs sintetizados apresentaram menos impurezas; tal fato se justifique pela maior quantidade de água auxiliando o processo de purificação, como pode ser visto na Figura 79 a e b, onde a formação dos CNTs não apresentam a partícula metálica na ponta do tubo, em contraste com a Figura 71, presença da partícula metálica, ou como relatado anteriormente da coroa do CNT.

Havia um parâmetro que foi observado posteriormente, ou seja, a temperatura em que foi realizado o processo. O espectro Raman da Figura 78, realizado no conjunto da química analítica – USP, e os dados tratados com o *soft Fityk* 1.3, compara a amostra da Figura 71, amostra (1), realizada com temperatura do calorímetro à 15°C, e uma amostra realizada a uma temperatura de 18°C, amostra (2). Os dois espectros apresentam perfis muito próximos, mas o resultado prático é a variação do diâmetro externo do CNT sintetizado, como mostra a Figura 79.

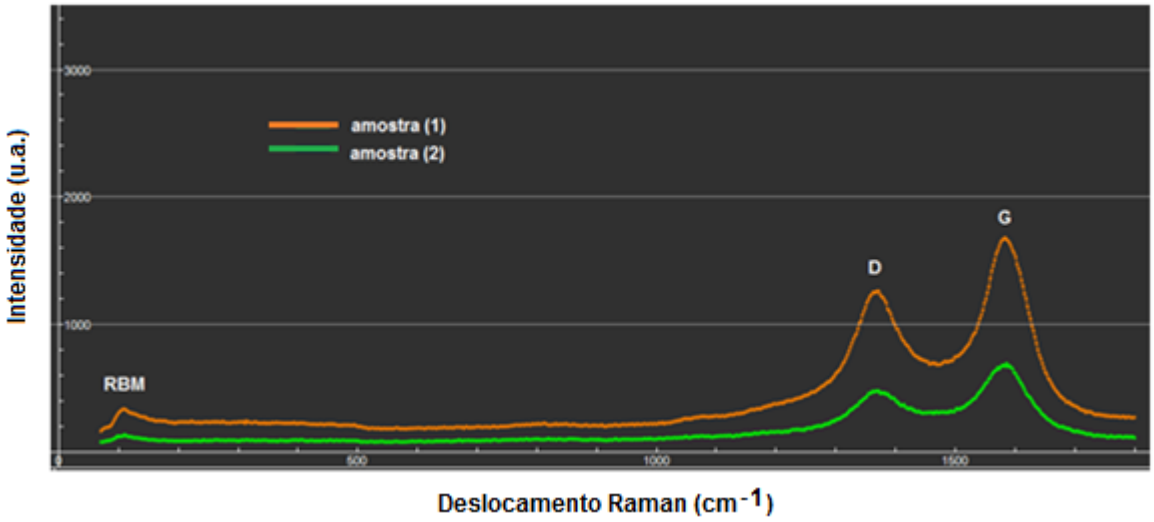


Figura 78 – Espectro Raman - 3° fase
Fonte: Autor (2018).

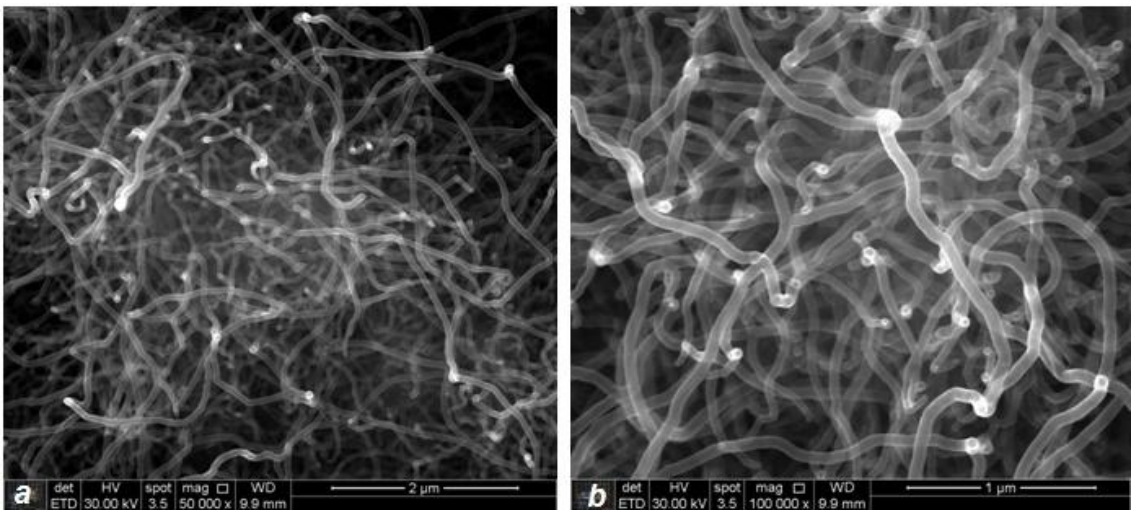
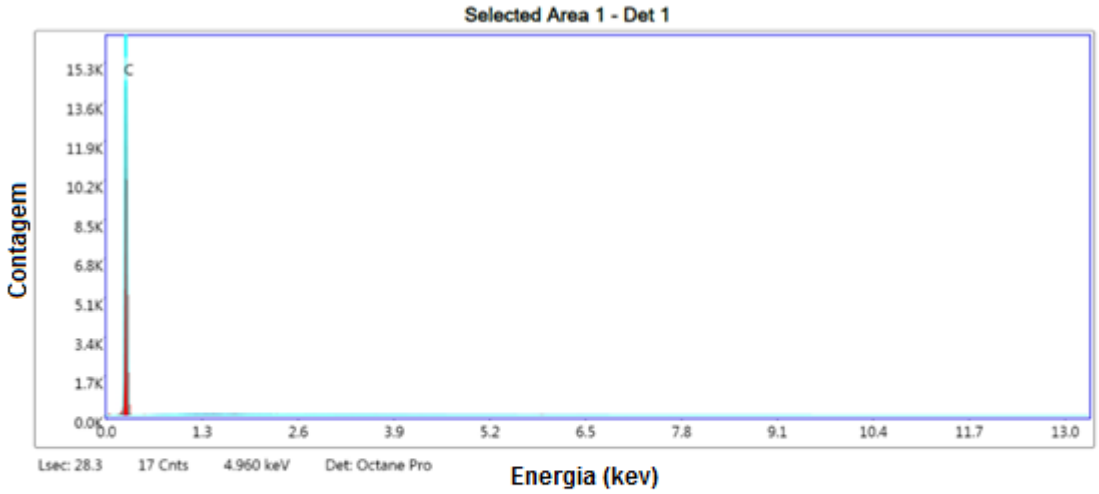


Figura 79 – Imagens MEV – 3° fase
Fonte: Autor (2018).

Ainda com relação ao espectro Raman da Figura 78, os espectros relativos à amostra (1) e (2) apresentam novamente um perfil bastante otimista pelo fato da razão I_D/I_G ser menor que uma unidade, o que confirma a formação de CNTs de boa qualidade. Os nanotubos de carbono, mostrados na Figura 79, apresentam diâmetros externos em torno de 65 nm, menores se comparados com as outras estruturas formadas. Como mencionado, a pressão de vapor é fortemente influenciada pela temperatura do processo. Portanto, a temperatura do processo exerce influência no diâmetro externo dos CNTs sintetizados, e como pode ser observado, para temperaturas mais elevadas, há uma tendência de formar estruturas com diâmetros externos menores. A amostra (2), foi submetida a um EDX, para certificar se havia outras impurezas. Como se pode observar, Figura 80, há apenas a presença de carbono, uma vez que todo metal (catalisador), foi consumido durante o processo.



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	100.00	100.00	2335.27	1.27	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Figura 80 – EDX do material nanoestruturado
Fonte: Autor, 2018

A sequência da Figura 81 (a, b, c e d), é um resumo das principais formações, com o devido controle da temperatura do calorímetro; vale ressaltar, Figura 81b, imagem de microscopia eletrônica de transmissão MET, realizada no laboratório de microscopia eletrônica (transmissão) do instituto de biologia LME/IB - UNICAMP-Campinas, referente ao nanotubo da Figura 81a. É perceptível a formação de estruturas com diferentes diâmetros.

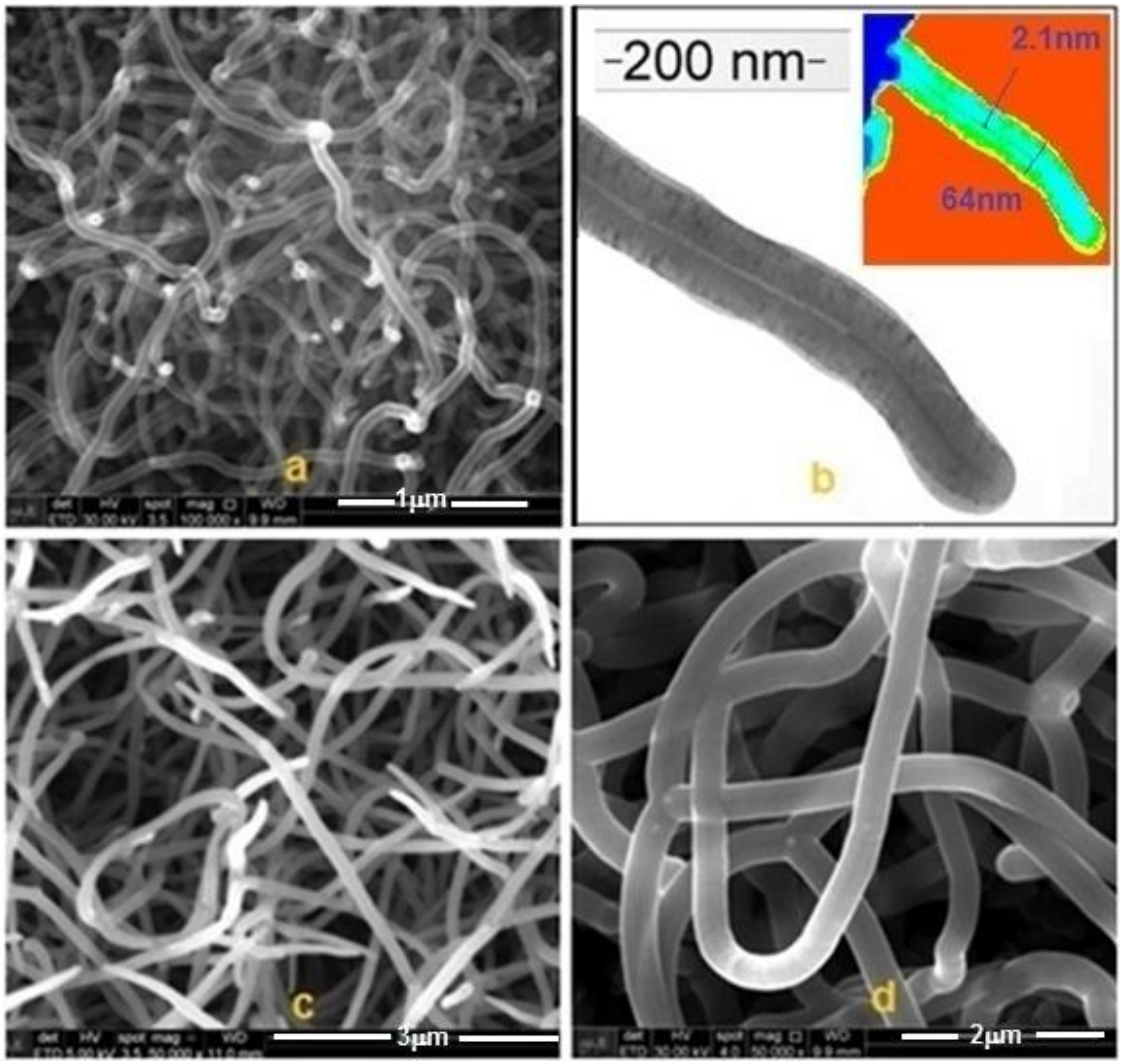


Figura 81 – a) CNT com diâmetro aproximado de 64 nm/18 ^{0}C. b) detalhe da Fig. 5a, via TEM e canto superior esquerdo o diâmetro interno e externo analisado por ImageJ. c) e d) CNT com diâmetro externo de 140 nm/15^{0}C e 360nm/5^{0}C,respectivamente.
Fonte: Isoldi (2020).

O gráfico da Figura 82, é uma relação entre o diâmetro do nanotubo formado em função da temperatura do calorímetro. Como discutido na fundamentação teórica, o diâmetro pode ser relacionado ao número de paredes (NWalls), e como se observa, ainda na Figura 82, que os nanotubos sintetizados pela cavidade são capazes de atingir centenas de paredes, para temperaturas do calorímetro em torno dos 5°C, e algumas dezenas, para temperaturas superiores a 16°C. Os MWCNTs são muito atraentes no transporte balístico multicanal. Segundo Li (LI, 2005), observações experimentais implicam em um comportamento de condução quase balístico que ocorre nos MWCNTs de grande diâmetro, o que pode ser atribuído à participação das múltiplas paredes no transporte elétrico.

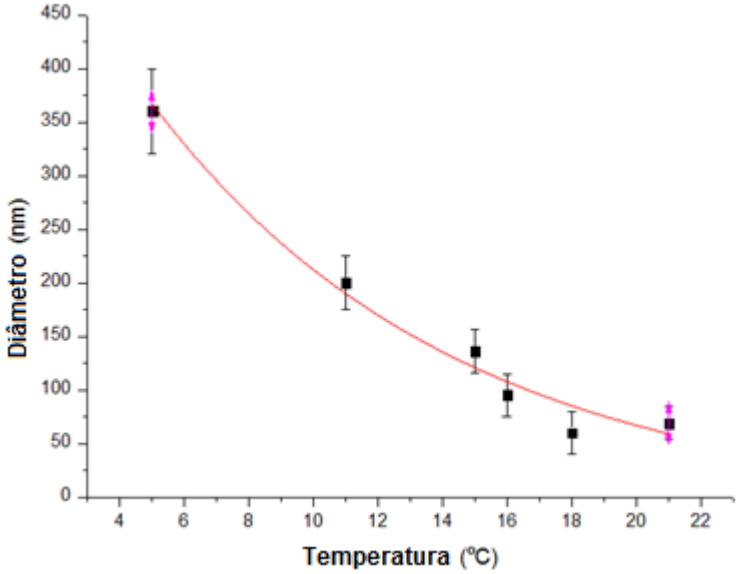


Figura 82 – Diâmetro dos nanotubos de carbono em função da temperatura do calorímetro
Fonte: Isoldi (2020).

4.8.1 Determinação das dimensões do sistema de vaporização

Como a fonte de carbono, no caso o álcool isopropílico empregado na síntese de CNT, está na forma líquida, a quantidade de vapor gerado pelo álcool e arrastado pelo argônio, depende exclusivamente da temperatura do sistema álcool-calorímetro. Como mencionado, o diâmetro do CNT, está relacionado à pressão de vapor da substância, sendo o álcool isopropílico suscetível a valores acentuados para pequenas variações de temperatura. A influência dos outros parâmetros, como tempo, e o próprio álcool isopropílico, não contribuem tanto na morfologia do CNT sintetizado. Além da pressão de vapor, outra questão fundamental é o fluxo de argônio, responsável pelo arraste do vapor de álcool e formação do plasma, fenômenos que vão ocorrer no interior da cavidade. É observado, que o fluxo formado em toda a extensão, deste o suporte (visto no cap.3) até o interior do tubo de quartzo, deva ser o mais laminar possível, para evitar turbulências que comprometeria a formação do plasma. Para esquivar de tais problemas, foi realizada uma simulação no *software* COMSOL *Multiphysics 4.3b*, usando os parâmetros relacionados ao argônio, como densidade e viscosidade, chegou-se ao dimensionamento mais adequado do sistema injetor de álcool, para o interior da cavidade.

Este simulador é projetado para determinação do dimensionamento de uma tubulação cilíndrica, o mesmo usado no suporte desenvolvido, e utiliza como parâmetros o número de Reynolds, que fornece bons indícios sobre a categorização de escoamentos laminares, escoamentos de transição, e turbulentos. O projeto leva em conta as dimensões sugeridas pelo COMSOL, principalmente com relação ao posicionamento do parafuso, responsável pela fixação do catalisador, onde há uma redistribuição deste fluxo, Figura 83, tornando-o o mais laminar possível.

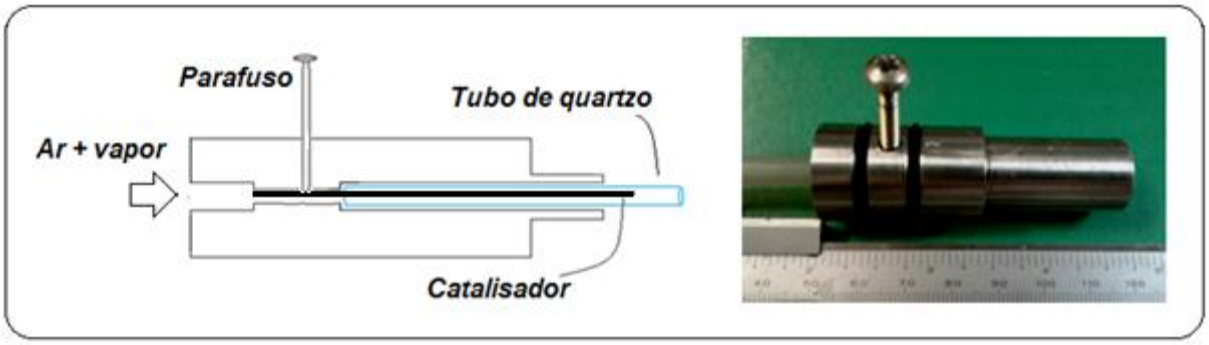


Figura 83 – Esquema do sistema de vaporizador; foto do conjunto
Fonte: Autor (2018).

A Figura 84, mostra o resultado da simulação, via COMSOL, onde é possível observar a distribuição do fluxo, sendo bastante laminar no interior do canal; a legenda no canto esquerdo da Figura 84 se refere a velocidade inicial do fluxo de argônio, 1L/min, ou cerca de 0,4 m/s, para um canal de 3,5 mm de raio, comprimento de 70 mm e o parafuso posicionado a 18 mm da entrada do Ar.

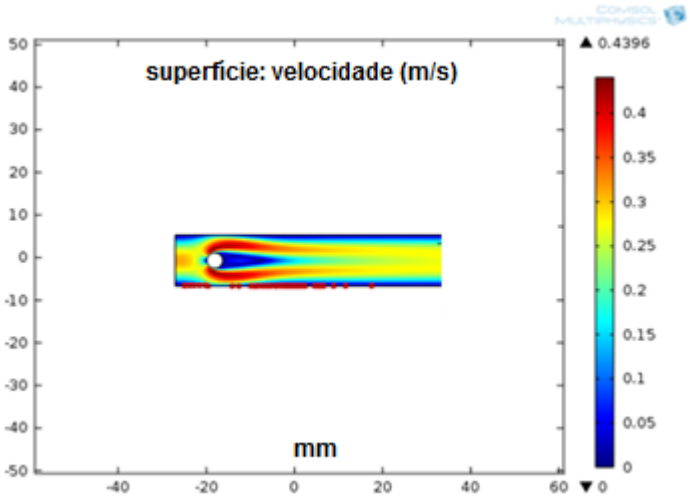


Figura 84 – Fluxo de argônio no vaporizador pelo simulador COMSOL *Multiphisics*
Fonte: Autor, 2018

4.8.2 Análise Termogravimétrica – TG

Como mencionado na fundamentação teórica, a análise TG é comumente usada para determinar a pureza dos nanotubos de carbono. Como protocolo inicial, foram levadas para o equipamento cerca de 15 mg de amostra do material sintetizado. O experimento foi realizado em conformidade aos protocolos; utilizou-se uma vazão de 78 mL/min de uma mistura oxidante (90% nitrogênio e 10% oxigênio), com taxa de aquecimento de 10 ºC/min, desde a temperatura ambiente até 1000 ºC.

A Figura 85, mostra os gráficos TGA e sua derivada DTG de uma amostra, sem nenhum tratamento de purificação. Um único pico DTG a 659°C mostra que há um único material em combustão na amostra, isto é, apenas CNTs. Não há pico correspondente ao carbono amorfo (em torno de 400°C) ou partículas de grafite (em torno de 750°C) (KUMAR,2008). Como resultado obtido, encontrou-se o peso residual da amostra de 40%, o que implica que cerca de 60% da massa do produto sintetizado é carbono, considerando uma perda inicial de água(umidade da amostra) em torno de 10%,da temperatura ambiente, até aproximadamente 100°C. É possível perceber ainda que a diminuição da massa do carbono se deve a presença do oxigênio, devido à oxidação do carbono e a consequente formação do dióxido de carbono gasoso.

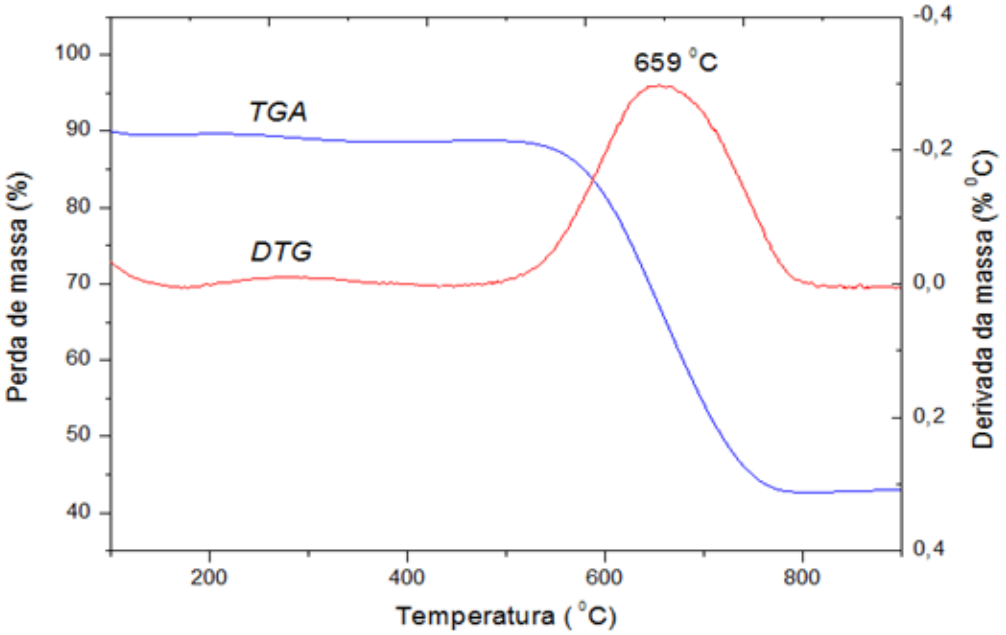


Figura 85 – Análise termogravimétrica do material nanoestruturado de carbono
Fonte: Autor (2020).

Ainda de acordo com a Figura 85, a estabilidade térmica é uma boa medida da qualidade geral de uma determinada amostra de nanotubo. A maior temperatura de oxidação está sempre associada a amostras mais puras e menos defeituosas.

4.8.3 Esferas de carbono

A possibilidade de outras formações, conforme destaca a Figura 86, se refere a uma sequência de ampliações de uma mesma região da amostra, é resultado do controle da temperatura do calorímetro, como já descrito, influencia na morfologia do material nanoestruturado de carbono.

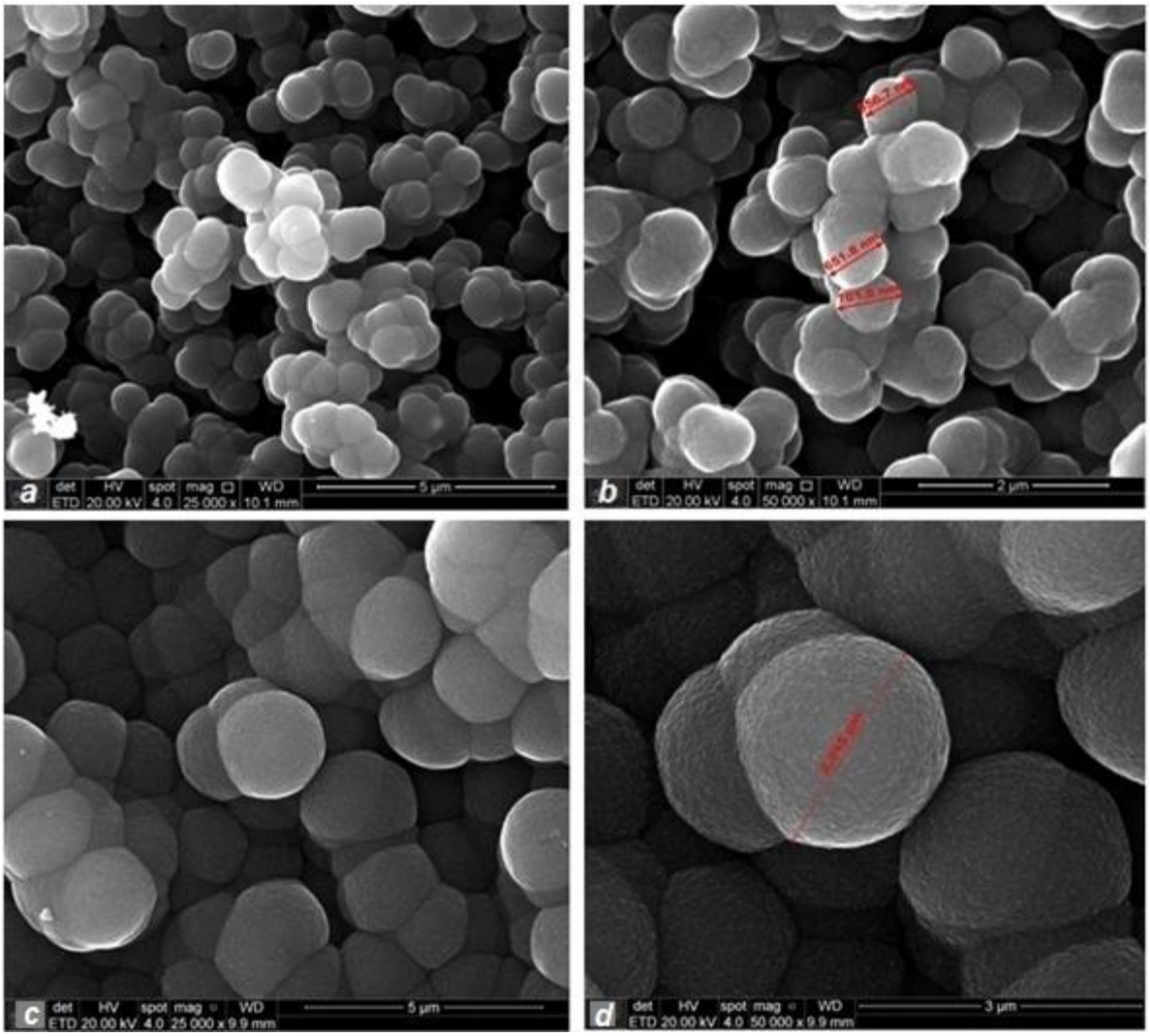


Figura 86 – Possibilidade de outras formações: esferas de carbono; sequências de a) a d) ampliação de uma mesma região da amostra
Fonte: Autor (2018).

No caso dos resultados obtidos, Figura 86, ou seja, a formação de esferas de carbono, foi possível com a diminuição da temperatura do calorímetro abaixo de 4°C. O estudo de estruturas como esta não é o foco do trabalho, embora relevante observar essas possíveis formações, como destaca Lee (LEE, 2014), as esferas de carbono dopadas com nitrogênio são testadas com sucesso para uso em materiais de eletrodo em super capacitores ou ainda, o efeito da adição de nano esferas de carbono à liga formadora de hidreto, utilizadas como eletrodo negativo em baterias recarregáveis do tipo Níquel-Hidreto Metal (CUSCUETA, 2012).

4.8.4 Diamante Hexagonal

Assim como houve a possibilidade da formação de esferas de carbono, outras estruturas interessantes também formam observadas, a partir de diferentes catalisadores. O círculo destacado em vermelho da Figura 87, se refere a uma estrutura conhecida como diamante hexagonal ou Lonsdaleite (MISRA,2006); e Figura 88, o espectro Raman da estrutura.

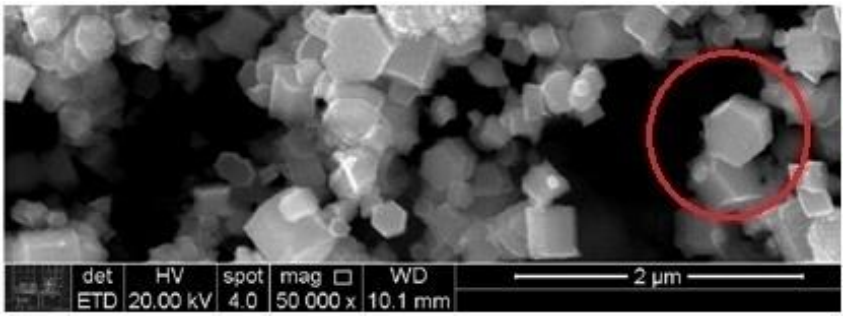


Figura 87 – Possibilidade de outras formações: diamante hexagonal
Fonte: Autor (2020).

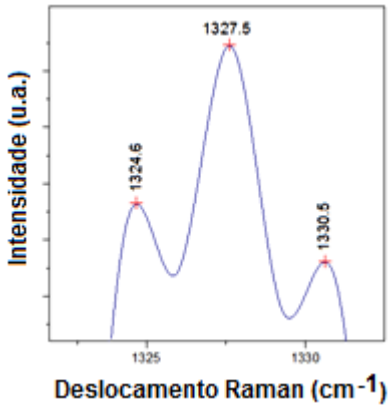


Figura 88 – Espectro Raman do diamante hexagonal
Fonte: Autor (2020).

Capítulo - 5

5 CONCLUSÕES

Atualmente, os principais métodos para obtenção dos nanotubos de carbono empregam as seguintes técnicas: CVD, descarga por arco e ablação à Laser. O presente trabalho tem como finalidade obter nanotubos de carbono através de uma tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica. Como ponto de partida, o trabalho focou no desenvolvimento de uma cavidade ressonante, para produção de plasma à pressão atmosférica, tendo às micro-ondas como fonte de energia. A primeira parte do trabalho, foi bem sucedida, uma vez que, o equipamento se mostrou bastante robusto; inúmeros testes foram realizados, de modo a obter ajustes precisos, não só para a manutenção do plasma, como evitar possíveis avarias. Um desses ajustes, se refere à distância entre as tampas laterais do cilindro, ou seja, o comprimento do cilindro; distância essa, fundamental para o funcionamento da cavidade, ou ainda, para que as ondas eletromagnéticas possam entrar em ressonância no interior da cavidade. O plasma gerado, foi caracterizado por espectroscopia óptica, resultando na temperatura de excitação de 3400 K. Diante dos bons resultados da cavidade, a próxima etapa foi destinada na síntese de nanotubos de carbono, que, conforme a teoria, são necessários basicamente três fatores: matéria-prima (carbono), catalisador metálico e calor. Como matéria-prima foi utilizado o álcool isopropílico usado para limpeza de componentes eletrônicos, por ser de fácil obtenção; o metal empregado como catalisador consiste em um arame de ferro galvanizado, usado em diversas aplicações, e também encontrado com grande facilidade; e a fonte de energia, como já mencionado, o plasma.

Portanto, os resultados produzidos são bastante otimistas, uma vez que, foi possível utilizar a energia proveniente do plasma, gerado e mantido por uma cavidade ressonante, tendo as micro-ondas como fonte de energia, para produzir nanotubos de carbono. Como descrito, o sistema proposto trabalha à pressão atmosférica, portanto dispensa qualquer equipamento de vácuo, tornando a produção de CNTs ainda mais em conta, uma vez que, as matérias-primas envolvidas são relativamente de baixo valor, além de ser encontradas facilmente. Outro ponto de destaque, é a possibilidade de produzir CNTs com diferentes diâmetros, uma vez que o diâmetro do CNT produzido é dependente da quantidade de vapor de álcool isopropílico introduzido no interior do tubo de quartzo, controlado pela temperatura do calorímetro; outros processos de síntese como o próprio CVD utiliza partículas metálicas usadas como catalisador do mesmo diâmetro do CNT pretendido, tornando o processo mais trabalhoso, e com um gasto de tempo considerável. Com relação à produção, foi possível sintetizar cerca de 0,12 mg de CNTs em apenas cinco minutos, e de boa qualidade, uma vez que as razões I_D/I_G, revelaram via espectro Raman um valor menor que uma unidade, sem a necessidade de processos extras de purificação. Com relação à cavidade ressonante, trata-se de um equipamento com pequenas dimensões, cerca de 1000 cm^3, leve e de fácil transporte, possibilitando ainda em aplicações nas áreas de ensino e pesquisa. A manutenção da cavidade é outro ponto bastante positivo, uma vez que o magnetron e os dispositivos elétricos envolvidos para colocá-lo em funcionamento, são os mesmos usados em fornos convencionais, sendo de fácil manutenção e baixo custo.

Capítulo - 6

6 TRABALHOS FUTUROS

O enfoque da tese está na síntese de nanotubos de carbono, utilizando a cavidade ressonante e tendo as micro-ondas como fonte de energia, mas outras estruturas também podem ser exploradas, como a síntese de grafeno, em que a mudança do catalisador e outros parâmetros se fazem necessários. Além do grafeno, estruturas como as esferas de carbono, como apresentado brevemente nos resultados, também podem ser obtidas, e mais uma vez, o conhecimento completo dos parâmetros são exigidos para o controle do diâmetro das esferas; estruturas mais complexas, como o diamante hexagonal, também apresentado brevemente nos resultados, podem ser desenvolvidos, desde que, alcancem as condições necessárias; portanto, o estudo da influência de novos materiais usados como catalisador, além da combinação de outros parâmetros, como fluxo de gases temperatura do processo entre outros, são fundamentais para síntese de outras estruturas. Retornando na de síntese de nanotubos de carbono, como proposto e descrito na tese, foi utilizado um tubo de quartzo com diâmetro interno de 7 mm, ideal para formação de plasma, assim como a dissociação do álcool isopropílico em seu interior; outros diâmetros maiores poderiam ser testados, talvez aumentado a produção dos CNTs.Conforme apresentado na tese, os reatores CVD utilizam guias de onda em suas configurações, limitando a área de deposição, devido à presença dos guias de onda presentes nesta geometria. Como a cavidade ressonante se mostrou uma excelente fonte de energia, a possibilidade de aplicação em reatores CVD, também é outro ponto muito interessante que poderia ser desenvolvido. Todos os testes realizados com a cavidade ressonante utilizava apenas um magnetron, responsável pela geração das micro-ondas de 2,45 GHz; a partir disso, pode se pensar em uma cavidade com dois magnetrons, desde que as ondas resultantes, no interior da cavidade, não sejam destrutivas. Portanto, o aprofundamento no estudo da cavidade ressonante abre inúmeras possibilidades, tanto na área da produção de novos materiais, como na aplicação em reatores como fontes de energia, em diversos arranjos e geometrias.

TRABALHOS PUBLICADOS

16th Latin American Workshop on Plasma Physics LAWPP-2017. Mexico City, 4-8 September, Electronic Temperature in Microwave Plasma Torch, Poster Contribution, 2017.

ISOLDI M.; OZONO E.M.; MANSANO R.D. Excitation Temperature Measurements on a New Atmospheric Microwave Plasma Torch**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications**, v.2, p. 1- 5, 2018.

ISOLDI M.; OZONO E.M.; MANSANO R.D.; JUNIOR D. L. R. Simple and Low-Cost Technique for Carbon Nanotube Synthesis. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v.19,p.760-763, 2020.

28º SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da Universidade de São Paulo - Participou como avaliador, 2020.

ISOLDI M.; OZONO E.M.; MANSANO R.D. Replacement of waveguides by a resonant cavity in a microwave CVD reactor. **IEEE Transactions on Plasma Science**, 2021.

REFERÊNCIAS

ABE, I.Y. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, 2014.

AJAYAN,P.M. Nanotubes from carbon. **Chem.Rev**, v.99, n.7, p.1787-1799, 1999.

ALMEIDA,L. R.; DELAIBA, A. C. Modelagem de Fornos Micro-Ondas no Contexto da Qualidade de Energia Elétrica. **VI Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos**, 2016.

ALONSO, M.; FINN J., E., **Física um curso universitário -** Campos e ondas. Edgard Blucher, 1972. v. 2.

ANDO, Y.; Zhao, X.; SUGAI, T.; KUMAR M. Growing carbon nanotubes. **Mater Today,** v 7:22–29, 2004.

ARORA, N.; SHARMA, N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes. Diamond & Related Materials Comprehensive review. **Elsevier,** v.50.p.135–150, 2014.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM E2456-06 - Standad Terminology relating to nanotechnology**. Disponível em: <https://www.bsigroup.com> Acesso em: 17 Abril 2018.

BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. **eXPRESS Polymer Letters** v.6, No.7.p 601–608, 2012.

BOUMANS, PWJM, **Inductively coupled plasma emission spectroscopy**. Part 2, John Wiley & Sons, 1987.

BSI - British Sandards. **PAS 71:2005 - Vocabulary nanoparticles**. Disponível em: <http://www.astm.org/standards E2456.htm> Acesso em: 17 Abril 2018.

BUZAROVSKA, A., et al. Thermal analysis of multi-walled carbon nanotubes material obtained by catalytic pyrolysis of polyethylene, **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, p. 373–379, 2015.

CARVALHO, R. P. **Temas Atuais de Física**: Micro-ondas. Sociedade Brasileira de Física, 1a ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

CASTELLAN,G.W. **Físico-Química**. Livros técnicos e científicos, 1972, v.1.

CCDM - **Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais**. Date created: March 26, 1995. Disponível em: http://www.ccdm.ufscar.br/ensaios-quimicos/espectrometria-de-emissao-optica-por-centelha-s-oes/ Acesso em: 09 Set. 2020.

CHANG, R. **General chemistry:** the essential concepts. 4th McGraw-Hill, 2006.

CHEN,J.; LIU B.; GAO, X.; Xu,D. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Royal society of chemistry**, v.8, p.28048-28085, 2018.

CHIODARELLI, N. et al. Correlation between number of walls and diameter in multiwall carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. **Elsevier**. v. 50, p.1748 –1752. 2012.

COMBES, P.F. **Micro-ondes, Lignes, guides et cavités** .Dunod, Paris, 1996, v.1.

CONRADS, H.; SCHMIDT M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Sci. Technol**, v.9, p 441–454, 2000.

CUSCUETA, D.J.;CORSO, H.L., ARENILLAS, A.; MARTÍNEZ, P.S.. Efecto Electroquímico de Nanoesferas de Carbono en Aleación AB_5. **Revista Tecnología y Ciencia,** n.10, p. 20 - 26, 2012.

DRESSELHAUS, M.S. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy**. Nano Lett.,** v10, p.751–758, 2010.

DINIZ, B.; FREIRE G.F.O. **Ondas Eletromagnéticas**, Rio de Janeiro, LTC SA, 1973.
EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature,** v. 358, p.220–222, 1992.

FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C; GONÇALVES, N.S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman, **Química Nova**, v. 20. p. 319-323, 1996.

FREIMAN, S.; HOOKER S.; MIGLER K.; AREPALLI S. **Measurements Issues in Single-wall Carbon Nanotubes**. National Institute of Standards and Technology, Special Publication, Washington , USA, 2008. 78p.

GHASEMI, A. et al. Carbon nanotubes in microfluidic lab-on-a-chip technology: current trends and future perspectives.**Springer Microfluid Nanofluid**, p.1-19, 2017.

GREEN, M. K.; BORRÁS, M.C.; WOSKV P.P. Electronic Excitation Temperature Profiles in an Air Microwave Plasma Torch. **IEEE** Transactions on plasma science, v. 29, n.2. p.399-405, 2001.

GROBERT, N. Carbon nanotubes - becominng clean. **Materials Today**, v.10, n.1-2, p.28-35, 2007.

GUO T.; NIKOLAEV P.; RINZLER A.; TAMANEK D.; COLBERT D.T.; SMALLEY R.E. Self-assembly of tubular fullerenes. **American Chemical Society**, v.99,p.10694-10697, 1995.

HALLIDAY, D.; RESNICK, Robert. **Física**. 4th Rio de Janeiro: LTC, 1984, v.4.

IIJIMA, S.Helical microtububeles of graphitic carbon. **Nature,** v.354, p56-58,1991.

IMPASTEC, Disponível em <www.implastec.com.br> Date created: 1982. Acesso em: 14 Fev. 2018.

ISOLDI, M. **Construção de uma tocha indutiva para obtenção de plasma térmico à pressão atmosférica**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, 2013.

ISOLDI M.; OZONO E.M.; MANSANO R.D.; JUNIOR D. L. R. Simple and Low-Cost Technique for Carbon Nanotube Synthesis. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, 2020.

JAURIS I. et al.Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. Disc. **Scientia Série: Ciências Naturais e Tecnológicas**, S. Maria, v. 12, n. 1, p.125-137, 2011.

JUSTINIANO, L. S. et al. Tratamento de alcatrão e metano por plasma micro-ondas. **Anais do XVI ENCITA, ITA,** 20 de outubro de 2010.

KATARA H.; KUMAZAWA Y.; MANIWA Y.; OHTSUKA Y; SEN R.; SUZUKI S.; ACHIBA Y. Diameter control of single-walled carbon nanotubes. **Elsevier Carbon** 38. 1691–1697. 2000.

KIM,Y.A. et al. Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge. **Elsevier**, v.50, p. 4588–4595. 2012.

KONG,P.C.;PFENDER, E. Plasma synthesis of ceramics: A review, material processing theory and practices, **Elsevier**, 1992.

KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O´BRIEM, S.C.; CURL, R.F.;SMALLEY, R.E. C-60-buckminterfullerene. **Nature**, v.318, p.162-163, 1995.

KUMAR, M. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. **Publisher InTech**, v.8. p.147-170, 2011.

KUMAR, M.; GIGAS, Y. A. Growth of Carbon Nanotubes Defence. **Science Journal**, v. 58, n. 4, p. 496-503, 2008.

LEHMAN, H. J. et al, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, **Elsevier, Carbon** 49, 2011, p. 2581-2602.

LAOUILLEAU, L.;LAROCHE,G. **Les plasmas dans l'industrie**, Paris: ed, Electra, p.320, 1990.

LEE,W.H.; MOON, J.H. Monodispersed N-Doped Carbon Nanospheres for Supercapacitor Application, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6. p. 13968-13976, 2014.

LI, H. J.; LU,W.G.; Li J.J.;, BAI X.D.; GU, C.Z. Multichannel Ballistic Transport in Multiwall Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**. PRL **95,** 086601. 2005.

LITVAK, A.G. **Strong Microwaves:** Sources and Applications. Nizhny Novgorod: Institute of Applied Physics RAS, 2008, v.2.

LIU,C.J.; GEN-HUI XU.; WANG, T. Non thermal plasma approaches in CO_2 utilization. **Ful Processing Techonology**, v. 58, p. 119-134, 1999.

MANSFIELD E.; KAR A.; Wang C.M.; ANN N. Chiaramonti, Statistical sampling of carbon nanotube populations by thermogravimetric analysis. **Springer**, v. 405, p.8207–8213, 2013.

MAROTTA, A. Determination of axial thermal plasma temperatures without abel inversion, **J. Phys D: Applied Physics**, v.27, p.268-272, 1994.

MISRA, A.; TYAGI.P.K.; Brajesh S. YADAV, B.S.; RAI,P.;MISRA,D.S.Hexagonal diamond synthesis on *h*-GaN strained films**.** **Applied physics letters**, 89, 071911, 2006.

NIST - **National Institute of Standards and Technology.** Date created: March 17, 2010, Available Online: 20 March 2017. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>Acesso em 15 Jan.2019.

NOZAKI, T.; OKASAKI, K.**.** Carbon nanotube syntesis in atmospheric pressure glow discharge:a review. **Plasma proces. polym**, v. 5, p. 300-321, 2008.

OCEAN OPTICS, Disponível em: <www.oceanoptics.com> Date created: 1989. Acesso em: 14 Dez. 2012.

OKUNO E.; Caldas I.L.; ,Chow C. **Física para ciências biológicas e biomédicas**. Harbra 1982.

OLIVEIRA, B. L. **Síntese de nanotubos de carbono(NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO3 E Fe/NTC como catalisador**. Dissertação de mestrado. Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

OSEPCHUK, J. M. Microwave Power Application.**IEEE** Transcations on Microwave Theory and Techiniques, v.50, p.975-985, 2002.

PITKETHLY,M.J. Nanoparticles as building blocks?. **Nano Today**, v.36, p.36-42, 2003.

PRASEK, J. et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. **Journal of Materials Chemistry**, v.21. p.15872-15884, 2011.

RAO, C.N.R.; SATISHUKUMAR, B.C.;GOVINDARAJ, A.; NATH, M. Nanotubes. **Chemphyschem**, v.2. p.78-105, 2001.

ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering:** Prinples. Institute of Physicsl, Philadelphia: Publishing Bristol, 1995. v. 1

ROUSSY, G.; PEARCE, J. A**. Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields**. Physical and Chemical Processes, John Wiley & Sons: Chichester, 1995.

SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of grapheno and carbon nanotubes. **Adavances in Physics**, v. 60. p. 413-550, 2011.

SEE, C. H.; HARRIS, A. T., "A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition", Ind. **Eng. Chem. Res**., v. 46, n. 4, pp. 997-1012. 2007

SCHÄFFEL F., et al. Tailoring the diameter, density and number of walls of carbon nanotubes through predefined catalyst particles. **Phys Stat Sol**. (a) 205, no.(6), p.1382–1385. 2008.

SHAH, K. A.; BILAL, A. T. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. Materials Science in Semiconductor Processing. **Elsevier**, v. 41, p.67–82, 2016.

SOLA, A.; CALZADA, M.D.; GAMERO, A. On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge. **Journal of Physics**, v.28, p.1099-1110, 1995.

SZABÓ, A. et al. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials**. Materials**, v. 3, p. 3092-3140, 2010.

TERRANOVA, M. L.; VITO S.; ROSSI, M. The World of Carbon Nanotubes: An Overview of CVD Growth Methodologies. **Chem. Vap. Deposition**, v.12, p. 315–325, 2006.

THESS, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**. v.276, p.483-487,1996.

THIÊN-NGA, L.; BONARD, J.M.; GÁAL, R.; FORRÓ, L. Comparision of catalytically grown and arc-discharge carbon nanotubes tips**. Appl. Phys. Lett**., v.80, n.5, p.850-852, 2002.

THOSTENSON, E.T., RENB Z., CHOUA, T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Elsevier**, v. 61, pp. 1899-1912, 2001.

TIPLER, P. A. **Física para cientistas e engenheiros:** Eletricidade e Magnetismo, Óptica. 6th ed. LTC, 2009. v.2.

VENKATARAMAN, A. et al. Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications. **Nanoscale Research Letters,** p.1-47, 2019.

XIE, C; DINNO, M. A.; LI, Y. Near-infrared Raman spectroscopy of single optically trapped biological cells.**Optical Society of America** v.27, p.249-251, 2002.

YAKOBSON, B.I.; SMALLEY, R.E. Fullerene Nanotubes: $C_{1,000.000}$ and Beyond. **Am. Science**, v.85, n.4, p.324-337,1997.

ZHANG, Q. et al. Characteristics of Microwave Plasma Torch at Atmospheric Pressure. **IEEE** Transactions on plasma science, v. 38, n.11, p. 3197-3200, 2010.