

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LARISSA SOLANO DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO
POR PECVD**

Sorocaba
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LARISSA SOLANO DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO
POR PECVD**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof^a. Dra. Luciana Sgarbi Rossino

Sorocaba
2021

Almeida, Larissa Solano de

Produção e Caracterização de Nanoestruturas de Carbono por PECVD / Larissa Solano de Almeida -- 2021. 111f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Luciana Sgarbi Rossino
Banca Examinadora: Marystela Ferreira, Nazir Monteiro dos Santos
Bibliografia

1. Grafeno. 2. Nanotubo de Carbono. 3. Plasma. I. Almeida, Larissa Solano de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Larissa Solano de Almeida, realizada em 19/03/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino (Fatec-SO)

Profa. Dra. Marystela Ferreira (UFSCar)

Profa. Dra. Nazir Monteiro dos Santos (UNILA/ILATI)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida maravilhosa, por tudo que conquistei na minha vida e por ter me guiado até o mestrado.

Agradeço à minha orientadora, Prof. Dra. Luciana Sgarbi Rossino, por ter me oportunizado a minha primeira iniciação científica, que deu início do meu conhecimento científico, e também por toda a paciência, por toda a inspiração, apoio, conhecimento e amizade.

Agradeço em especial a minha mãe, Matilde, por ser o meu exemplo de mulher forte e guerreira, por me apoiar em tudo e pelo amor incondicional. Também agradeço ao meu pai, Tadeu, pelo amor e o apoio. Eu amo vocês!

Agradeço a minha irmã, Stela, aos meus sobrinhos, Henry e Erick e ao meu cunhado, pelo amor e torcida por mim. Agradeço a minha família, em especial as minhas tias, Marina, Mazé e Iza, as minhas primas Kelly, Luciana e Marília pelo incentivo, apoio e carinho.

Agradeço aos meus amigos do LabTES e do Prédio 2, em especial ao Prof. Dorigão, a Prof. Silvia e a Prof. Elaine por todo o conhecimento, apoio, ajuda, atenção e carinho. Aos meus amigos, Andressa, Miguel, Cesar, Lucas, Fábio, Alan, Mateus, Felipe, Karine, Maicon e Rafael, pelo companheirismo, apoio, ajuda e por me proporcionarem muitas risadas.

Agradeço aos meus amigos, em especial a Maria Eduarda, Tamires, Glauciane e Zilda, por todo apoio, incentivo e amizade.

Agradeço a UFSCAR, ao PPGCM e a todos meus professores, pelo conhecimento e apoio acadêmico e estrutural. Também agradeço a todos os meus professores e a todas instituições de ensino em que estudei. Agradeço a FATEC-Sorocaba e ao LabTES, por ter me recebido desde a iniciação científica, me dando sempre apoio estrutural.

Agradeço ao LaPTec- UNESP, em especial a Prof. Elidiane, Prof. Nilson, Prof. Rita, Rafael Parra, Thais, Daniela Branco, Lucas, Ricardo, Raul pela ajuda, conhecimento e pelo suporte dos equipamentos.

Agradeço a UNICAMP, em especial ao Prof. Hudson Zanin e ao Lenon Henrique, pelas análises de Raman.

Agradeço ao Prof. Francisco da UFSCAR-SO, pela ajuda com as análises de DRX. Também a Prof. Marystela da UFSCAR-SO e a Cris, pela ajuda com as medidas eletroquímicas.

Agradeço a Mônica Freitas do IQ – UNESP Araraquara, pela atenção com as análises de MET.

Agradeço principalmente à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro com a bolsa concedida, que me permitiu os dois anos de formação acadêmica diferenciada e de qualidade.

RESUMO

Nas últimas décadas os estudos e descobertas relacionadas às nanoestruturas de carbono foram intensificados, citando-se os nanotubos de carbono, grafeno e seus derivados. Essas estruturas possuem propriedades físicas e químicas únicas, atribuídas às suas estruturas, podendo ser aplicadas em diversas áreas. Na área da biomedicina as nanoestruturas de carbono recebem destaque pela biocompatibilidade com o corpo humano. Os filmes de carbono amorfo possuem grande potencial para serem aplicados em revestimento de implantes, como o grafeno e os seus derivados também apresentam tal potencial. No entanto, métodos convencionais de síntese requerem temperatura elevada, podendo alcançar 1000° C. Dessa forma o método de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) tem sido explorado para sintetizar as nanoestruturas de carbono, devido à produção em escala relativamente grande e em baixa temperatura de tratamento. O objetivo deste trabalho é a produção e caracterização de nanoestruturas de carbono pela técnica de PECVD com fonte DC-pulsada, utilizando substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304. O crescimento das nanoestruturas de carbono foi realizado através da utilização dos precursores CH₄ e H₂ utilizando como catalisador filmes de óxidos dos substratos, estudando a influência da tensão na formação do catalisador e a influência da adição do argônio e fluxo total dos gases no crescimento das nanoestruturas de carbono. As técnicas para a caracterização das nanoestruturas formadas foram a difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas eletroquímicas. Os resultados obtidos se mostraram promissores para a produção de nanoestruturas de carbono por PECVD, cuja técnica favoreceu o crescimento do grafeno, nanotubo de carbono e filmes DLC sobre os substratos oxidados em função dos parâmetros de tratamento para temperaturas abaixo do convencional. O argônio se mostrou necessário para a obtenção de estruturas cristalinas, como o grafeno e os nanotubos de carbono. O grafeno produzido apresentou de 2 a 5 folhas e os nanotubos de carbono são de paredes múltiplas. Os materiais obtidos apresentaram boa qualidade podendo ser empregados em diversas áreas. Assim, a técnica PECVD utilizando fonte DC-pulsada foi eficaz na obtenção de estruturas características do grafeno, nanotubo de carbono e carbono amorfo a baixa temperatura, obtidas de acordo com os parâmetros de tratamento.

Palavras-chave: grafeno, nanotubo de carbono, plasma, oxidação, fonte DC-pulsada.

ABSTRACT

In recent decades, studies and discoveries related to carbon nanostructures have been intensified, mentioning carbon nanotubes, graphene and their derivatives. These structures have unique physical and chemical properties, attributed to their structures, and can be applied in different areas. In the area of biomedicine, carbon nanostructures are highlighted for their biocompatibility with the human body. Amorphous carbon films have great potential to be applied in implant coating, as graphene and its derivatives also have such potential. However, conventional synthesis methods require high temperature, reaching 1000° C. Thus, the plasma-assisted chemical vapor deposition (PECVD) method has been explored to synthesize carbon nanostructures, due to relatively large-scale production and at low treatment temperature. The objective of this work is the production and characterization of carbon nanostructures by the PECVD technique with a DC-pulsed source, using substrates of copper, nickel, titanium and stainless steel 304. The growth of carbon nanostructures was carried out through the use of CH₄ precursors and H₂ using oxide films of substrates as catalyst, studying the influence of stress on the formation of the catalyst and the influence of the addition of argon and total gas flow on the growth of carbon nanostructures. The techniques for the characterization of the formed nanostructures were X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical measurements. The results obtained proved to be promising for the production of carbon nanostructures by PECVD, which technique favored the growth of graphene, carbon nanotube and DLC films on oxidized substrates as a function of treatment parameters at temperatures below the conventional one. Argon was shown to be necessary to obtain crystalline structures, such as graphene and carbon nanotubes. The graphene produced had 2 to 5 layers and the carbon nanotubes have multiple walls. The materials obtained presented good quality and could be used in several areas. Thus, the PECVD technique using pulsed DC source was effective in obtaining characteristic structures of graphene, carbon nanotube and amorphous carbon at low temperature, obtained according to the treatment parameters.

Keywords: graphene, carbon nanotube, plasma, oxidation, pulsed-DC source.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado excitado.....	20
Figura 3. 2 - Representações da configuração dos orbitais do átomo de carbono nas hibridizações sp , sp^2 e sp^3	21
Figura 3. 3 - Representações das estruturas cristalinas (a) do grafite e (b) do diamante.....	22
Figura 3. 4 -Representação das nanoestruturas de carbono (a) do fulereno (0D), (b) do nanotubo de carbono (1D), (c) do grafeno (2D) e (d) do carbono tipo diamante – DLC (3D).....	23
Figura 3. 5 - Representação de uma folha de grafeno e a configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno.....	26
Figura 3. 6 - Imagens da estrutura de grafeno obtida por MET e imagens coloridas obtidas por software (cor verde para regiões sem defeitos, cor rosa para regiões com desordem e cor azul para regiões com defeitos) (a) grafeno sem defeitos, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.	27
Figura 3. 7 - Esquema do mecanismo de crescimento do carbono na superfície metálica pela técnica de CVD.....	36
Figura 3. 8 - Representação das estruturas a base de carbono obtidas por espectroscopia Raman.	38
Figura 3. 9 - Espectros Raman obtidos com laser 514 nm (a) do grafeno cristalino, (b) do grafeno com defeitos e (c) do grafeno altamente desordenado.	39
Figura 3. 10 - Espectros Raman da banda 2D na região de 2600 a 2800 cm^{-1} relacionados com a quantidade de camadas (a) laser 514 nm, (b) laser 633 nm.	39
Figura 3. 11 - Ilustrações (a) Defeitos pontuais, (b) Defeitos de linha e (c) Estrutura do grafeno com os dois tipos de defeitos.....	40
Figura 3. 12 - Gráfico para determinação dos defeitos pontuais (L_D) a partir dos parâmetros obtidos por Raman.....	41
Figura 3. 13 - Gráfico para determinação dos defeitos em linha (L_a) a partir dos parâmetros obtidos por Raman.....	42
Figura 3. 14 - Difrátogramas característicos do grafite, do óxido de grafeno e do grafeno.....	44
Figura 3. 15 - Micrografias obtidas por MET (a) filme DLC, (b) grafeno e (c) nanotubo de carbono múltiplas paredes.	45
Figura 4. 1 - Sistema de Tratamento a Plasma do LabTES.....	47

Figura 5. 1 - Imagens da superfície do substrato de cobre oxidado a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).....	55
Figura 5. 2 - Imagens das superfícies do substrato de níquel oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).....	57
Figura 5. 3 - Imagens das superfícies do substrato de titânio oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).	58
Figura 5. 4 - Imagens das superfícies do substrato de aço inox 304 oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul)...	59
Figura 5. 5 - Imagens das superfícies do substrato de cobre oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).....	60
Figura 5. 6 - Imagens das superfícies do substrato de níquel oxidado do a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).	61
Figura 5. 7 - Imagens das superfícies do substrato de titânio oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).	62
Figura 5. 8 - Imagens das superfícies do substrato de aço inox 304 oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul)...	63
Figura 5. 9 - Proporção atômica de oxigênio para os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 em diferentes tempos (300, 900 e 1800 s) e em diferentes tensões de oxidação a plasma (a) 600 V e (b) 700 V.	64
Figura 5. 10 - Difrátogramas do substrato de cobre (a) OXI_600V e (b) OXI_700V.....	66
Figura 5. 11 - Difrátogramas dos substratos de níquel (a) OXI_600V e (b) OXI_700V.	68
Figura 5. 12 - Difrátogramas dos substratos de titânio (a) OXI_600V e (b) OXI_700V.	70
Figura 5. 13 - Imagens das amostras (a) CNC_OXI600V1800s_Cu, (b) CNC_OXI700V1800s_Cu, (c) CNC_OXI600V300s_Ni e (d) CNC_OXI700V300s_Ni....	71
Figura 5. 14 - Espectros Raman das nanoestruturas crescidas no substrato de cobre.	72

Figura 5. 15 - Espectros Raman das nanoestruturas crescidas no substrato de níquel.	74
Figura 5. 16 - Espectros Raman dos tratamentos CNC_S/OXI (sem formação de catalisador) em diferentes substratos.....	75
Figura 5. 17 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas do carbono formadas variando o fluxo de argônio nas amostras de cobre.....	76
Figura 5. 18 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas do carbono formadas variando o fluxo de argônio nas amostras de níquel.....	77
Figura 5. 19 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas de carbono para o tratamento CNC_OXI_600V_30_F295sccm para o substrato de titânio e aço inox (AISI 304).....	78
Figura 5. 20 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas de carbono CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu.....	79
Figura 5. 21 – Espectro Raman com ênfase na banda 2D para a determinação da quantidade de camadas formadas nas nanoestruturas de carbono obtidas para os tratamentos CNC_OXI600V1800s_295sccm_304, CNC_S/OXI_Ti, CNC_OXI600V1800s_Ni e CNC_OXI600V1800s_Cu.....	82
Figura 5. 22 - Difratoogramas obtidos das amostras CNC_OXI600V1800s_Ni (linha vermelha) e CNC_AR0_Ni (linha preta).....	83
Figura 5. 23 - Espectros Raman das amostras CNC_AR0_Ni, CNC_OXI600V1800s_Ni, CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu (borda).....	84
Figura 5. 24 - Imagens obtidas por MET da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni (a) escala de 1 µm, (b) escala de 100 nm, (c) escala de 200 nm – com destaque nas camadas e (d) escala de 200 nm.....	86
Figura 5. 25 - Imagens obtidas por MET da amostra CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu, das estruturas obtidas na borda da amostra (a) escala de 100 nm – com medida do comprimento, (b) escala de 20 nm, (c) escala de 10 nm e (d) escala de 10 nm – com medida do diâmetro.	87
Figura 5. 26 - Imagens obtidas por MET da amostra CNC_AR0_Ni.....	88
Figura 5. 27 - Voltamogramas da amostra OXI_600V1800s_Ni em NaOH 0,1 M (curva em preto) e NaOH 0,1 M e Glifosato 0,235 mM (curva em vermelho) a uma velocidade de varredura de 0,05 V/s.....	89
Figura 5. 28 - Voltamogramas da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni em NaOH 0,1 M (curva em preto) e NaOH 0,1 M e Glifosato 0,235 mM (curva em vermelho) a uma velocidade de varredura de 0,05 V/s.....	90

Figura 5. 29 - Voltamogramas da amostra CNC_AR0_Ni em NaOH 0,1 M (curva em preto) e NaOH 0,1 M e Glifosato 0,235 mM (curva em vermelho) a uma velocidade de varredura de 0,05 V/s. 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 – Parâmetros de tratamento estudados para a etapa da oxidação realizadas com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304.....	48
Tabela 4. 2 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 com variação do tempo e tensão do catalisador.	49
Tabela 4. 3 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 sem a oxidação a plasma.	50
Tabela 4. 4 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 com variação do fluxo de argônio.	50
Tabela 4. 5 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 com variação do fluxo total de gases.	51
Tabela 5. 1 - Análise de defeitos a partir do espectro Raman.....	80

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	JUSTIFICATIVA	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	20
3.1	CARBONO.....	20
3.2.	FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO.....	22
3.3.	GRAFENO E SEUS DERIVADOS.....	25
3.3.1.	Propriedades	28
3.3.2.	Aplicações	30
3.4.	SÍNTESES DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO	31
3.4.1.	Técnicas de síntese	31
3.4.2.	Catalisadores	34
3.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1.	SUBSTRATOS.....	46
4.2.	SISTEMA DE TRATAMENTO A PLASMA	46
4.3.	PRODUÇÃO DOS CATALISADORES	48
4.4.	CRESCIMENTOS DAS NANOESTRUTURAS DE CARBONO	48
4.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
4.5.1.	Microscopia eletrônica de varredura – MEV e Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS	52
4.5.2.	Difração de Raio-X – DRX	52
4.5.3.	Espectrometria Raman	53
4.5.4.	Microscopia eletrônica de transmissão – MET	53
4.5.5.	Medidas eletroquímicas	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	55
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE CARBONO	71

5.2.1.	Espectrometria Raman	72
5.2.2.	Difração de Raio-X - DRX	82
5.2.3.	Microscopia eletrônica de transmissão – MET	84
5.2.4.	Medidas eletroquímicas	88
6.	CONCLUSÃO	93
7.	PRODUÇÃO ACADÊMICA	94
8.	REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos que possuem a propriedade de alotropia, capacidade de um elemento formar mais de uma estrutura diferente, com características distintas entre elas. Essa propriedade é possível devido às hibridizações (sp , sp^2 e sp^3) formadas pelo carbono, que explicam as diferenças nas propriedades entre os materiais formados por este elemento. As duas estruturas bem conhecidas do carbono são o grafite e o diamante, que são formadas por ligações sp^2 e ligações sp^3 , respectivamente (ESTEVEZ; OLIVEIRA; PASSOS, 2018; VANDEVELDE et al., 1999). O carbono pode formar também uma estrutura não cristalina, como os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) também conhecidos como filmes DLC (*Diamond-like carbon* ou carbono tipo diamante) que possuem estrutura com ligações sp^2 e sp^3 em proporções distintas, proporcionando propriedades intermediárias entre o grafite e o diamante (ROBERTSON, 2002; BAPTISTA, 2003).

Assim, as propriedades dos materiais de carbono e a alotropia do mesmo impulsionaram as pesquisas ao longo dos anos, descobrindo novas variedades de materiais compostos de carbono. Também, desde quando o termo “nanotecnologia” foi criado e começou a ser desbravado, muitos dos esforços científicos estão sendo voltados aos nanomateriais a base de carbono, que vêm recebendo protagonismo em diferentes áreas (AL-JUMAILI et al., 2017; SHOUKAT; KHAN, 2021; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Dentre os nanomateriais, o carbono pode formar diferentes estruturas de baixas dimensões, como os fulerenos (zero dimensão - 0D), os nanotubos de carbono (uma dimensão - 1D), o grafeno (duas dimensões - 2D) e o carbono tipo diamante – DLC (três dimensões - 3D) (AL-JUMAILI et al., 2017; GEIM; NOVOSELOV, 2007). De modo geral, as nanoestruturas de carbono ganham destaque por apresentarem propriedades elétricas, óticas, térmicas, mecânicas e químicas, características que tornam essas nanoestruturas aplicáveis em muitas situações e em diversas áreas, assim sendo um tema relevante para pesquisas (MISHRA; MILITKY, 2019; RAO; SINGH; BASHAMBU, 2020).

Uma nanoestrutura formada pelo carbono que tem despertado grande interesse da comunidade científica é o grafeno. Esta estrutura foi obtida pela primeira vez por meio mecânico da esfoliação do grafite pirolítico orientado, conseguindo folhas simples de grafeno, que são caracterizadas por uma estrutura hexagonal planar monoatômica de carbono, formando ligações sp^2 entre os átomos de carbono (NOVOSELOV, 2004).

Essa estrutura bidimensional (2D), característica do grafeno, confere propriedades notáveis, dentre elas a propriedade mecânica, com alta resistência e rigidez no plano, podendo suportar até 20% de deformação elástica, sendo maior do que qualquer outro cristal, assim tornando um dos materiais mais fortes, mesmo possuindo uma espessura baixa (AKINWANDE et al., 2017; CID et al., 2012; LEE et al., 2008; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Ainda assim, o grafeno também apresenta uma baixa rigidez de flexão fora do plano, cuja característica elástica permite que as folhas de grafeno se enrolem e formem os nanotubos de carbono (AKINWANDE et al., 2017; LEE et al., 2008; LU; ARROYO; HUANG, 2009; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Além disso, o grafeno apresenta características de um material semiconductor ou de gap zero, fato que explica o resultado da baixa resistividade de folha e de alta mobilidade dos elétrons em temperatura ambiente do grafeno nos ensaios de caracterização elétrica, com medidas de mobilidade eletrônica superiores a $15.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (CASTRO NETO et al., 2009; CHOI et al., 2010). Essas propriedades eletrônicas apresentadas pelo grafeno estão associadas com as propriedades óticas, como uma baixa taxa de absorção de luz branca de 2,3%, assim, caracterizando uma alta opacidade apesar do grafeno apresentar uma fina espessura (CHOI et al., 2010; MACHADO; SERP, 2012).

Essas propriedades apresentadas pelo grafeno possibilitam o emprego em diversas aplicações, como em compósitos, energia, sensores, eletrônica, meio ambiente, catálise, biomédica e outras (AKINWANDE et al., 2017; SHARMA et al., 2021; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Dessa forma as pesquisas referentes ao crescimento do grafeno se destacam amplamente na área de nanotecnologia. As pesquisas são direcionadas para o aprimoramento das técnicas de sintetização, produção em larga escala e alta qualidade das camadas produzidas (MACHADO, 2012).

Portanto, o entendimento da síntese e da estrutura do grafeno acaba sendo uma das prioridades, para que a aplicação seja otimizada. Por esse motivo, é essencial o conhecimento da relação direta do processo de produção com a estrutura e as propriedades a serem obtidas. A produção em larga escala também é um fator a ser levado em consideração, pois permite que o grafeno tenha um potencial de aplicação industrial. A motivação da compreensão desses fatores estimulam o emprego de diferentes técnicas para a obtenção do grafeno, sendo a técnica de deposição química a vapor (*CVD- Chemical Vapor Deposition*) amplamente utilizada (LI et al., 2009a).

A técnica de CVD utiliza hidrocarbonetos, tais como metano, etileno e acetileno, como gases precursores para a produção das nanoestruturas de carbono. Para obtenção de

determinadas estruturas cristalinas a base de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno, o processo requer um catalisador para o crescimento das nanoestruturas, utilizando um forno com controle de temperatura e de fluxo dos gases. Como catalisador, pode-se utilizar silício e/ou metais de transição, como níquel, ferro, cobre e cobalto (TEIXEIRA, 2010; OSORIO, 2008). O método é realizado a alta temperatura podendo alcançar até 1000° C, fator que pode limitar algumas aplicações e o emprego de alta energia no processo para se alcançar tais temperaturas (TERRONES, 2003).

Uma variação da técnica CVD é a deposição química a vapor assistida por plasma (*PECVD - Plasma-enhanced Chemical vapor deposition*), amplamente utilizada para a produção de nanoestruturas de carbono, como por exemplo obtendo filmes finos de carbono amorfo (ROBERTSON, 2002) e nanotubos de carbono (REN, 1998; ROY; DAS, 2018; HUSSAIN et al., 2015).

A técnica de PECVD apresentou resultados promissores na síntese de nanoparedes de grafeno (*Graphene nanowalls – GNWs*), obtendo um material com alta qualidade e produzido em baixa temperatura em relação à técnica de CVD. Esta técnica apresenta facilidade no controle da estrutura e morfologia do material sintetizado, conseguida pelo controle da proporção do fluxo de gás (H_2 e CH_4). A vantagem do processo de síntese de PECVD é enfatizada na baixa temperatura desta técnica, proporcionando a utilização de mais tipos de substratos (HIRAMATSU M; KONDO H; HORI M, 2013).

Dessa forma, a técnica de PECVD utilizando DC-Pulsada foi escolhida para ser explorada neste trabalho para o crescimento de nanoestruturas de carbono. Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de nanoestruturas de carbono, além do estudo e produção de um catalisador mais adequado para o processo. Para tanto foi proposto um método de oxidação a plasma dos substratos metálicos, considerados catalisadores para o crescimento das nanoestruturas de carbono, eliminando a etapa da produção dos catalisadores por outras técnicas de deposição. O estudo do crescimento das nanoestruturas de carbono também foi abordado, compreendendo a influência dos parâmetros de processo e as reações de interfaces e do plasma. Os materiais obtidos foram caracterizados por um conjunto de técnicas (Espectrometria Raman, Difração de raio-X - DRX, Microscopia eletrônica de transmissão – MET e Medidas eletroquímicas) para identificação de suas estruturas, morfologia, propriedades moleculares e eletroquímicas.

2. JUSTIFICATIVA

A nanotecnologia pode ser entendida como a produção de estruturas, materiais e dispositivos em escala nanométrica para aplicações tecnológicas, incluindo o desenvolvimento e construção de materiais com estruturas estáveis em escala nanométrica (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

As nanoestruturas de carbono apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito relevantes, podendo ser interessantes para a aplicação em diversas áreas. No entanto, a produção dessas nanoestruturas de carbono a partir de plasma ainda não é o foco de muitos estudos científicos.

A produção das nanoestruturas de carbono a plasma pode ser realizada em temperatura de 600° C a 800° C (HUSSAIN et al., 2020; SONG et al., 2014; ZHANG et al., 2019), inferior ao utilizado nos métodos convencionais, que podem alcançar até 1000° C (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011). Desse modo, a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (*PECVD - Plasma-enhanced Chemical vapor deposition*) foi estudada e utilizada neste trabalho para a produção das nanoestruturas de carbono em substratos de níquel, cobre, titânio e aço inoxidável (AISI 304).

O diferencial deste estudo foi a utilização da camada oxidada desses substratos metálicos utilizados como catalisadores, devido à boa interação das nanoestruturas de carbono e de óxidos dos substratos (SUN et al., 2015; GUO et al., 2015).

Estudos da literatura relatam a produção de nanotubos de carbono e grafeno através da técnica de PECVD associada com outras técnicas de deposição para a obtenção do catalisador (HUSSAIN et al., 2020; MAJEED KHAN et al., 2018; PENG et al., 2013). Este trabalho propõe uma alternativa simples, rápida, econômica e em baixas temperaturas para a obtenção das nanoestruturas de carbono, usando um processo contínuo onde todas as etapas são realizadas no mesmo sistema: limpeza do substrato, obtenção do catalisador e crescimento das nanoestruturas.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

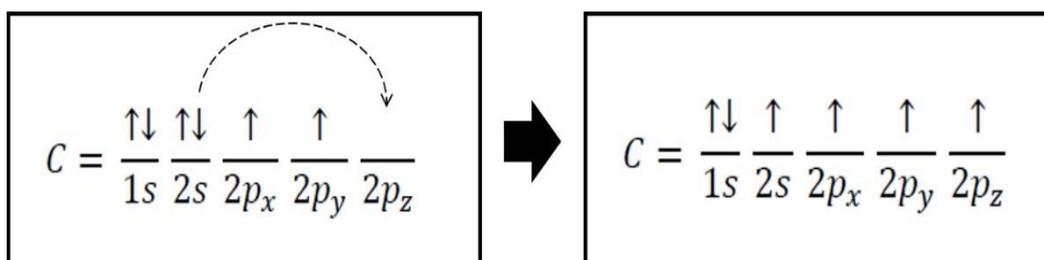
3.1 CARBONO

O carbono é um dos elementos químicos da tabela periódica mais abundantes na natureza, sendo versátil por compor diferentes espécies. Este fato se deve a notável propriedade de alotropia do carbono, que proporciona a formação de diversas estruturas com distintas propriedades, como o diamante, o grafite, o carbono amorfo, o grafeno e os nanotubos de carbono (INAGAKI, 2000; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

A formação dessas distintas estruturas se deve pelo fato de o carbono possuir uma configuração eletrônica no estado fundamental de $1s^2 2s^2 2p^2$, em que o orbital $1s^2$ possui dois elétrons que são fortemente ligados ao núcleo, assim, não participando de ligações químicas com outros átomos. Os orbitais $2s^2$ e $2p^2$ possuem os quatro elétrons restantes, e estão localizados na camada de valência do átomo, de forma que possibilitam a participação dos mesmos em ligações químicas com outros átomos, podendo formar estruturas complexas (PAURA, 2014) ou participando de ligações covalentes com outros átomos de carbono, formando diferentes estruturas alotrópicas do carbono, que são dependentes da mistura do orbital s com um, dois ou três orbitais do tipo p . Assim, o carbono pode apresentar três formas de hibridizações que são classificadas como sp , sp^2 e sp^3 (CONTRERAS, 2004).

Dessa forma, quando o carbono passa do seu estado estável para o estado excitado, um dos elétrons localizados no orbital $2s$ é promovido para um nível mais energético, e ocupa o orbital $2p_z$, como apresentado na Figura 3.1, transformando um átomo bivalente para tetravalente, em que os quatro elétrons desemparelhados ficam disponíveis para formar ligações covalentes (CONTRERAS, 2004).

Figura 3. 1 - Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado excitado.



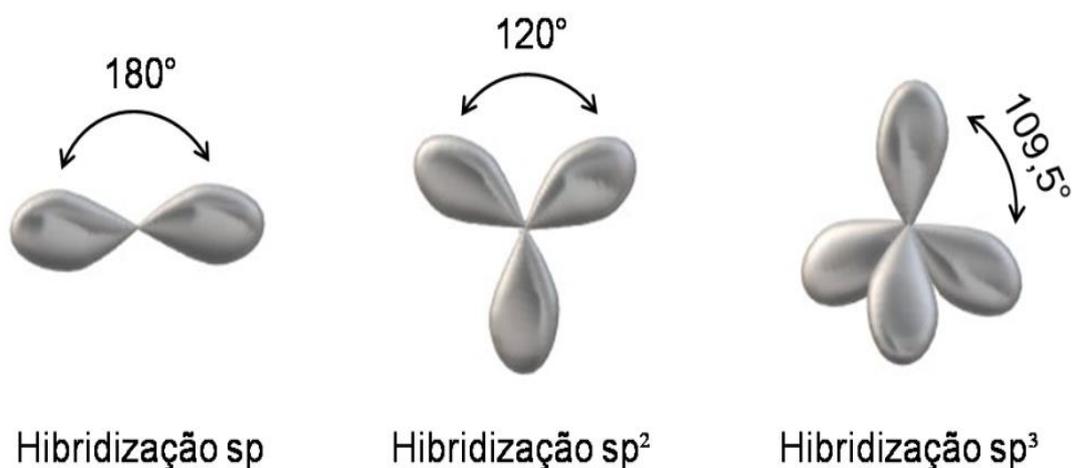
Fonte: Adaptado de CONTRERAS, 2004.

Portanto, as diferentes formas de hibridização do carbono influenciam diretamente na estrutura e nas propriedades dos materiais formados. Para a hibridização sp^3 , os átomos não estão no mesmo plano. Neste caso, o átomo de carbono faz ligação sigma (σ) com os outros quatro átomos formando ligações simples e rígidas, que são responsáveis pela propriedade mecânica do diamante que é formado por um arranjo tetraédrico ligado com átomos de hibridização sp^3 formando ângulos de $109,5^\circ$ entre eles (RIGO, 2010).

No entanto, para a hibridização sp^2 que constituem o grafite, os átomos estão no mesmo plano formando uma estrutura trigonal plana, com um ângulo de 120° entre os orbitais. Neste caso, são feitas ligações sigmas (σ) que são fortes, rígidas e os elétrons não têm mobilidade, e ligações pi (π) que são mais instáveis do que as ligações sigmas, e os elétrons têm uma certa mobilidade, característica que favorece as propriedades eletrônicas do material (CHANG; COLLEGE, 2005).

Já na hibridização sp , dois elétrons localizados na camada de valência fazem ligação química, e os outros dois elétrons remanescentes estão localizados nos orbitais pi (π), que estão perpendiculares às ligações sigmas (σ) com um ângulo de 180° entre elas, formando uma estrutura com geometria linear, encontradas nas cadeias de hidrocarbonetos (GRAY, 1994). As configurações dos orbitais são representadas na Figura 3.2. Dessa forma, os materiais a base de carbono se tornam versáteis a inúmeras áreas de aplicações.

Figura 3. 2 - Representações da configuração dos orbitais do átomo de carbono nas hibridizações sp , sp^2 e sp^3 .

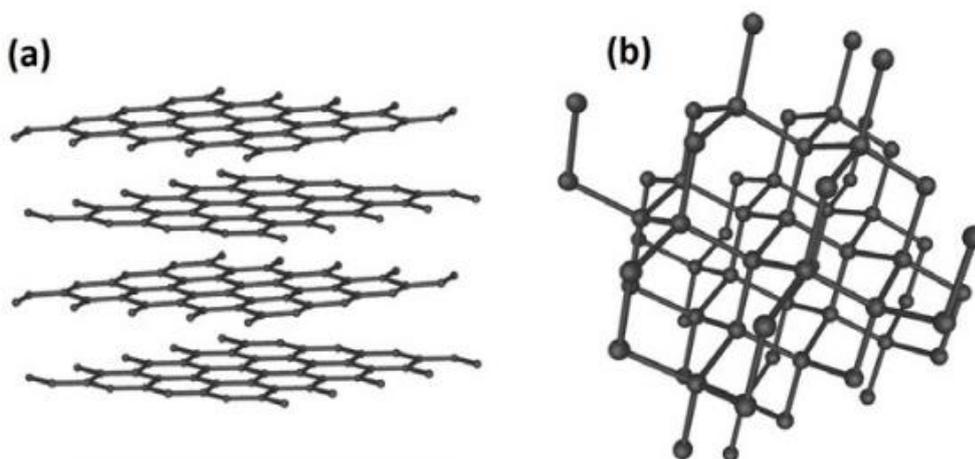


Fonte: Adaptado de CONTRERAS, 2004.

3.2. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO

As estruturas do grafite e do diamante são apresentadas na Figura 3.3. A estrutura cristalina do grafite é estável em condições ambientes (considerando as condições normais de temperatura e pressão), consistindo no empilhamento de folhas bidimensionais de átomos de carbono ligados com outros três carbonos com configuração sp^2 , que lembram um favo de mel, como apresentado na Figura 3.3(a). As folhas são interligadas por forças de Van der Waals, que são ligações fracas, permitindo o cisalhamento das camadas possibilitando que o grafite se torne um material com ductilidade e baixo coeficiente de atrito, podendo ser utilizado como lubrificante sólido (LEE et al., 2019). Já a estrutura do diamante é formada por átomos de carbono ligados covalentemente a quatro outros átomos de carbono com hibridização sp^3 e geometria tetraédrica, que proporciona ao material rigidez, sendo um dos materiais mais duros existentes (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013), como mostra a estrutura na Figura 3.3(b).

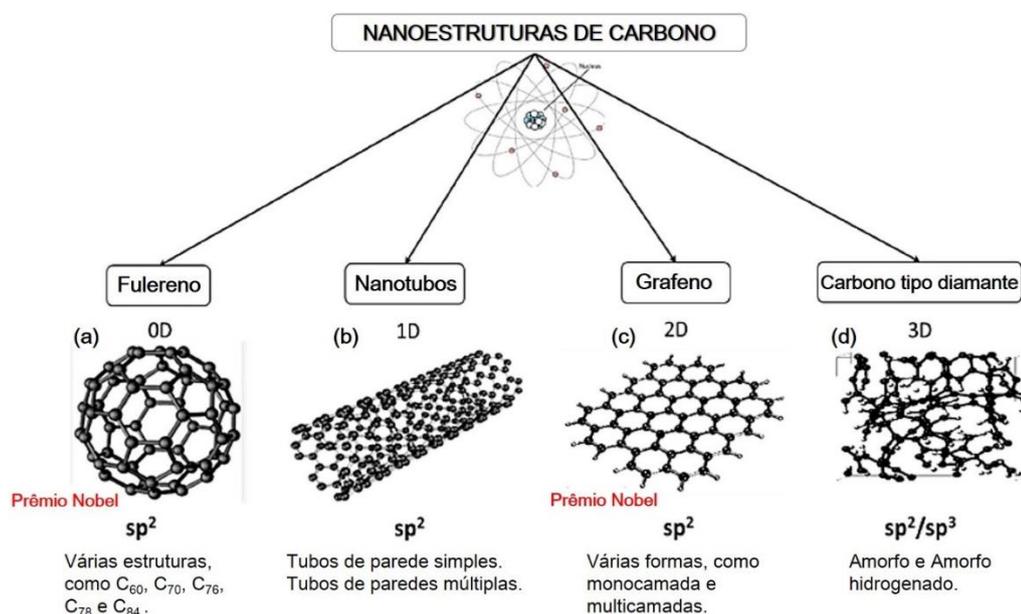
Figura 3. 3 - Representações das estruturas cristalinas (a) do grafite e (b) do diamante.



Fonte: Adaptado de (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O carbono pode formar outras estruturas além do grafite e do diamante, as quais são consideradas nanoestruturas, que também se destacam devido às diferentes propriedades, como o fulereno, os nanotubos de carbono, o grafeno e o carbono tipo diamante - DLC cujas representações das nanoestruturas são apresentadas na Figura 3.4.

Figura 3. 4 -Representação das nanoestruturas de carbono (a) do fulereno (0D), (b) do nanotubo de carbono (1D), (c) do grafeno (2D) e (d) do carbono tipo diamante – DLC (3D).



Fonte: Adaptado de AL-JUMAILI et al., 2017.

O fulereno, a terceira forma alotrópica mais estável do carbono, corresponde a uma esfera nanométrica que é formada por carbono baseada em uma estrutura de poliedros, contendo pentágonos e hexágonos arranjados entre si. Essa estrutura tem a forma semelhante a uma bola de futebol, possuindo ligações C-C com hibridizações sp^2 e sp^3 , podendo apresentar estruturas contendo diferentes números de átomos de carbono (SANTOS et al., 2010), que está representada na Figura 3.4(a).

Em busca de outras estruturas do carbono, em 1991, Iijima tentando a produção de fulereno pela técnica de descarga por arco, obteve pela primeira vez uma estrutura alongada e em sua extremidade semelhante à metade de um fulereno, que foi denominada de nanotubo de carbono (NTC). Os NTCs são constituídos por uma folha de grafeno enrolada na forma cilíndrica, onde ligações covalentes entre os átomos de carbono são feitas por orbitais hibridizados de sp^2 . Os nanotubos apresentam diâmetros de nanômetros e comprimentos de μm até milímetros (IIJIMA, 1991), como mostrado na Figura 3.4 (b).

Os NTCs podem apresentar dois tipos de tubos, um tipo formado por uma única folha, que são chamados de nanotubos de parede simples (*Single Walled Nanotube – SWNT*). O outro tipo de tubo pode ser formado por folhas homocêntricas, com distância entre elas de aproximadamente 0,34 nm, possuindo de duas a dezenas de folhas que são mantidas

concêntricas, devido às interações intermoleculares do tipo de Van der Waals, e são chamados de nanotubos de paredes múltiplas (*Multi Walled Nanotube – MWNT*) (TERRONES, 2003).

Os nanotubos de carbono podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor possibilitado pelo confinamento quântico ao longo da circunferência do tubo dependendo da sua quiralidade. Quando o ângulo quiral é igual a 0° , os tubos são classificados como zig-zag. Quando o ângulo quiral é de 30° , os tubos são chamados de “armchair”, enquanto que os tubos com ângulos diferentes de 0° e 30° são chamados de quirais (HAN et al., 2019).

Algumas nanoestruturas de carbono, como os fulerenos e os nanotubos de carbono são formados a partir de uma nanoestrutura 2D, formada por uma monocamada de átomos de carbono ligados, denominada de grafeno, que lembra um favo de mel, como pode ser visto na Figura 3.4(c). O grafeno pode apresentar diferentes formas, devido à variação na quantidade de folhas ou camadas que são empilhadas umas sobre as outras, logo, podendo obter grafeno de monocamada, bicamada e ou multicamadas (FARJADIAN et al., 2020).

O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), também denominado de *diamond-like carbon* (DLC) – carbono tipo diamante, possui uma estrutura não-cristalina, como mostrada na Figura 3.4(d), podendo ser considerada como uma nanoestrutura alotrópica do carbono, formado por ligações sp^2 e sp^3 , com variada proporção de hidrogênio. O carbono amorfo se destaca por possuir propriedades que variam de acordo com as proporções das hibridizações sp^2 e sp^3 , e a quantidade de hidrogênio. Quanto maior a proporção de carbono com hibridização sp^3 , maior será a dureza e a resistência mecânica. Quanto menor a proporção de carbono com hibridização sp^3 , menor o coeficiente de atrito e a inércia química (ROBERTSON, 2002).

Desse modo, as nanoestruturas de carbono apresentam grande potencial para desenvolvimento em diversas áreas, mas com destaque nas áreas biológicas, por apresentar biocompatibilidade com sistemas biológicos (AL-JUMAILI et al., 2017; ALAGARSAMY et al., 2021; AZIZI-LALABADI et al., 2020; CHEN; STAR; VIDAL, 2013; PATNAIK; MAITY; KUMAR, 2020), de tratamento de água, devido às propriedades físico-químicas que apresentam características de absorção, degradação e catalítica (PENG et al., 2020; SELVARAJ et al., 2020), de energia, por possuir propriedades elétricas e de eletroquímicas (LI et al., 2021; MOORE; WEI, 2021; RAJABATHAR et al., 2020), de biosensores, devido a algumas nanoestruturas possuírem propriedades eletroquimioluminescência (FIORANI et

al., 2019; SU et al., 2021; ZHAO et al., 2018), e também na área de alimentação e agrícola (ABDELMONEM, 2019; MAJEED et al., 2020).

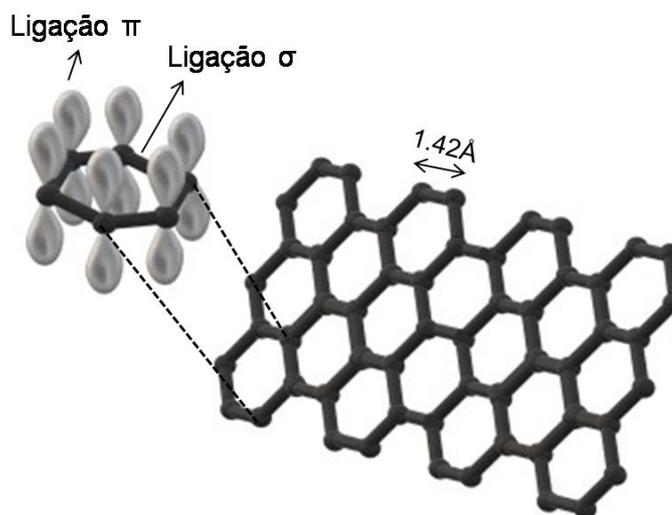
3.3. GRAFENO E SEUS DERIVADOS

O grafeno é uma estrutura do carbono que vem sendo estudada há um pouco mais de 70 anos de forma empírica, a partir de modelos físicos do estado sólido. Em 1947, P.R. Wallace estudou a modelagem da estrutura de bandas do grafite baseando na estrutura do grafeno, que propôs uma estrutura eletrônica relacionada com a dispersão linear de energia. Esse trabalho auxiliou os estudos de fulerenos e nanotubos de carbono, que foram sintetizados pela primeira vez em 1985 e 1991, respectivamente (WALLACE, 1947). Mesmo a estrutura do grafeno sendo conhecida de forma teórica, ele só foi obtido em 2004 por esfoliação do grafite (NOVOSELOV, 2004).

O grafeno consiste em uma estrutura de carbono organizada de forma hexagonal com hibridização sp^2 e com espessura de até uma camada atômica, caracterizando um material bidimensional (CHOI et al., 2010; GUO et al., 2018). Sendo assim, é considerada como a estrutura principal para a formação de outras estruturas alotrópicas do carbono, como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o mais conhecido o grafite (GEIM; NOVOSELOV, 2007; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). A ligação entre os carbonos ocorre, covalentemente, entre os três elétrons de valência (orbitais σ) com um comprimento de ligação C-C de 1,42 Å e um ângulo de 120°, e o quarto elétron que ocupa o orbital π está em uma configuração espacial perpendicular ao plano da folha de grafeno (CHOI et al., 2010; GEIM et al., 2007).

A Figura 3.5 mostra o enlace duplo que é formado em cada átomo de carbono, devido ao elétron do orbital p_z (orbital π) que não se hibridiza, mas se combinam e se distribuem pela rede, definindo algumas das características do grafeno, como as propriedades ópticas e as eletrônicas (HUANG et al., 2011). A única estrutura cristalina do grafeno favorece suas principais propriedades: como altíssima resistência mecânica, condutividade térmica, elevada área superficial, flexibilidade e inércia química. No entanto, alguns parâmetros, como a cristalinidade e o número de camadas, podem ser modificados na estrutura do grafeno alterando algumas propriedades e tornando-o um dos materiais mais versáteis da atualidade (CID et al., 2012; FARJADIAN et al., 2020).

Figura 3. 5 - Representação de uma folha de grafeno e a configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno.



Fonte: Adaptado de GEIM et al., 2007.

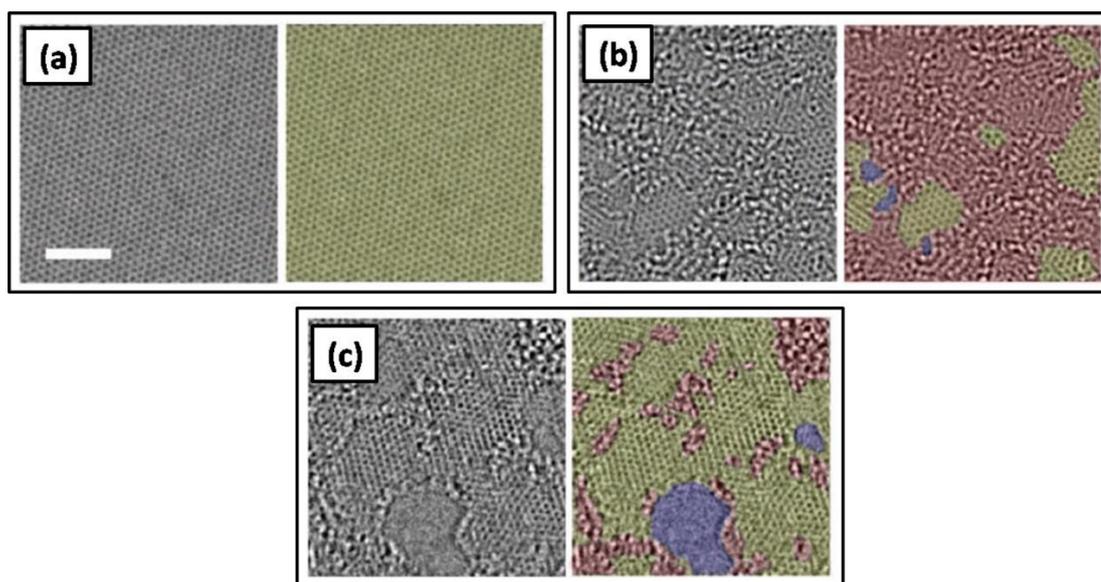
Um dos fatores que podem ser alterados na estrutura do grafeno é a incorporação de elementos ou a formação de defeitos, que favorecem a interação com outras moléculas deixando de ser um material quimicamente inerte. Esta característica possibilita a formação de derivado do grafeno, como o óxido de grafeno (GO) baseado em folhas de grafeno com grupos funcionais oxigenados, como carbonila (C=O), carboxila (COOH), hidroxila (C-OH) e epóxido (C-O-C), que são ligados covalentemente nas terminações do grafeno, assim, atribuindo a propriedade de hidrofilicidade ao grafeno (CHEN; FENG; LI, 2012; COMPTON; NGUYEN, 2010; DIMIEV et al., 2014; FARJADIAN et al., 2020; GAO, 2015). Nos anos de 1840, os primeiros trabalhos de GO iniciaram-se com a esfoliação das camadas de grafite e sua oxidação química (BRODIE, 1859; DREYER; RUOFF; BIELAWSKI, 2010).

O método de síntese do óxido de grafeno é o que vai definir a estrutura e o grau de oxidação, com grupos funcionais predominantemente compostos de hidroxilas e epóxido (CHEN; FENG; LI, 2012; TANG; ZHOU; CHEN, 2013). O óxido de grafeno, após ser submetido ao processo de redução, pode apresentar uma estrutura de carbonos sp^2 com menor quantidade de oxigênio e propriedades diferentes do grafeno (PEI; CHENG, 2012).

Pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), é possível observar algumas características das folhas de grafeno, de óxido de grafeno e de óxido de grafeno

reduzido, observando regiões da estrutura sem defeitos com ligações sp^2 (coloração verde), regiões com uma estrutura desordenada com ligações sp^2 e sp^3 (coloração rosa), e regiões com defeitos (coloração azul), como pode ser visto na Figura 3.6.

Figura 3. 6 - Imagens da estrutura de grafeno obtida por MET e imagens coloridas obtidas por software (cor verde para regiões sem defeitos, cor rosa para regiões com desordem e cor azul para regiões com defeitos) (a) grafeno sem defeitos, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.



Fonte: Adaptado de ERICKSON et al., 2010.

A Figura 3.6(a) mostra a imagem da estrutura do grafeno sem defeitos com coloração verde. A imagem da estrutura do óxido de grafeno, mostrada na Figura 3.6(b), apresenta coloração verde que está relacionada às ligações sp^2 , enquanto a coloração rosa está relacionada às ligações sp^3 , evidenciando as regiões com certa desordem, devido à incorporação de grupos oxigenados na estrutura, característico do óxido de grafeno, e a coloração azul que relaciona os defeitos presentes. Na Figura 3.6(c) é apresentada a imagem da estrutura do óxido de grafeno reduzido, que também apresenta regiões verde com hibridização sp^2 , regiões rosa com hibridizações sp^3 e regiões azul com defeitos na estrutura, que são maiores para o óxido de grafeno reduzido, devido à remoção dos grupos oxigenados no processo de redução (ERICKSON et al., 2010).

Os defeitos presentes na estrutura do grafeno interferem diretamente nas propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas desse material (ZHOU et al., 2021). No entanto, a incorporação de grupos funcionais e os defeitos estruturais do grafeno resultam

na melhora da reatividade química do óxido de grafeno em relação ao grafeno (DREYER et al., 2010; FARJADIAN et al., 2020). Essa melhora da reatividade ocorre devido à interrupção da mobilidade das cargas, que resulta na assimetria dos átomos de carbono da célula unitária, e também no surgimento de um gap de energia na estrutura de bandas de valência, que no grafeno é muito estreito ou inexistente. Desse modo, essas características do óxido de grafeno podem proporcionar um comportamento semelhante de um material isolante elétrico, que pode apresentar valores de resistência de $10^{12} \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ (BECERRIL et al., 2008).

Por esse motivo, o processo de redução do óxido de grafeno, que consiste na remoção parcial dos grupos oxigenados dessa estrutura, se torna necessário para que os valores de resistência elétrica sejam reduzidos, favorecendo a mobilidade das cargas. De certa forma, a remoção parcial do oxigênio da estrutura proporciona a recuperação parcial da simetria dos átomos de carbono, ordenando a estrutura, e também decresce o gap de energia, devido à proporcionalidade das regiões de ligações sp^2 e sp^3 (SHEN et al., 2013; HUNT; KURMAEV; MOEWES, 2014; SINGH et al., 2015; VELASCO-SOTO et al., 2015).

Entretanto, o óxido de grafeno pode ser aplicado em condições que exigem a reatividade química. Os grupos funcionais viabilizam a ligação covalente com moléculas orgânicas, polímeros e biomoléculas que possuem grupos funcionais, podendo aumentar a solubilidade em compósitos (CHEN; FENG; LI, 2012). A área superficial elevada do GO também viabiliza a sua ligação com nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos, podendo ser aplicado em baterias de íons lítio e em células a combustível (ZHANG et al., 2011; JIANG et al., 2011; OTHMAN; RITIKOS; ABDUL RAHMAN, 2019; CHANG et al., 2010; PHAM; CHOI; JEONG, 2010).

3.3.1. Propriedades

O grafeno se tornou um dos materiais mais promissores devido as suas propriedades, como a sua flexibilidade, condutividade elétrica e térmica, transparência óptica e elevada área superficial, entre outras. As propriedades com mais destaque do grafeno são as eletrônicas, devido à baixa densidade de defeitos da estrutura, reduzindo a possibilidade de dispersão, permitindo que os portadores de carga de uma folha de grafeno possam alcançar $200000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (ALLEN; VINCENT; RICHARD, 2010), sendo maior que a mobilidade do *wafers* de silício comerciais. Essas características permitem a aplicação do grafeno na construção de dispositivos nanoeletrônicos (CHAKRABORTY, 2010).

Ultimamente a tecnologia de eletrônicos é baseada em silício, que está chegando próximo ao limite, e um material que pode ser uma alternativa é o grafeno para a área de semicondutores (GEIM; NOVOSELOV, 2009). Porém, devido ao fato da inexistência do gap de energia, não é possível ligar e desligar dispositivos semicondutores. Para solucionar essa limitação do grafeno uma alternativa é a dopagem, que é a incorporação de um elemento na estrutura do grafeno, aumentando, dessa forma a distância entre a banda de valência e a banda de condução, aumentando o gap de energia, e alterando as propriedades eletrônicas da estrutura do grafeno. Outra alternativa é o empilhamento de folhas de grafeno, que também pode ocasionar o aumento do gap de energia, ajustando a diferença do potencial entre as folhas de grafeno (CASTRO NETO et al., 2009).

As propriedades eletrônicas estão diretamente relacionadas com as propriedades óticas do grafeno, devido às características eletrônicas darem origem as características óticas, que são referentes às interações elétron-fóton do material. O grafeno exibe propriedades óticas especiais, devido as suas propriedades eletrônicas não convencionais. O grafeno pode absorver luz em uma larga região do espectro eletromagnético, do ultravioleta ao infravermelho. Observa-se que para a região do infravermelho a absorção é próxima da constante (DAWLATY et al., 2008), apresentando um tempo de recuperação de absorção de 70 a 200 fs (DAWLATY et al., 2008; NEWSON et al., 2009). O grafeno é ideal para aplicações em lasers à fibra, por ser um excelente absorvedor saturável (XING et al., 2010; BAO et al., 2009).

Alguns trabalhos relatam que o grafeno pode ser um bom material para as aplicações eletrônicas e optoeletrônicas, podendo proporcionar rapidez e eficiência, por causa da sua mobilidade de portadores de carga e por poder criar um gap de energia sintonizado com campos eletrostáticos. Assim, pode-se aliar as propriedades óticas e eletrônicas do grafeno com as do silício, solucionando limitações da eletrônica do silício (LI et al., 2011; ANDO, 2009).

Apesar do grafeno possuir uma fina espessura, a sua estrutura cristalina torna-o um material forte e resistente à tração, apresentando uma resistência à ruptura de 42 N/m. Comparado a um filme de ferro hipotético de mesma espessura, o grafeno chega a ser cem vezes superior a resistência mecânica do ferro (CASTRO, 2011; PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017), e apresenta um modulo de Young de aproximadamente 0.5 a 1 TPa, que é semelhante ao do grafite (FARJADIAN et al., 2020; SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Diferente de qualquer outro cristal, o grafeno possui regime elástico 20% superior ao comparar com outros materiais cristalinos, devido ao fato das ligações

covalentes sp^2 interatômicas serem fortes e flexíveis (CHAKRABORTY, 2010; FARJADIAN et al., 2020; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

O grafeno tem uma condutividade térmica de até 5000 W/m.K em temperatura ambiente, que ao comparar com o cobre (400 W/m.K), se mostra superior, apresentando grande potencial para a utilização em aplicações de gerenciamento térmico (VILAR; SEGUNDO, 2016). A área superficial do grafeno é de aproximadamente 2600 m²/g, enquanto que o carbono e o grafite apresentam áreas superficiais próximas de 1300 m²/g e de 10 m²/g, respectivamente (CHOUHAN; MUNGSE; KHATRI, 2020).

3.3.2. Aplicações

O grafeno apresenta uma vasta área de aplicações, devido as suas diversas propriedades. Com a sua escala nano, é possível a aplicação em captura de energia a partir de fluxo de água e tensão induzida por potencial químico. As aplicações em células solares e fotocatalise são favorecidas pelas propriedades ópticas do grafeno (MOORE; WEI, 2021). Já as propriedades elétricas viabilizam as aplicações em supercapacitores, baterias e células combustíveis, e as propriedades mecânicas favorecem as aplicações em compósitos. O grafeno possui elevada área superficial, podendo ser aplicado em catalisadores para suporte em células combustíveis, armazenamento de hidrogênio e capacitores. Com a alta condutividade térmica o grafeno pode ser empregado em materiais de dissipação de calor para o gerenciamento de energia altamente eficiente (PEPLOW, 2013).

Entretanto há um impulso nas pesquisas estudando a interação do grafeno com sistemas biológicos, que apresentam resultados promissores. O desenvolvimento de um sensor de DNA foi explorado, que diferentemente dos sensores ópticos convencionais, esse sensor desenvolvido é elétrico, baseado na alteração da velocidade dos elétrons quando é aproximado do DNA, identificando essa proximidade pela alteração da condutividade elétrica (MOHANTY; BERRY, 2008). A liberação de fármacos de forma controlada também está sendo testada com grafeno, com o propósito de tratar cânceres (YANG et al., 2010). De acordo com alguns estudos o grafeno e o óxido de grafeno podem ser promissores como agentes antimicrobianos. Essa característica se deve às propriedades térmicas, elétricas, físico-químicas, físico-mecânicas e a alta área superficial. O mecanismo de atuação dessas nanoestruturas é a interação com a membrana celular ou com a parede celular dos micro-organismos, ocorrendo a oxidação química que acarreta na morte microbiana. Logo,

resulta na diminuição da resistência microbiana, podendo apresentar 90% de redução na população de bactérias (AZIZI-LALABADI et al., 2020).

Há estudos que relataram também o óxido de grafeno como promissor para o aumento do desempenho ao desgaste de substrato metálicos revestidos pelo mesmo (TONG et al., 2016; WANG et al., 2020). Esse comportamento também foi observado em substrato metálico revestidos por filmes de carbono amorfo (ALMEIDA et al., 2020). Yin et. al. (2020) relatou o estudo tribológico do filme de carbono amorfo com a modificação de *quantum dots* de grafeno, mostrando bons resultados tribológicos (YIN et al., 2020), evidenciando a promissora aplicação dessas nanoestruturas em bioimplantes.

Os estudos relacionados a transistores de radiofrequência também estão em crescimento com os avanços da comunicação sem fio. Esses transistores são utilizados para amplificar o sinal de radiofrequência, que fornece um ganho eletrônico em altas frequências, mas essa característica é degradada ao aumento da frequência. Os transistores a base de grafeno podem amenizar essa limitação que ocorre em transistores convencionais, devido à alta mobilidade eletrônica que é observada no grafeno (VELIGURA et al., 2012; WU et al., 2011).

Para equipamentos eletrônicos portáteis, as baterias de íons de lítio são consideradas uma das baterias mais úteis e utilizadas, devido à alta tensão, o ciclo de vida longo e alta densidade de energia. Porém, com o aumento da demanda dessas baterias, é necessário o aprimoramento das mesmas, em que normalmente o material anódico utilizado é o grafite, que possui uma limitação na sua capacidade específica. O grafeno é uma alternativa para solucionar esse problema, devido a sua área superficial maior, resultando em um material com maior capacidade de armazenamento de íons de lítio, melhores propriedades eletrônicas e condutoras (ZHOU et al., 2010; WINTER et al., 1998; LIAN et al., 2010).

3.4. SÍNTESES DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO

3.4.1. Técnicas de síntese

O grafeno foi obtido pela primeira vez pelo método de esfoliação mecânica. O feito de Geim e Novoselov em 2004 motivou as pesquisas de novas técnicas de síntese de grafeno, visando o aperfeiçoamento do material produzido. Assim, possibilitou-se maior controle das

propriedades obtidas, controlando o número de camadas, quantidade de defeitos, quantidade de material produzido, custo da produção e outras (LI et al., 2009b).

A esfoliação mecânica consiste em retirar uma camada de grafeno a partir de uma fita adesiva colada à superfície do grafite de alta pureza, descolando cuidadosamente a fita adesiva, repetindo esse procedimento 10 vezes ou mais para ocorrer a transferência das camadas de grafeno para a fita adesiva, e o material obtido é transferido para um substrato de silício posteriormente. Por meio dessa técnica obtém-se um material de monocamada ou de poucas camadas e com poucos defeitos, de forma prática e de baixo custo, porém, a sua limitação é a baixa produção da técnica (NOVOSELOV et al., 2004).

Outra técnica que utiliza a esfoliação é a química do grafite, que possui três etapas, iniciando com a oxidação química do grafite. Na segunda etapa ocorre a esfoliação para separar o grafite oxidado em folhas de óxido de grafeno, e em seguida a redução do óxido de grafeno por via química, com o objetivo de reduzir os grupos oxigenados, que não são eliminados totalmente, obtendo o óxido de grafeno reduzido. Essa técnica possui baixo custo e produção em larga escala, mas o material obtido pode possuir defeitos irreversíveis na estrutura, que afeta suas propriedades (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; ALLEN; VINCENT; RICHARD, 2010).

A deposição química na fase vapor (CVD) também é uma técnica viável para a produção de grafeno. O crescimento ocorre sobre substratos de metais que são catalisadores. O crescimento de grafeno por CVD normalmente é realizado com uma mistura gasosa, tendo um gás rico em carbono como precursor (metano, etano, propanol, benzeno), utilizando um gás inerte (argônio, hélio, nitrogênio) que acelera a decomposição do gás de hidrocarboneto (precursor), e hidrogênio (VLASSIOUK et al., 2011).

Essa técnica consiste em aquecer os gases a temperatura de aproximadamente 1000° C, obtendo a quebra das ligações de hidrocarbonetos em contato com o catalisador (substrato metálico). As reações que ocorrem entre os gases em contato com o catalisador, durante a síntese por CVD, estão diretamente relacionadas com a energia livre de Gibbs (ΔG) e varia de acordo com os parâmetros de tratamento. Outro fator importante é a solubilidade de carbono no metal catalisador, que é a quantidade de átomos de carbono absorvida pelo metal catalisador, os quais se organizam para a formação da estrutura do grafeno na superfície durante o resfriamento (SAEED et al., 2020).

A modificação da técnica CVD dá origem a outras técnicas, tais como APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*), LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) e PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). As técnicas

APCVD e LPCVD utilizam um tubo de quartzo, onde é inserido o metal catalisador ou um substrato com um filme fino do metal catalisador, que são submetidos ao aquecimento em torno do 1000° C. O processo é iniciado com um pré-tratamento térmico, promovendo o recozimento do material tratado, em meio gasoso (H₂ e um gás inerte), no qual ocorre o crescimento do grão do metal, a reorganização da morfologia e a remoção de impurezas da superfície. Para a deposição de carbono, a temperatura de 1000° C e meio gasoso constante, adiciona-se o gás precursor (hidrocarboneto) até a completa formação do grafeno, e em seguida o sistema é resfriado em uma atmosfera inerte. Dependendo do tipo de catalisador, o tempo e a velocidade de resfriamento podem influenciar a formação do grafeno (YU et al., 2008). A diferença entre as duas técnicas é a pressão de tratamento, para APCVD utiliza-se pressão atmosférica (~25 °C) e, para LPCVD, utiliza-se pressão em torno de 100 a 500 mTorr. As técnicas apresentam bons resultados, no entanto, ainda precisam de otimização para a produção do grafeno em larga escala (BATZILL, 2012).

A técnica de CVD assistida por plasma (PECVD) consiste nas descargas luminescentes que são geradas pela ionização dos gases que são introduzidos na câmara de tratamento durante o processo de deposição dos filmes de carbono. A câmara é mantida em vácuo, e o fornecimento de energia ao sistema gera uma diferença de potencial causando choques inelásticos entre elétrons e moléculas, decompondo a mistura gasosa da câmara em radicais livres e espécies precursoras (PENG et al., 2013; SAEED et al., 2020; YANG et al., 2013).

Estudos relatam que a técnica PECVD é promissora para a produção de nanoestruturas de carbono com alta qualidade, em larga escala, em temperatura relativamente baixa e economicamente viável. (NANDAMURI; ROUMIMOV; SOLANKI, 2010; QI et al., 2011, 2012; VOLOTSKOVA et al., 2010; YUSUF et al., 2021). As nanoestruturas de carbono, como o grafeno que são obtidas por PECVD, exibem propriedades como uma alta mobilidade de portador, baixa resistência de folha e alta transparência óptica, sugerindo que o material produzido é de alta qualidade e tem grande potencial para várias aplicações (NANDAMURI; ROUMIMOV; SOLANKI, 2010; QI et al., 2011, 2012; VOLOTSKOVA et al., 2010).

Como relatado por Qi et al. (2012), a técnica PECVD utilizando fonte de rádio frequência – RF foi capaz de produzir grafeno com uma ou multicamadas em substrato de Si, utilizando como catalisador um filme de níquel depositado por PVD. Observou-se que o número de camadas do grafeno cresce com o aumento do tempo de deposição ou com o aumento do fluxo de CH₄. A única camada de grafeno foi obtida em uma temperatura de

650°C e com a utilização de argônio em conjunto com os gases CH₄ e H₂ no processo. Com isso, a técnica PECVD se mostra altamente eficaz na produção de grafeno, utilizando um método simples e em temperaturas relativamente baixas ao comparar com a técnica de CVD convencional (QI et al., 2012).

Pela técnica PECVD com fonte DC-pulsada, utilizada por Chan et al. (2013), obteve-se grafeno sobre o substrato de Cu a 600°C. Foi realizado o estudo do efeito do H₂ no crescimento do grafeno. Com o aumento do fluxo de H₂, o espectro Raman apresentou um aumento na razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), que é relacionada com a desordem da estrutura, e também apresentou uma redução da largura a meia altura da banda 2D, que é relacionada a quantidade de camadas do material. Esses parâmetros obtidos indicaram uma melhora na qualidade estrutural do grafeno, com menor quantidade de defeitos e de camadas, mostrando o potencial da técnica PECVD com DC-pulsada para a produção de grafeno de alta qualidade em substrato metálico (CHAN et al., 2013). Kumar et. al. (2017) também relataram a obtenção de grafeno com poucas camadas por PECVD-DC, realizando a deposição a 600° C. As nanoestruturas produzidas apresentaram um espectro Raman com a intensidade da banda D insignificante, que indicou a produção de uma estrutura com baixa quantidade de defeitos. O resultado da análise por difratograma de raio-X mostrou a presença de um pico de difração em 26,08° correspondente ao plano (002) do carbono cristalino (KUMAR et al., 2017).

Desse modo, pelos estudos relatados, a técnica PECVD para a obtenção de nanoestruturas de carbono possui resultados promissores a aplicação em larga escala, já que se mostra eficaz na produção de grafeno com alta qualidade e em temperaturas relativamente baixas. Portanto, o PECVD corresponde a uma técnica em expansão e com um grande potencial a ser mais explorado.

3.4.2. Catalisadores

O crescimento do grafite é formado a partir da preparação da superfície de um metal de transição, ocorrendo a catálise heterogênea, que consiste na interação do carbono com outros materiais presentes na superfície do substrato. Assim, o carbono oriundo do precursor se dissocia para formar o grafite, cuja técnica foi proposta pela primeira vez em 1896. Por essa mesma técnica foi observado camadas de grafite na superfície no níquel, como também em substratos de um único cristal, como exemplo na platina (ARSEM, 1911; B. C. BANERJEE, 1961; MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011).

A partir disso, um mecanismo de crescimento de estruturas de carbono foi proposto pela decorrência da difusão do carbono na superfície com o aquecimento do substrato metálico. Com o resfriamento do substrato ocorre a precipitação do carbono na superfície, originando a formação da estrutura de grafeno. Esse mecanismo foi ponderado e adaptado para obter um controle do processo. Como relatado por Mattevi, Kim e Chhowalla (2011), o crescimento do grafeno foi obtido em vários metais de transição, que atuam como catalisadores que favorecem o crescimento da estrutura do carbono. Desse modo, o processo foi iniciado com o emprego de temperatura para obter a decomposição dos hidrocarbonetos, usados como fonte de carbono, que difunde na superfície do substrato metálico. Essa interação do carbono com a superfície do substrato gera a formação de uma solução sólida metaestável, que com o resfriamento do substrato ocorre a precipitação do carbono na superfície do substrato resultando na formação da estrutura de carbono. (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011).

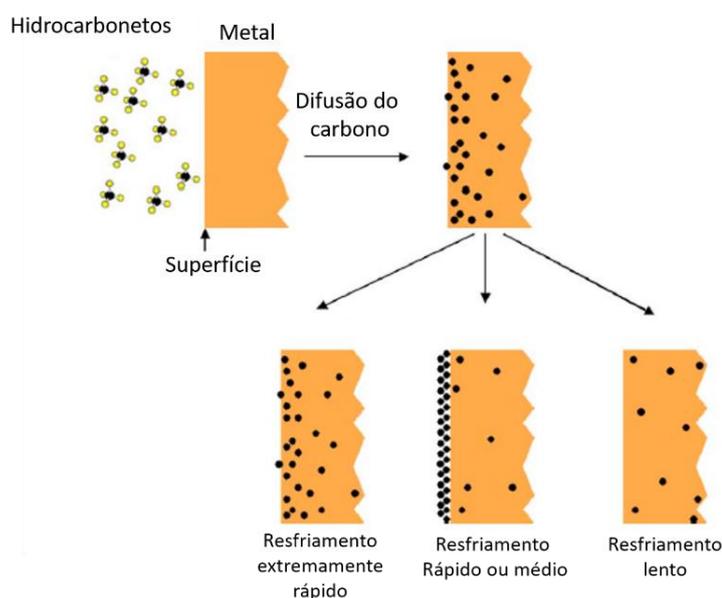
A difusão do carbono na superfície metálica ocorre de forma intersticial, o carbono ocupa os espaços vazios entre os átomos do metal, devido ao tamanho atômico do carbono ser relativamente pequeno ao comparar com o tamanho atômico dos metais. Assim, se forma uma solução sólida em que o carbono é o soluto dissolvido no solvente, que é a estrutura cristalina do metal. A concentração máxima de átomos de carbono (soluto) que pode se dissolver na estrutura do metal (solvente), para formar uma solução sólida em uma determinada temperatura é o limite de solubilidade. O limite de solubilidade do carbono no metal e os parâmetros de crescimento são fatores determinantes para o mecanismo de crescimento do grafeno, e também podem definir a morfologia e a espessura das estruturas obtidas (AGUIAR-HUALDE et al., 2017; KIM et al., 2018; LÓPEZ; MITTEMEIJER, 2004).

Os metais de transição que apresentaram melhores resultados para o crescimento de grafeno são Ni e Cu (OSORIO, 2008; TEIXEIRA, 2010; BRICHKA et al., 2006; (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011), devido a baixa solubilidade do carbono nos mesmos (LÓPEZ; MITTEMEIJER, 2004; PENG et al., 2013). No entanto, metais como ferro (Fe) (LOUIS et al., 2005), cobalto (Co) (TRAN et al., 2007), molibdênio (Mo) e outros também são utilizados, por possuírem afinidade suficiente com o carbono. A união de dois metais, obtendo-se um sistema bimetálico, como Fe-Mo também são estudados como catalisadores (AGUIAR-HUALDE et al., 2017; LI et al., 2001).

De modo geral, para a produção do grafeno produzido por CVD, utiliza-se principalmente os substratos de Ni (KIM et al., 2009) e Cu (LI et al., 2009b). O crescimento

do grafeno sobre a superfície do níquel é possível devido à solubilidade do carbono em níquel ser alta em temperaturas acima de 800° C. Essa faixa de temperatura é alcançada no processo de CVD, resultando na formação de uma solução sólida, com o carbono se difundindo no níquel. Ao diminuir a temperatura durante o resfriamento a solubilidade do carbono no níquel diminui, ocorrendo a precipitação do carbono preferencialmente nos limites dos grãos do níquel (YU et al., 2008), como é ilustrado na Figura 3.7.

Figura 3. 7 - Esquema do mecanismo de crescimento do carbono na superfície metálica pela técnica de CVD.



Fonte: adaptado de (YU et al., 2008).

A tendência é que a espessura no contorno de grão seja maior do que no meio do grão, resultando em uma variação no número de camadas do grafeno ao longo da superfície do níquel, cujo fenômeno também é observado para o Co e o Fe, os quais mostram mecanismos catalíticos semelhantes ao Ni (YU et al., 2008). No entanto, para o crescimento do grafeno sobre o substrato de cobre, o mecanismo é diferente do que ocorre no níquel, a partir da difusão do carbono no metal. No cobre o mecanismo envolve a decomposição do hidrocarboneto precursor em 1000° C, em seguida a nucleação do carbono dissociado na superfície do cobre ocorre pelas interações com a superfície, são formadas ilhas de grafeno, e o crescimento ocorre na medida que o tempo aumenta dependendo das orientações cristalográficas dos grãos de cobre (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011).

Em geral, a técnica PECVD utiliza os substratos de Si ou SiO₂ para o crescimento do

grafeno. Porém, a superfície de silício é inerte sendo muito difícil o crescimento do grafeno, sendo então necessário a deposição de um filme do metal catalisador (NAI-CHANG YEH et al., 2018). Normalmente, esse filme do metal catalisador é obtido pela técnica de pulverização catódica RF, eletrodeposição, evaporação do feixe de elétron e outras, obtendo filmes de 10 a 200 nm (DUBOSC et al., 2007; HUSSAIN et al., 2020; MAJEED KHAN et al., 2018; PENG et al., 2013). Essa necessidade de utilizar uma outra técnica para a deposição do catalisador pode ser uma limitação ou um acréscimo na etapa da técnica PECVD.

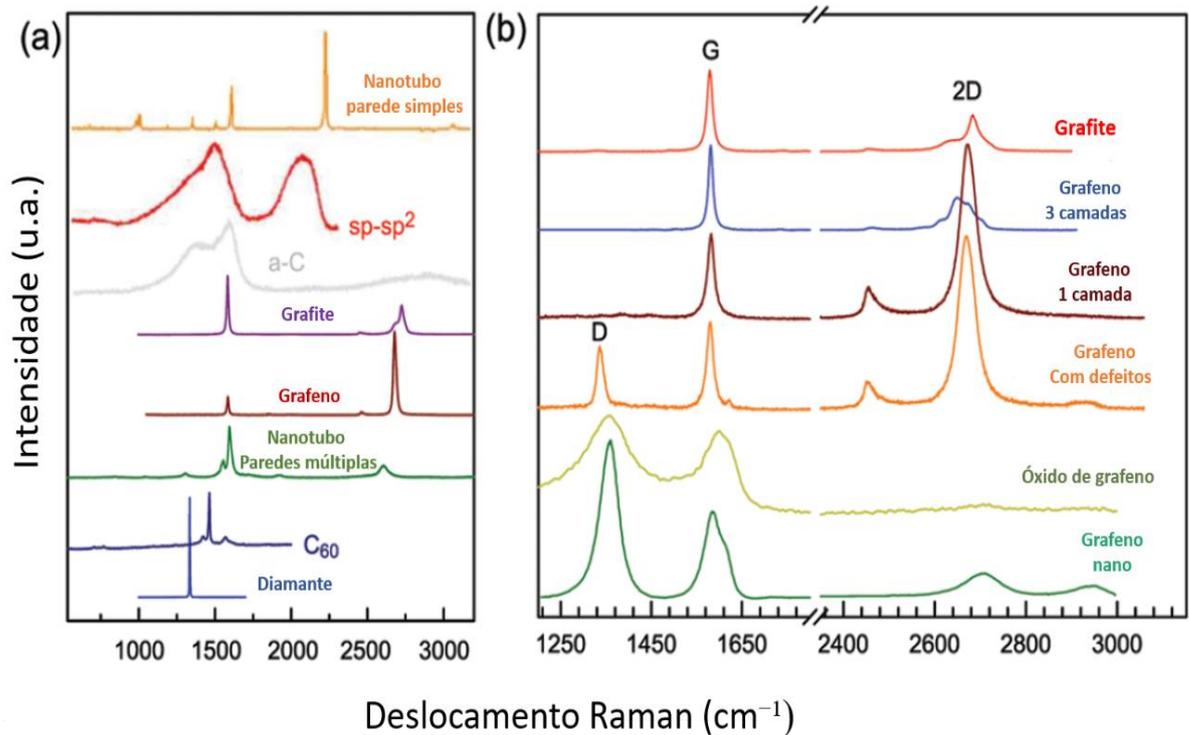
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO

A caracterização do grafeno pode ser realizada por uma série de técnicas, podendo estimar propriedades e possíveis aplicações do material sintetizado.

A Espectroscopia Raman é uma das principais técnicas de caracterização de estruturas de carbono. Os modos vibracionais associados ao estiramento das ligações carbono-carbono são identificados em forma de bandas intensas. Baseada em um laser com comprimento de onda definido, que incide sobre o material, detectores fazem a medição do espalhamento da luz de uma estrutura irradiada, podendo espalhar ou absorver a luz. A alteração na luz espalhada pela molécula ou estrutura, chamado de espalhamento inelástico gera um espectro com comprimentos de onda de fontes de radiação diferentes, e com a análise do espectro obtido é conhecido uma variedade de informações sobre o material analisado, como o tipo de ligação química ou modificações químicas e outras (FERRARI; BASKO, 2013).

O Raman é amplamente usado devido a sua facilidade e a quantidade de informação que podem ser obtidas através desta técnica. Em particular, através da análise de filmes nanoestruturados de carbono são possíveis obter a identificação do material e estimar a qualidade do material obtido. No espectro de uma nanoestrutura de carbono, espera-se encontrar duas bandas que são cruciais para a análise estrutural, que estão presentes na região de 1000 a 1700 cm^{-1} , onde está a banda G em torno de 1530 cm^{-1} , correspondente a ligação grafítica, indicando a presença de carbono sp^2 de uma estrutura semelhante ao grafite, e a banda D em torno de 1340 cm^{-1} , correspondente a desordem, indicando a presença de defeitos na estrutura cristalina (ROBERTSON, 2002; SAITO et al., 2011). Os espectros típicos das estruturas de carbono obtidas na análise de espectroscopia Raman são apresentados na Figura 3.8.

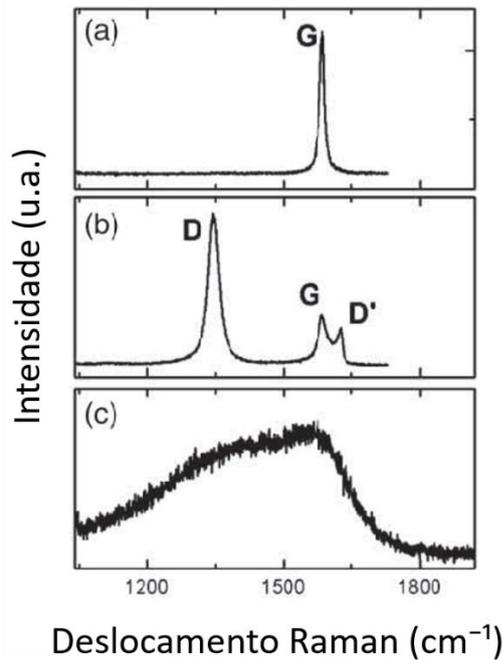
Figura 3. 8 - Representação das estruturas a base de carbono obtidas por espectroscopia Raman.



Fonte: Adaptado WU et al., 2018.

Na Figura 3.8(a), observam-se os espectros de diversas estruturas de carbono, mostrando que as diferenças estão na posição ou na frequência, na forma, na largura (FWHM(G)), na intensidade ($I_{(G)}$ ou $I_{(D)}$) ou na área das bandas. Na Figura 3.8(b), são apresentados os espectros dos materiais a base de carbono, evidenciando a região das bandas D, G e 2D. A ausência da banda D demonstra que os materiais não exibem regiões de desordem em sua estrutura (WU et al., 2018), como pode ser visto na Figura 3.9, onde o grafeno cristalino não apresenta banda D. O grafeno com defeitos tem a presença da banda D, mostrando a presença de um grau de desordem na estrutura. No entanto, o grafeno altamente desordenado apresenta as banda D e G sobrepostas, espectro semelhante aos esperados para os filmes de carbono amorfo (a-C), mostrando a desordem ao longo de toda a estrutura do material (M. S. DRESSELHAUS et al., 2010).

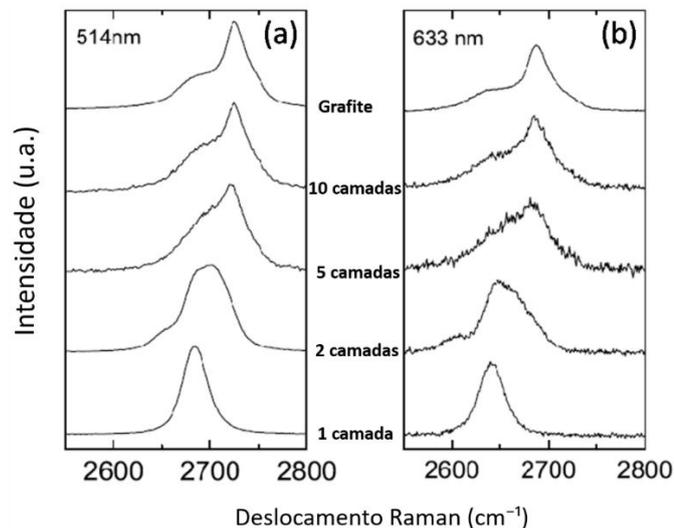
Figura 3. 9 - Espectros Raman obtidos com laser 514 nm (a) do grafeno cristalino, (b) do grafeno com defeitos e (c) do grafeno altamente desordenado.



Fonte: Adaptado de M. S. DRESSELHAUS et al., 2010.

Com o espectro de Raman também é possível estimar a quantidade de camadas do grafeno a partir da banda 2D, observando a largura e a altura da banda, como é possível observar na Figura 3.10.

Figura 3. 10 - Espectros Raman da banda 2D na região de 2600 a 2800 cm^{-1} relacionados com a quantidade de camadas (a) laser 514 nm, (b) laser 633 nm.

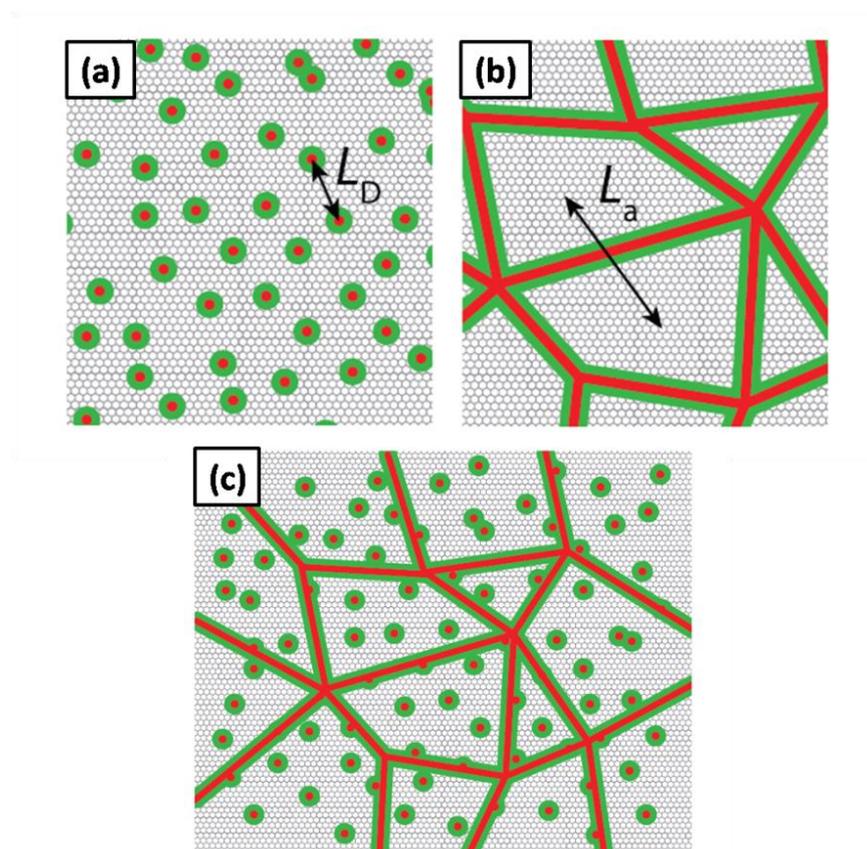


Fonte: Adaptado de FERRARI et al., 2006

A Figura 3.10(a) e a 3.10(b) representam a evolução da banda 2D em função da quantidade das camadas do grafeno. Os espectros foram obtidos com os lasers de 514 e 633 nm, respectivamente. A evolução da banda 2D indica bandas mais larga e mais intensa corresponde ao aumento na quantidade camadas presentes no grafeno, porém, ao passar de dez camadas o material é correspondente ao grafite (FERRARI et al., 2006).

A estrutura do grafeno pode apresentar defeitos em sua estrutura, gerados durante a formação do material. O grafeno pode possuir dois tipos de defeitos, os pontuais e os em linha como visto na Figura 3.11. Os defeitos pontuais (L_D) são vacâncias ou contaminantes na estrutura, que resultam na desordem da estrutura, como são representados na Figura 3.11(a). Os defeitos de linha (L_a) são correspondentes ao tamanho médio do cristalito, que são medidos pela distância entre o centro de cada grão, que são representados na Figura 3.11(b). Na Figura 3.11(c) são representados os dois defeitos distribuídos pela estrutura do grafeno. Portanto, quanto maior for a distância entre os defeitos, menor será a densidade de defeitos (n_D) na estrutura (CANÇADO et al., 2017).

Figura 3. 11 - Ilustrações (a) Defeitos pontuais, (b) Defeitos de linha e (c) Estrutura do grafeno com os dois tipos de defeitos.



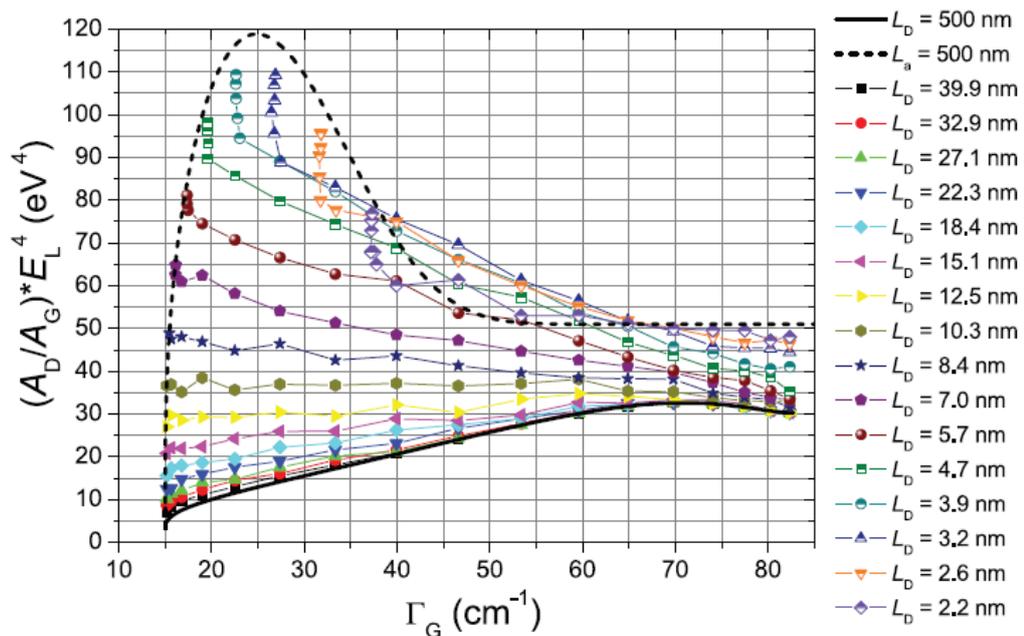
Fonte: Adaptado de CANÇADO et al., 2017.

Esses defeitos presentes na estrutura do grafeno podem ser estimados seguindo um protocolo proposto por Cançado et. al. (2017), que permite estimar os defeitos pontuais (L_D), os defeitos de linha ou tamanho do cristalito (L_a) e a densidade de defeitos (n_D), a partir dos parâmetros obtidos pelo espectro Raman. Assim, com a área das bandas D e G, e a energia do laser elevado a quarta, é possível calcular essa relação utilizando a eq. (2.1).

$$\frac{A_D}{A_G} \times E_L^4 \quad (2.1)$$

Os cálculos teóricos da eq. (2.1) em função da largura a meia altura da banda G (FWHM(G) ou Γ_G) fornece informações sobre os defeitos pontuais e lineares da nanoestrutura de carbono produzida. Na Figura 3.12 é apresentado o gráfico obtido pelo cálculo teórico da eq. (2.1) pela largura a meia altura da banda G (FWHM(G) ou Γ_G) relacionando as distâncias L_D , os símbolos ligados por linhas horizontais correspondem as amostras com um dado valor de defeito pontual (L_D), como indicado na legenda, observando os valores decrescentes das distâncias L_D com aumento dos valores Γ_G .

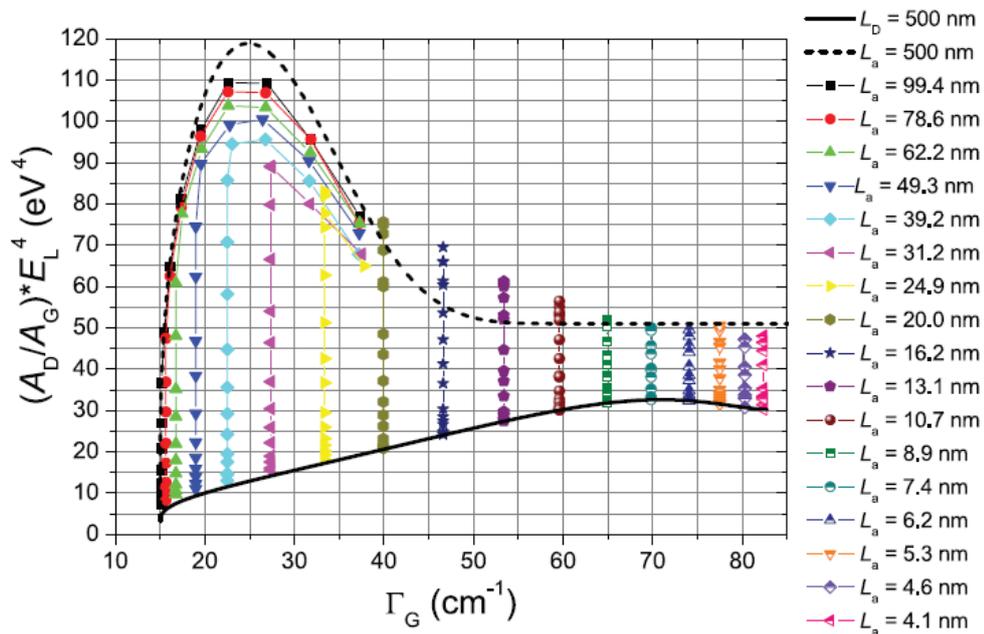
Figura 3. 12 - Gráfico para determinação dos defeitos pontuais (L_D) a partir dos parâmetros obtidos por Raman.



Fonte: CANÇADO et al., 2017.

Na Figura 3.13 é apresentado o gráfico obtido pelo cálculo teórico da eq. (2.1) pela largura a meia altura da banda G (FWHM(G) ou Γ_G) relacionando das distâncias L_a , com os símbolos iguais ligados por linhas verticais correspondem a amostras com um dado valor L_a , como é mostrado na legenda, observando os valores decrescentes das distâncias L_a com aumento dos valores Γ_G .

Figura 3. 13 - Gráfico para determinação dos defeitos em linha (L_a) a partir dos parâmetros obtidos por Raman.



Fonte: CANÇADO et al., 2017.

A estimativa dos defeitos pontuais (L_D) e de linha (L_a) são obtidos pelos gráficos apresentados na Figura 3.12, sendo possível calcular a densidade de defeitos de ponto (n_D) pela eq. (2.2).

$$n_D (cm^{-1}) = \frac{10^{14}}{(\pi L_D^2)} \quad (2.2)$$

Desse modo, o espectro Raman é uma ferramenta que permite obter informações importantíssimas para determinar características das estruturas analisadas, como o nível de defeitos, tamanho do cristalito, número de camadas, qualificação das ligações presentes e outras.

A difração de raios-X (DRX) também é uma das principais técnicas de caracterização de estruturas cristalinas, podendo ser utilizada para caracterizar as nanoestruturas de

carbono, sendo possível investigar a fase cristalina e determinar o espaçamento entre as camadas das nanoestruturas de carbono. A difração de raio-X é basicamente uma interferência construtiva ou destrutiva de ondas que obedece à lei de Bragg, dada na eq. (2.3) (CULLITY, 2001).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.3)$$

O comprimento de onda da radiação incidente corresponde a λ , n corresponde à ordem de difração, à distância interplanar do conjunto de planos hkl , que são conhecidos como índices de Miller da estrutura cristalina e ao ângulo de incidência dos raios-X corresponde ao θ (CULLITY, 2001).

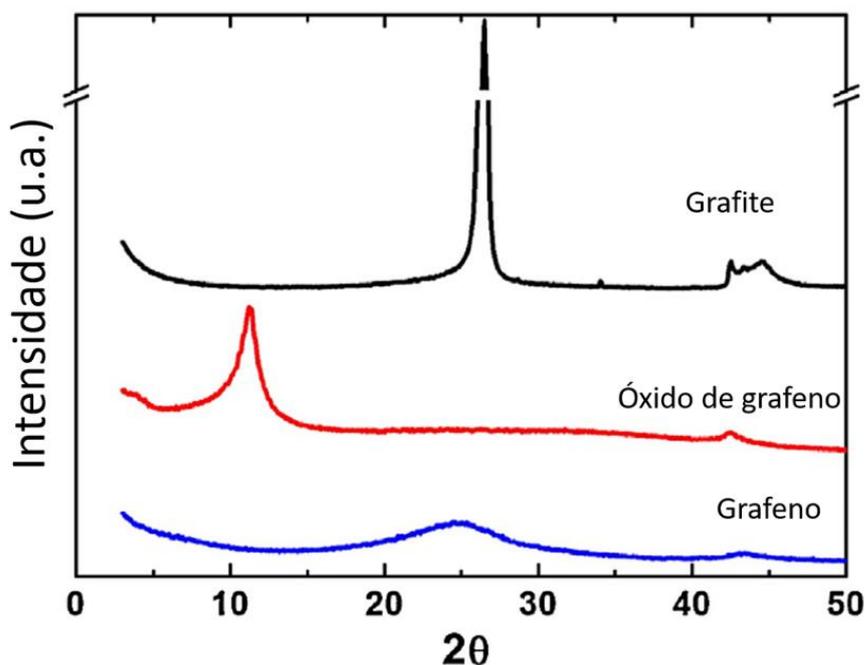
A partir dos difratogramas de DRX de materiais a base de carbono, é possível a obtenção de várias informações importantes sobre a estrutura cristalina, como o tamanho médio de cristalito na direção paralela dos planos, que é chamado de L_a , que pode ser obtido pela eq. (2.4) (CULLITY, 2001).

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta_{hk} \cos \theta_{hk}} \quad (2.4)$$

Dado que a largura total a meia altura do pico é β_{hk} e o θ_{hk} corresponde à posição angular ao máximo do pico (CULLITY, 2001).

Os materiais de carbono possuem difratogramas característicos, como são apresentados na Figura 3.14. Observa-se que para o grafite são presentes os picos próximos de 26° , 43° e $44,5^\circ$ que correspondem com os índices (002), (100) e (101) respectivamente. No entanto, para o óxido de grafeno o pico presente está na região de 10° que corresponde ao índice (001), o espaçamento entre as folhas de óxido de grafeno são de $8,33 \text{ \AA}$, valor superior ao espaçamento entre as folhas de grafite que é de $3,36 \text{ \AA}$, cujo aumento é devido aos grupos funcionais com oxigênio que estão ligados na estrutura entre as folhas de óxido de grafeno. Porém, quando o óxido de grafeno é submetido à redução o espaçamento é de $3,70 \text{ \AA}$, um pouco maior ao encontrado para o grafite, indicando a presença de resíduo de oxigênio ainda ligado à estrutura. O grafeno apresenta picos semelhantes ao encontrados no grafite, mas com um aumento na largura do pico indicando um empilhamento pouco desordenado (JOHRA; LEE; JUNG, 2014).

Figura 3. 14 - Difratomogramas característicos do grafite, do óxido de grafeno e do grafeno.



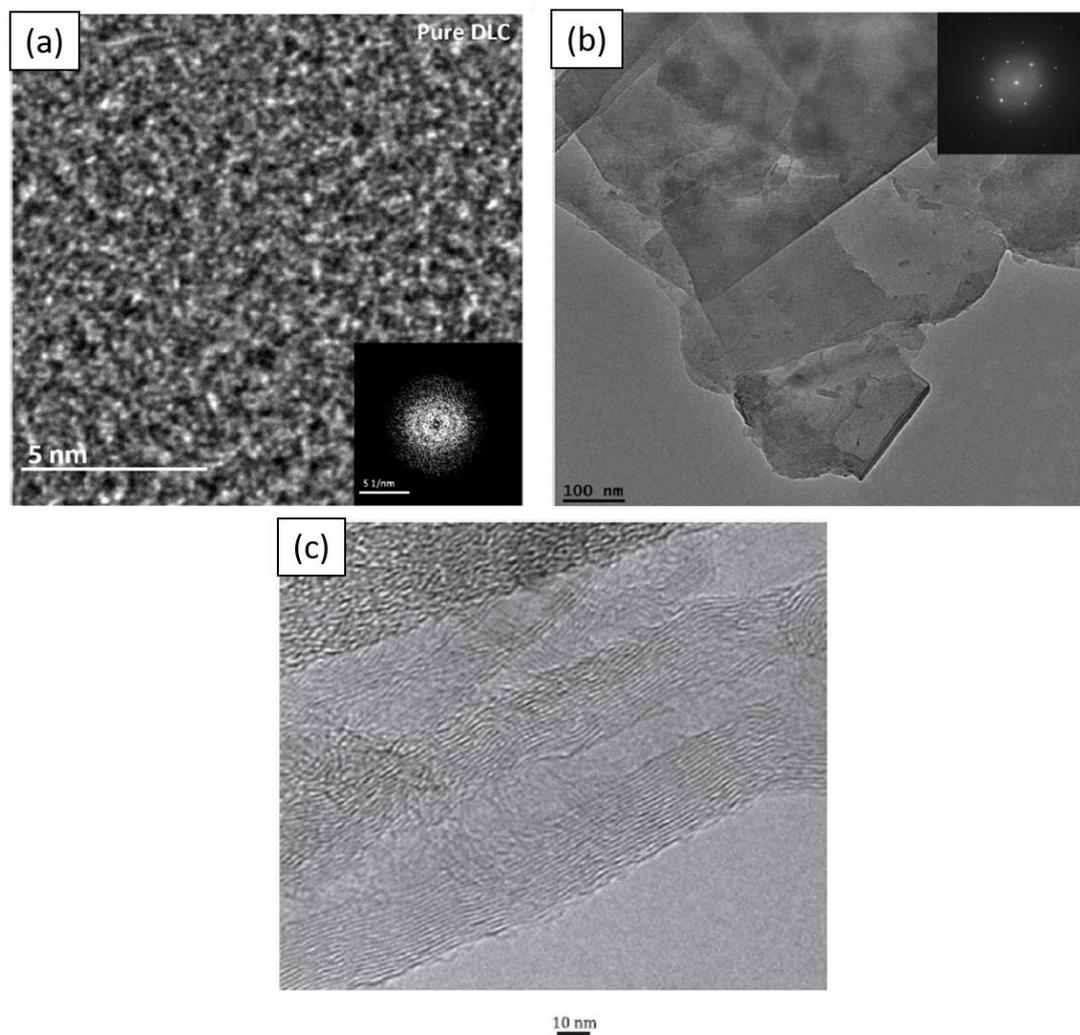
Fonte: Adaptado de JOHRA; LEE; JUNG, 2014.

Outra análise importante para a caracterização das nanoestruturas de carbono é obtida pela microscopia eletrônica de transmissão – MET, que consiste na interação de um feixe de elétrons com a amostra a ser analisada, a qual deve ser suficientemente fina para que o feixe a atravesse. A amostra é alocada entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. As imagens obtidas são geradas por uma projeção bidimensional da amostra, composta por campo claro ou por campo escuro. A técnica de MET fornece informações sobre a morfologia e estrutura formada, podendo diferenciar uma estrutura amorfa de uma estrutura cristalina. As imagens das micrografias dos materiais podem determinar o número de camadas produzidas no grafeno e dimensões das estruturas como diâmetro e comprimento dos nanotubos de carbono (CID et al., 2012).

A diferença da estrutura amorfa e cristalina do carbono podem ser observadas na Figura 3.15. Na micrografia do filme DLC é possível observar uma estrutura desordenada, sem natureza cristalina, como mostra a Figura 3.15(a). Já na Figura 3.15(b) observa-se uma estrutura cristalina, podendo observar as folhas de grafeno, determinando o número de camadas. Para os nanotubos de carbono é possível determinar se a estrutura deste é de parede

simples ou de paredes múltiplas, além de ser possível determinar as dimensões da estrutura produzida, como apresentado na Figura 3.15(c).

Figura 3. 15 - Micrografias obtidas por MET (a) filme DLC, (b) grafeno e (c) nanotubo de carbono múltiplas paredes.



Fonte: adaptado de (a) JO et al., 2018, (b)MACHADO; SERP, 2012 e (c) LABBAYE et al., 2018.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais de produção e caracterização das nanoestruturas de carbono foram realizados utilizando quatro tipos de substratos metálicos, os quais são apresentados neste capítulo. As nanoestruturas de carbono foram crescidas sobre os filmes dos óxidos dos substratos metálicos utilizados, atuando como catalisadores das nanoestruturas de carbono. Esses filmes foram produzidos por oxidação a plasma, uma etapa prévia ao crescimento das nanoestruturas de carbono. Os parâmetros estudados para a produção dos catalisadores foram o tempo e a tensão do processo de oxidação a plasma.

Os crescimentos das nanoestruturas de carbono foram realizados utilizando os gases de metano (CH_4) como precursor de carbono, hidrogênio (H_2) e argônio (Ar). Os crescimentos das nanoestruturas de carbono foram avaliados com e sem a utilização de catalisadores. Assim, no experimento de crescimento das nanoestruturas de carbono sem a produção dos catalisadores, o crescimento foi realizado sobre os substratos metálicos sem a formação dos filmes de óxidos desses metais. Os parâmetros estudados no crescimento das nanoestruturas de carbono foram o fluxo de argônio e o fluxo total de gases.

4.1. SUBSTRATOS

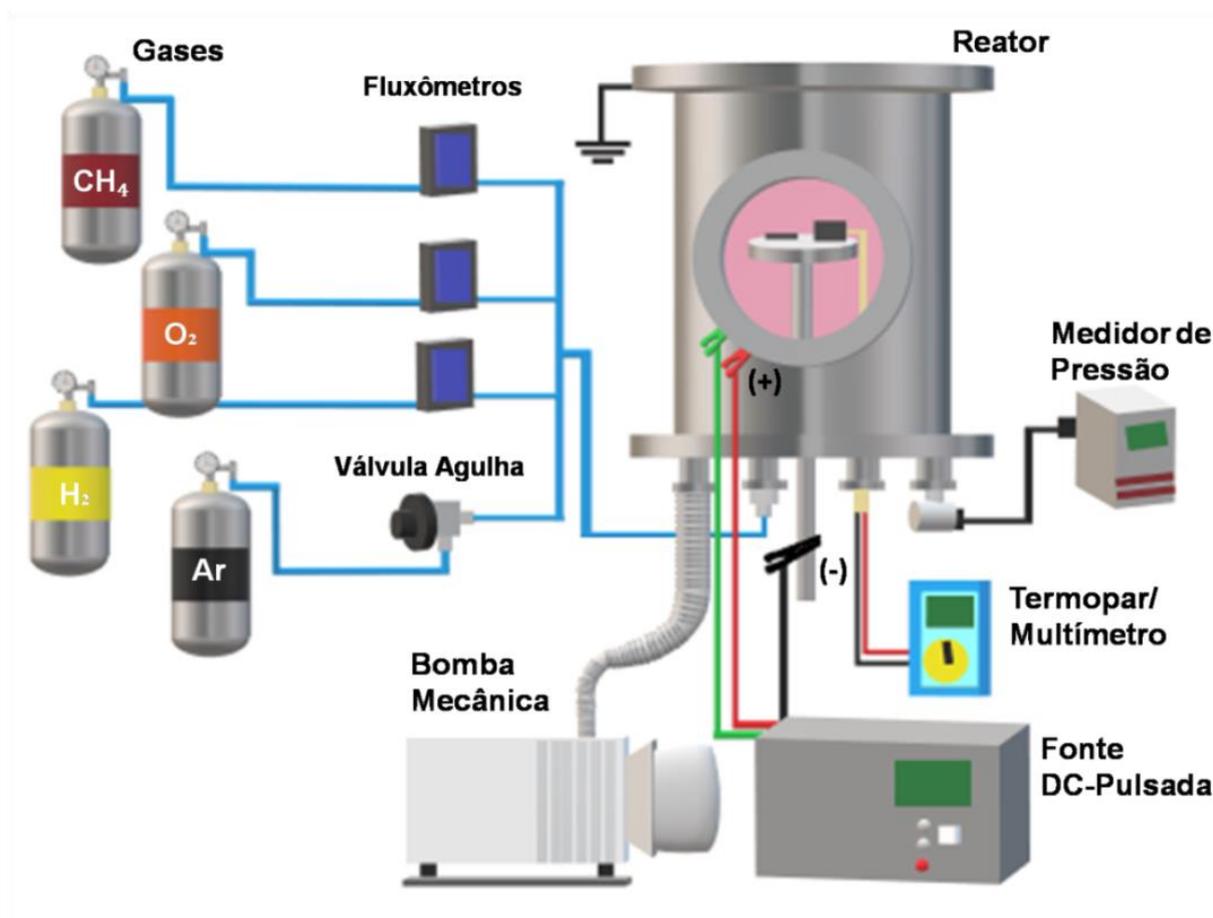
Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os substratos de cobre com 99,8% de pureza, níquel com 99,8% de pureza, titânio de grau 2 e aço inoxidável 304 como suporte para o crescimento das nanoestruturas de carbono. Os substratos foram comprados em forma de chapas nas dimensões de 100x200x0,5 mm para o cobre, 100x200x0,3 mm para o níquel, 100x100x0,5 mm para o titânio e 100x100x0,5 mm para o aço inoxidável (AISI 304).

Os substratos metálicos foram cortados nas dimensões 10x20 mm, passaram por lixamento e polimento utilizando pasta de óxido de cromo e pasta de diamante 3 μm . Após, os substratos foram submetidos a uma limpeza com álcool isopropílico utilizando ultrassom por 300 s e secos com secador térmico. Essa etapa é necessária para a remoção de impurezas provenientes da preparação dos substratos.

4.2. SISTEMA DE TRATAMENTO A PLASMA

As sínteses das nanoestruturas de carbono foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície – LabTES, localizado na Faculdade de Tecnologia “José Crespo Gonzales”, Fatec Sorocaba. O sistema utilizado está apresentado na Figura 4.1, sendo constituído por uma câmara cilíndrica em aço inox, uma fonte DC-pulsada e uma bomba mecânica de palheta rotativa para a obtenção do vácuo. No interior da câmara é alocado uma haste que é fixado o eletrodo ou porta amostras, cujo conjunto é isolado do restante do sistema. Assim, o eletrodo é o cátodo, que é alimentado pelo polo negativo (-) e a carcaça da câmara é o anodo, que é alimentado pelo polo positivo (+) e é aterrada. Os gases são fornecidos por cilindros individuais, que são introduzidos no reator através de fluxômetros digitais e/ou válvula agulha. A pressão do sistema é monitorada por um sensor Pirani, e a temperatura do sistema é determinada por um multímetro conectado a um termopar tipo K posicionado a uma amostra alocada no prato do reator (porta amostras ou cátodo) (CRUZ et al., 2018).

Figura 4. 1 - Sistema de Tratamento a Plasma do LabTES.



Fonte: Própria.

Os substratos metálicos devidamente preparados e limpos foram inseridos e posicionados no eletrodo inferior do reator (cátodo), e a câmara de tratamento foi evacuada. Os tratamentos para os crescimentos das nanoestruturas de carbono foram realizados de forma contínua, sendo iniciado pelo processo de ablação a plasma, que é uma limpeza para a remoção de óxidos e impurezas da superfície dos substratos, sendo alcançado também o aquecimento do sistema. A ablação foi padrão a todos os tratamentos, realizada com 80% de argônio e 20% de hidrogênio, com uma pressão de trabalho de 266,6 Pa, por 1500 s e com tensão de 350 V (ALMEIDA et al., 2020a), condição que promove melhor remoção de impurezas superficiais. Em seguida, foram realizados os processos de oxidação a plasma e o crescimento das nanoestruturas de carbono.

4.3. PRODUÇÃO DOS CATALISADORES

A produção dos catalisadores para o posterior crescimento das nanoestruturas de carbono foi realizada utilizando a técnica de oxidação a plasma nos substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304. O processo foi iniciado por uma limpeza superficial pela técnica de ablação a plasma, e na sequência foi realizada a oxidação a plasma dos substratos, com uma mistura gasosa de argônio (Ar) e oxigênio (O₂). Os parâmetros de tratamento desta etapa estudados foram o tempo e a tensão, como são descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 – Parâmetros de tratamento estudados para a etapa da oxidação realizadas com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304.

Tratamento	Fluxo de gases (sccm)	Tensão (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
OXI_600V_300s	145 Ar + 20 O ₂	600	300	450
OXI_600V_900s			900	
OXI_600V_1800s			1800	
OXI_700V_300s		700	300	
OXI_700V_900s			900	
OXI_700V_1800s			1800	

Fonte: Própria.

4.4. CRESCIMENTOS DAS NANOESTRUTURAS DE CARBONO

A etapa de crescimento das nanoestruturas de carbono foi realizada após as etapas de ablação e de oxidação dos substratos, esses tratamentos foram realizados de forma contínua, sem realizar a abertura do reator ou a interrupção dos tratamentos. Os parâmetros utilizados para os crescimentos das nanoestruturas de carbono foram determinados com base em parâmetros de um estudo prévio, em que se obtiveram filmes de carbono amorfo hidrogenado a-C:H (filmes DLC) utilizando o gás metano (CH₄) como percurso de carbono, que são descritos por Almeida et al. (2020b) e também com base nos parâmetros estudados por Song et al. (2014) e Guo et al. (2018). O estudo da influência dos parâmetros da obtenção dos catalisadores foi realizado neste trabalho, oxidando a plasma os substratos metálicos por 300, 900 e 1800 s em tensões de 600 e 700 V, investigando o efeito desses parâmetros nos crescimentos das nanoestruturas de carbono. Os parâmetros usados para os crescimentos das nanoestruturas de carbono são descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 com variação do tempo e tensão do catalisador.

Tratamento	Fluxo de gases (sccm)	Tensão (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
CNC_OXI600V300s	60 CH ₄ + 30 H ₂ +145 Ar	700	1800	450
CNC_OXI600V900s				
CNC_OXI600V1800s				
CNC_OXI700V300s				
CNC_OXI700V900s				
CNC_OXI700V1800s				

Fonte: Própria.

A aplicabilidade dos catalisadores no crescimento das nanoestruturas de carbono foi estudada, verificando a influência do processo de oxidação a plasma dos substratos utilizados no crescimento das nanoestruturas. O processo de crescimento das nanoestruturas de carbono foi realizado sobre os substratos metálicos sem a formação dos catalisadores por oxidação a plasma, e os resultados foram comparados com os obtidos no crescimento das nanoestruturas de carbono com os catalisadores, que são os substratos oxidados a plasma, com a formação de filmes de óxidos dos substratos estudados. Os parâmetros utilizados neste estudo estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 sem a oxidação a plasma.

Tratamento	Fluxo de gases (sccm)	Tensão (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
CNC_S/OXI	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	700	1800	450

Fonte: Própria.

O efeito do fluxo do gás argônio (Ar) na formação das nanoestruturas de carbono é um outro parâmetro que foi estudado. Com a variação do fluxo de argônio nos processos de crescimentos das nanoestruturas de carbono, foi possível verificar a influência do argônio na obtenção dos tipos de nanoestruturas de carbono formadas. Os parâmetros utilizados nos tratamentos dos crescimentos das nanoestruturas de carbono são descritos na Tabela 4.4, em que os fluxos de argônio usados foram 0, 50, 70, 145 e 180 sccm. Os tratamentos dos crescimentos das nanoestruturas de carbono foram realizados sobre os catalisadores produzidos a partir dos parâmetros do tratamento de oxidação a plasma OXI_600V_1800s.

Tabela 4. 4 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 com variação do fluxo de argônio.

Tratamento	Fluxo de gases (sccm)	Tensão (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
CNC_AR0	60 CH ₄ + 30 H ₂	700	1800	450
CNC_AR50sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 50 Ar			
CNC_AR70sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 70 Ar			
CNC_AR145sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar			
CNC_AR180sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 180 Ar			

Fonte: Própria.

Além disso, o efeito do fluxo gasoso no crescimento das nanoestruturas de carbono também foi investigado, com a variação do fluxo total de gases dos tratamentos de crescimentos dessas nanoestruturas. Na Tabela 3.5, são apresentados os parâmetros utilizados, os tratamentos dos crescimentos das nanoestruturas de carbono foram realizados com os fluxos 235, 265 e 295 sccm. Os crescimentos das nanoestruturas de carbono foram

realizados sobre os catalisadores produzidos pelos tratamentos de oxidação a plasma OXI_600V_300s e OXI_600V_1800s.

Tabela 4.5 - Parâmetros do crescimento realizados com os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 com variação do fluxo total de gases.

Tratamento	Fluxo de gases (sccm)	Tensão (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
CNC_OXI600V300s_235sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	700	1800	450
CNC_OXI600V300s_265sccm	67,6 CH ₄ + 33,9 H ₂ + 163,5 Ar			
CNC_OXI600V300s_295sccm	75,2 CH ₄ + 37,8 H ₂ + 182 Ar			
CNC_OXI600V1800s_235sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar			
CNC_OXI600V1800s_265sccm	67,6 CH ₄ + 33,9 H ₂ + 163,5 Ar			
CNC_OXI600V1800s_295sccm	75,2 CH ₄ + 37,8 H ₂ + 182 Ar			

Fonte: Própria.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras somente com os catalisadores obtidos por oxidação a plasma foram caracterizadas isoladamente. Os filmes de óxidos dos substratos metálicos foram caracterizados analisando a morfologia da superfície e a composição elementar de forma semi-quantitativa determinadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV através da análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*). A técnica de Difração de Raio-X – DRX foi realizada para determinar a estrutura e fases de formação dos filmes óxidos dos substratos estudados. Essa técnica de DRX não foi possível ser realizada nas amostras do substrato de aço inox 304, devido aos equipamentos utilizados terem limitação da caracterização de materiais ferrosos.

As amostras das nanoestruturas de carbono crescidas a plasma foram caracterizadas analisando as ligações formadas pelo carbono nas nanoestruturas pela técnica de Espectrometria Raman. As nanoestruturas de carbono obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão – MET, e a cristalinidade das nanoestruturas obtidas foram determinadas pela técnica de Difração de raio-X - DRX. Também, o comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado pela técnica de Voltametria cíclica e Impedância eletroquímica.

A descrição completa de cada técnica de caracterização realizada neste trabalho está detalhada a seguir.

4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura – MEV e Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS

As superfícies modificadas por oxidação a plasma dos substratos metálicos utilizados foram caracterizadas por MEV, utilizando um equipamento de bancada da marca Hitachi, modelo TM 3000, localizado no Laboratório de Pesquisa de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos, da UFSCar no Campus Sorocaba. Para a obtenção da composição elementar semiquantitativa dos filmes de óxidos formados a plasma foi utilizado a técnica de EDS via MEV, sendo realizada previamente calibração com fita de cobre. O feixe de elétrons emitidos foi de 15 kV utilizando sinal de elétron retroespalhado.

4.5.2. Difração de Raio-X – DRX

As análises de DRX foram realizadas para caracterizar a estrutura e fases formadas nos filmes de óxidos dos substratos obtidos por oxidação a plasma e nos filmes com as nanoestruturas de carbono. As análises de DRX dos substratos de cobre e níquel foram realizadas na UFSCar – Campus Sorocaba, utilizando o equipamento da marca Shimadzu XRD 6100, com as amostras dos substratos sem oxidação e com as amostras nas condições OXI_600V_300s, OXI_600V_900s, OXI_600V_1800s, OXI_700V_300s, OXI_700V_900s e OXI_700V_1800s, em temperatura ambiente, utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), sendo o ângulo de difração 2θ variado de 30° a 80° em intervalos de $0,02^\circ$, por 0,60 s, com ângulo θ de incidência rasante de $0,2^\circ$, no modo *Fixed time* com tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente.

As análises das amostras de titânio e dos filmes das nanoestruturas de carbono foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos - LaPTec, localizado na UNESP – Campus Sorocaba, utilizando o equipamento de marca PANalytical X'Pert Pro. As amostras de titânio sem oxidação e oxidadas nas condições OXI_600V_300s, OXI_600V_900s, OXI_600V_1800s, OXI_700V_300s, OXI_700V_900s e OXI_700V_1800s foram analisadas utilizando a radiação Cu- $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), sendo o ângulo de difração 2θ variado de 30° a 80° em intervalos de $0,02^\circ$, por 0,60 s, com ângulo θ de incidência rasante de $0,2^\circ$, no modo *Fixed time* com tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente.

Para as amostras com os filmes das nanoestruturas de carbono, as análises foram realizadas nas amostras com as condições CNC_AR145sccm_Ni e CNC_AR0_Ni, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos - LaPTec, localizado na UNESP – Campus Sorocaba, utilizando o equipamento de marca PANalytical X'Pert Pro, utilizando ângulo de difração 2θ variado de 20° a 30° em intervalos de $0,02^\circ$, por 3 s, com ângulo θ de incidência rasante de $0,75^\circ$, no modo *Fixed time* com tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente.

As análises de identificação de fases presentes foram todas realizadas a partir do programa Match!® que utiliza base própria.

4.5.3. Espectrometria Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada nos materiais com formação de nanoestruturas de carbono, para caracterizar as estruturas formadas. Para tanto utilizou-se laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm, potência de 100% da total e $5\mu\text{m}$ de diâmetro do spot do laser. O equipamento utilizado na análise foi o espectrômetro Renishaw – inVia Raman Microscope do Laboratório de CarbonSci-Tech Labs da Universidade de Campinas (UNICAMP). Os espectros obtidos foram deconvoluídos pelo software Fityk 0.9.8 e os dados extraídos foram analisados usando o Origin Software 2018. A partir dos espectros foi possível estimar os defeitos presentes na estrutura de carbono obtida, aplicaram-se as equações descritas eq. 2.9 e 2.10.

4.5.4. Microscopia eletrônica de transmissão – MET

As análises via MET foram realizadas em três amostras com formação de nanoestruturas de carbono que apresentaram espectro Raman distintos, para avaliar as estruturas formadas nessas condições. As análises foram realizadas em um equipamento

Phillips CM 200, operando a 200kV com filamento de LaB6, localizado Laboratório de Microscopia do IQ-Ar – UNESP – Campus Araraquara.

Para a análise, as nanoestruturas de carbono foram removidas do substrato metálico e preparadas em grades de cobre (TED PELLA, ultrathin C type A, 400 mesh). Para tanto, a nanoestrutura de carbono foi dispersa em isopropanol e mantida em banho de ultrassom por 10 minutos para sua redispersão. Gotejou-se 1 microlitro da solução na grade de cobre, que foi seca em temperatura ambiente para a realização da análise. A constante de câmera é 1210 pxl/Å.

4.5.5. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostático, modelo PGSTAT30 da Autolab (Eco Chemie, Utrecht, Holanda) localizado no laboratório de Materiais Nanoestruturados, FINEP 1, UFSCar, campus Sorocaba. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica com volume de 10 mL. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), uma folha de platina de $1,0 \text{ cm}^2$ foi usada como contraeletrodo e no eletrodo de trabalho foram fixadas as amostras que foram analisadas, mantendo a mesma altura em todas as amostras, assim controlando a área analisada. A análise de voltametria cíclica foi realizada utilizando uma solução aquosa de NaOH de 0,1 M como eletrólito suporte, e a medida foi realizada adicionando glifosato de 0,235 mM com uma janela de -1,0 V até 0,6 V e velocidade de 0,05 V/s. (SIERRA et al., 2008).

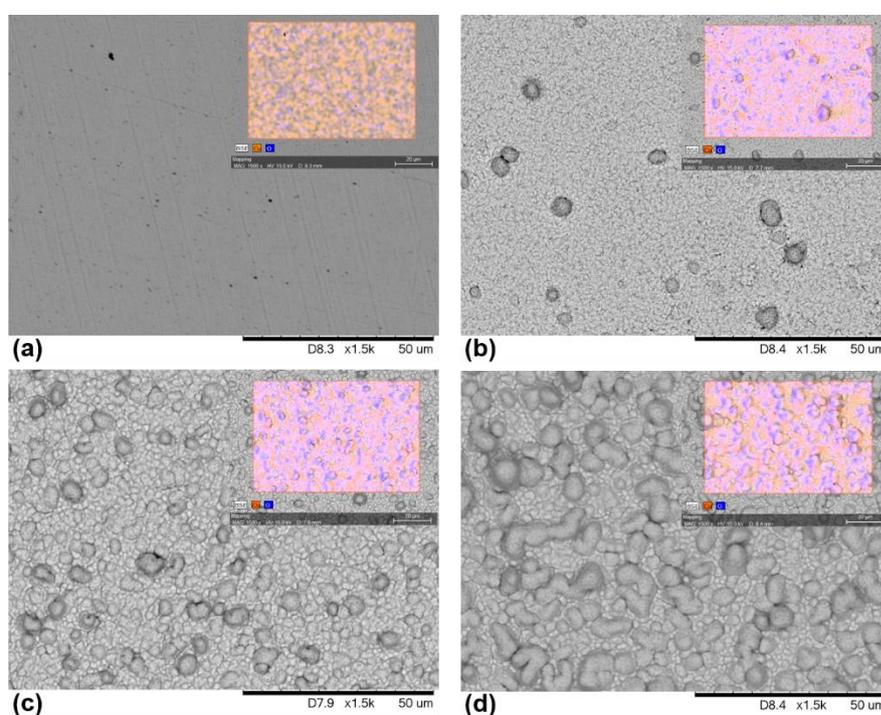
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As caracterizações dos catalisadores para o crescimento das nanoestruturas de carbono foram realizadas nos substratos de cobre, níquel, titânio e aço inoxidável 304 oxidados a plasma em diferentes condições de tratamentos. As superfícies modificadas dos substratos foram caracterizadas por MEV/ESD, obtendo a topografia das superfícies, logo, sendo possível analisar a morfologia e a composição elementar dos filmes obtidos. As análises de composição química das superfícies foram realizadas no modo pontual e de mapa, com a cor azul representando o oxigênio presente nas superfícies.

Na Figura 5.1 são apresentadas as imagens de MEV do substrato de cobre sem oxidação e com oxidações a plasma com 600 V de tensão por 300, 900 e 1800 segundos de tratamento, mostrando o crescimento gradual dos filmes de óxido de cobre.

Figura 5. 1 - Imagens da superfície do substrato de cobre oxidado a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

Na Figura 5.1(a), é apresentada a superfície do cobre sem o tratamento de oxidação

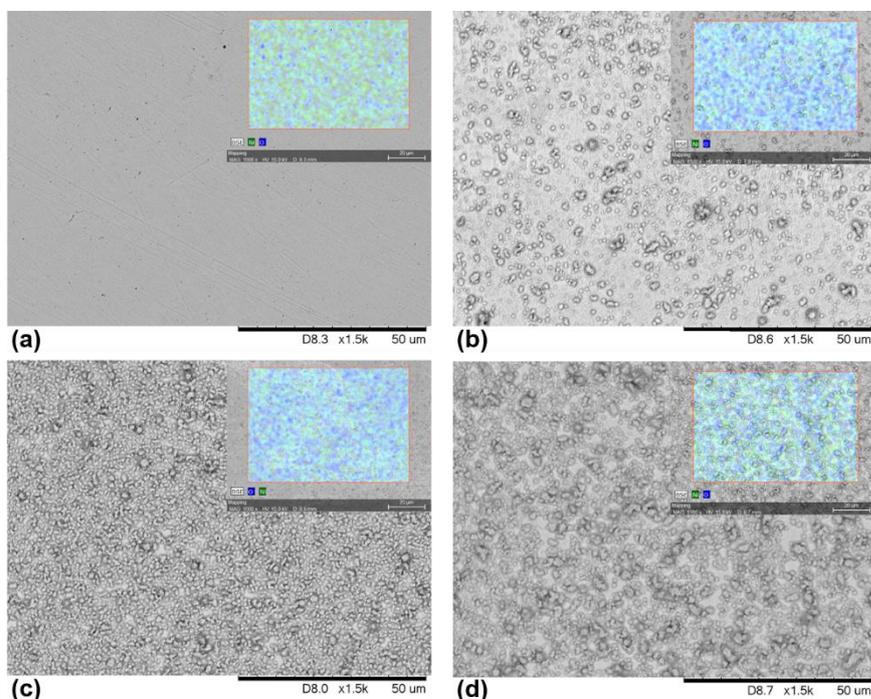
a plasma, podendo observar riscos provenientes da preparação da superfície. A superfície oxidada com 600 V por 300 s é mostrada na Figura 5.1(b), observando-se a modificação da morfologia da superfície após a oxidação, apresentando um filme com estrutura granular e com a presença de partículas globulares. Com o aumento do tempo de oxidação para 900 s é possível observar o aumento da estrutura granular e a presença pronunciada de partículas globulares na superfície, mostrada na Figura 5.1(c). Na Figura 5.1(d), é mostrada a superfície oxidada por 1800 s, observando-se o crescimento das partículas em forma de glóbulos, fato que indica o crescimento do filme de óxido superficial.

Os mapas de EDS via MEV de cada amostra são observados, em que o oxigênio é ilustrado em coloração azul, sendo possível observar a distribuição uniforme do elemento por todas as regiões analisadas. As morfologias encontradas nas superfícies corroboram com o encontrado em outros estudos com diferentes técnicas de obtenção de filmes de óxidos metálicos, em que se observa o aumento da espessura e o tamanho das partículas com o aumento do tempo de crescimento do filme de óxido (EKTHAMMATHAT; THONGTEM; THONGTEM, 2013; DOLAI et al., 2017).

Na Figura 5.2, são apresentadas as superfícies do substrato de níquel sem tratamento e com o tratamento de oxidação a plasma com 600 V de tensão por 300, 900 e 1800 s de tempo de oxidação. Na Figura 5.2(a), é mostrada a superfície do níquel sem o tratamento de oxidação a plasma, observando-se riscos provenientes do processo de preparação da superfície. A superfície com a oxidação a plasma por 300 s é apresentada na Figura 5.2(b), em que a amostra apresenta a formação de um filme, que recobre totalmente os sinais do substrato, sendo possível observar partículas com tamanhos variados distribuídas por toda a área analisada, evidenciando uma morfologia granular.

Já com o aumento do tempo de oxidação para 900 s, a superfície apresenta aumento na quantidade das partículas, como é observado na Figura 5.2(c), e as partículas se apresentam menores em tamanho, mas o filme se apresenta de forma uniforme por toda a extensão da área analisada. Analisando a Figura 5.2(d), o tempo da oxidação a plasma foi de 1800 s e a superfície apresenta aumento no tamanho das partículas, porém com uniformidade em toda a região analisada. Pela análise de mapeamento é possível observar a distribuição do oxigênio em cada imagem, e as morfologias encontradas corroboram com o que foi encontrado por Tyagi, Tomar e Gupta (2019).

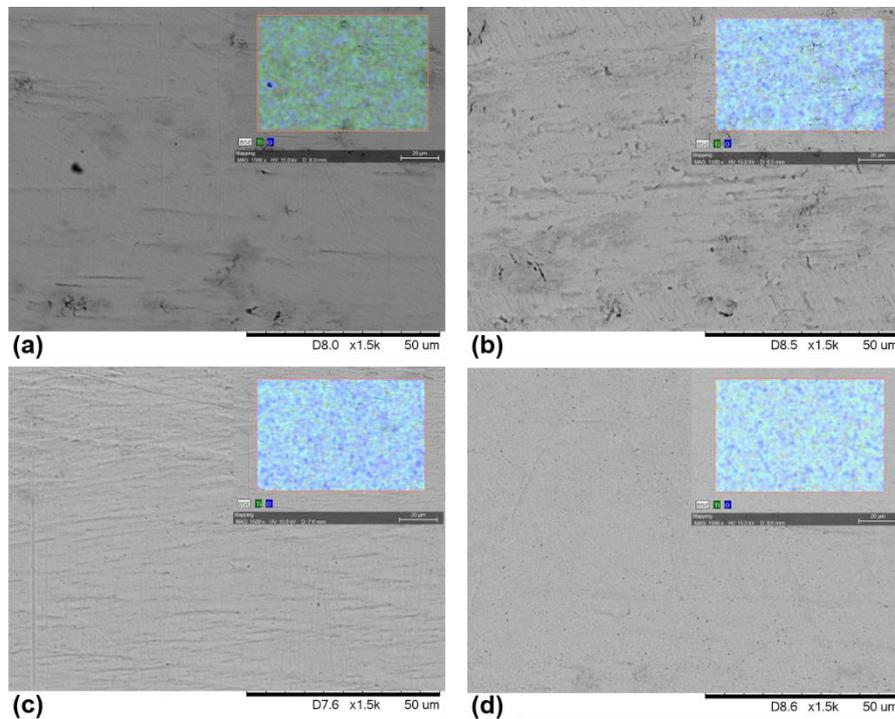
Figura 5. 2 - Imagens das superfícies do substrato de níquel oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

O substrato de titânio sem oxidação e com oxidações realizadas com tensão de 600 V por 300, 900 e 1800 s de tempo de oxidação são apresentadas na Figura 5.3. A superfície do titânio sem o tratamento de oxidação a plasma é apresentada na Figura 5.3(a), observando-se fissuras provenientes do processo de preparação da amostra. A superfície oxidada a plasma por 300 s é mostrada na Figura 5.3(b), e a imagem evidencia a formação de um filme fino que recobriu parcialmente os sinais do substrato. O aumento no tempo da oxidação a plasma mostrou a formação de um filme com maior espessura, como é possível verificar na Figura 5.3(c), em que é mostrada a superfície oxidada por 900 s, ainda assim o tempo maior na oxidação não foi o suficiente para recobrir todas as imperfeições presentes no substrato. No entanto, a superfície oxidada por 1800 s mostrou a formação de um filme mais espesso que recobriu todas as imperfeições do substrato, como é possível visualizar na Figura 5.3(d). Os mapeamentos do oxigênio nas superfícies apresentaram uniformidade por toda a região analisada. Pelas imagens é possível prever o aumento da espessura do filme de óxido de titânio com o aumento do tempo, devido ao tempo ser um dos fatores que influenciam no crescimento desses filmes (SIQUEIRA et al., 2020a).

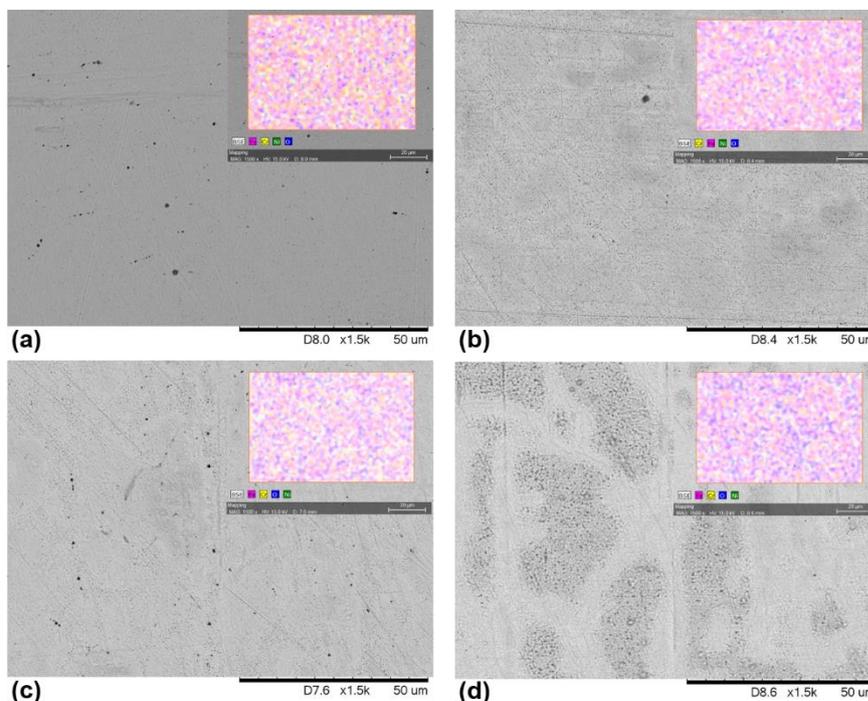
Figura 5. 3 - Imagens das superfícies do substrato de titânio oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

As superfícies do substrato de aço inox 304 sem oxidação e com oxidações realizadas com tensão de 600 V por 300, 900 e 1800 s de oxidação são apresentadas na Figura 5.4. A superfície não oxidada do aço inox 304 é mostrada na Figura 5.4(a), onde é possível observar riscos provenientes do processo de preparação da amostra. A superfície com a oxidação a plasma por 300 s é apresentada na Figura 5.4(b), em que o tempo de 300s de oxidação apresentou a formação de um filme fino que não é capaz de cobrir completamente os riscos presentes no substrato. Na superfície oxidada por 900 s apresentada na Figura 5.4(c), observa-se a formação de um filme com maior espessura, que apresenta a formação de pequenas partículas, mas o tempo ainda não foi suficiente para a formação de um filme que recubra totalmente os riscos presentes no substrato. Entretanto, na Figura 5.4(d) a superfície oxidada por 1800 s apresentou a formação de um filme com morfologia heterogênea, possuindo regiões que aparenta a formação de um filme com maior espessura que recobre os sinais do substrato, e em outras regiões aparenta a formação de filme mais fino com a presença de riscos provenientes do substrato.

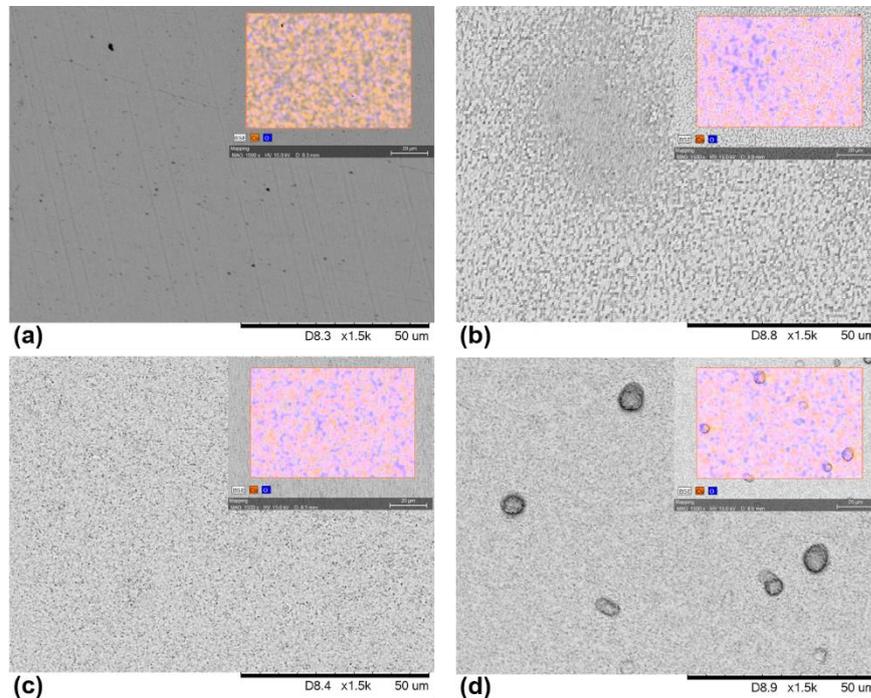
Figura 5. 4 - Imagens das superfícies do substrato de aço inox 304 oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_600V_300s, (c) OXI_600V_900s e (d) OXI_600V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

Na Figura 5.5 são apresentadas as superfícies do cobre sem tratamento e com oxidação realizada com 700 V por 300, 900 e 1800 s de tratamento. Na Figura 5.5(a), é mostrado o substrato de cobre sem oxidação a plasma, podendo observar os riscos referentes à preparação da amostra. A superfície oxidada por 300 s é apresentada na Figura 5.5(b), mostrando que o filme formado possui pequenas partículas distribuídas por toda a região analisada e recobre todos os sinais presentes no substrato. O aumento do tempo de oxidação para 900 s apresenta uma superfície semelhante à apresentada da amostra oxidada por 300 s, como é possível verificar na Figura 5.5(c). Já para a superfície oxidada por 1800 s é possível observar a formação de partículas maiores no filme, como mostrado na Figura 5.5(d). Nos mapeamentos de oxigênio observa-se que para a superfície oxidada por 300 s a distribuição do elemento não é uniforme, contrário ao que é observado nas superfícies oxidadas por 900 e 1800 s, o que evidencia a irregularidade da distribuição do oxigênio nos filmes formados a 700 V em tempos curtos, como em 300 s.

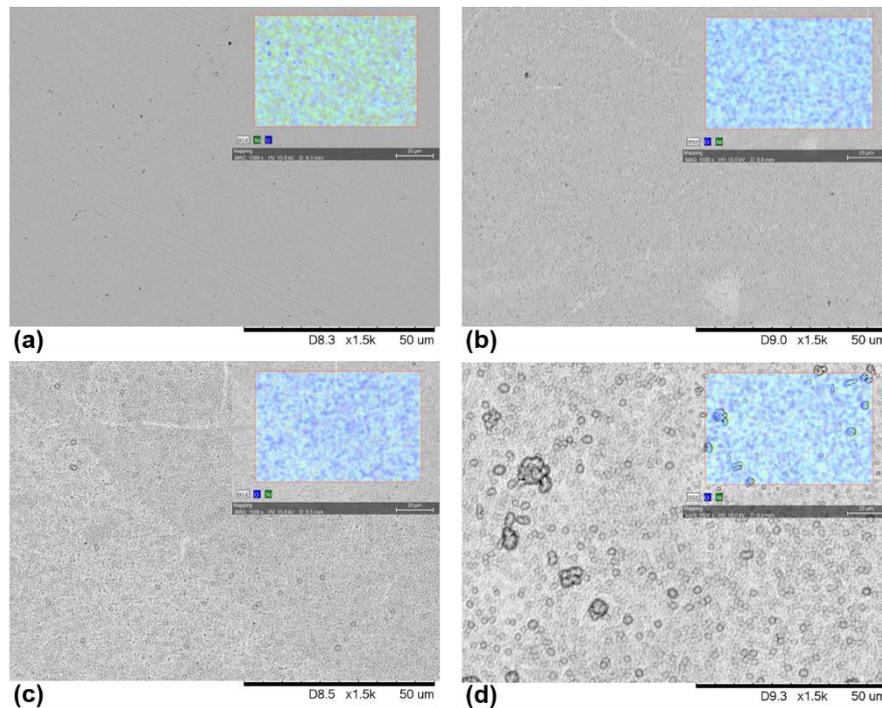
Figura 5.5 - Imagens das superfícies do substrato de cobre oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

Na Figura 5.6 são apresentadas as superfícies do níquel sem e com oxidação realizada com 700 V por diferentes tempos de tratamento. Na Figura 5.6(a), a superfície do níquel sem oxidação a plasma é apresentada, podemos ver os riscos referentes à preparação da amostra. A superfície oxidada por 300 s é mostrada na Figura 5.6(b), o filme obtido possui pequenas partículas granulares distribuídas por toda a região analisada, recobrando todos os sinais presentes no substrato. Na Figura 5.6(c), é apresentada a superfície exposta ao plasma por 900 s, apresentando um filme com partículas granulares pequenas, semelhante ao encontrado na superfície oxidada por 300 s, porém, em maior quantidade. O aumento do tempo de exposição do substrato ao plasma a 1800 s favorece a formação de algumas partículas aglomeradas, com aumento do tamanho dos grânulos, porém mantendo ainda refinados, como pode ser observado na Figura 5.6(d). A distribuição do oxigênio nas superfícies oxidadas a 700V se mostra uniforme em todas as regiões analisadas.

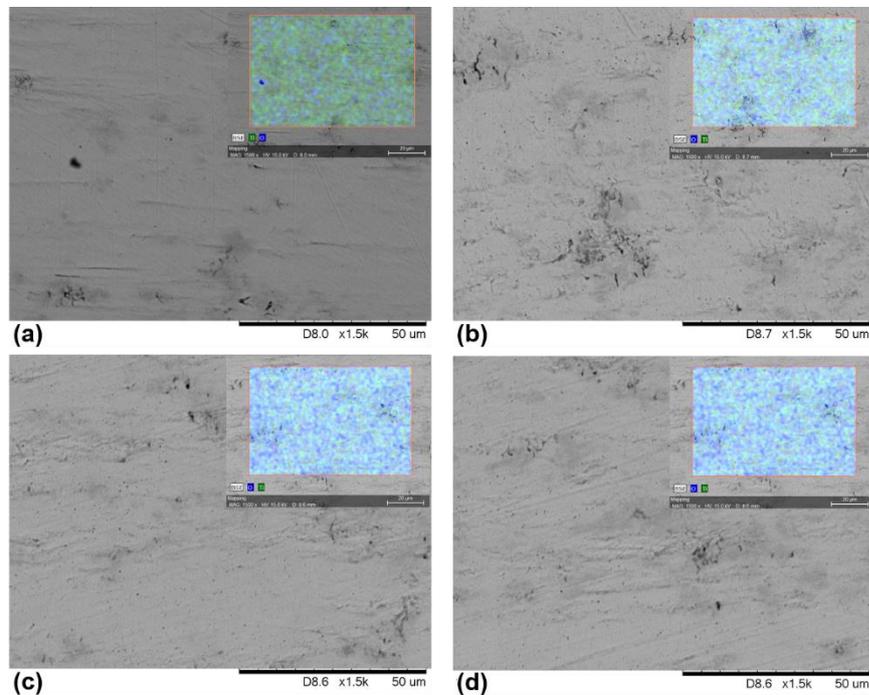
Figura 5. 6 - Imagens das superfícies do substrato de níquel oxidado do a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

Na Figura 5.7, são apresentadas as superfícies do titânio sem tratamento e com oxidação realizada com 700 V de tensão por diferentes tempos de exposição ao plasma. A superfície do titânio sem oxidação a plasma é apresentada na Figura 5.7(a). Na imagem podem-se observar fissuras referentes à preparação da amostra. A superfície oxidada por 300 s é mostrada na Figura 5.7(b) em que o filme recobre parcialmente os sinais presentes no substrato, indicando um filme fino. Na Figura 5.7(c) é apresentada a superfície oxidada por 900 s, que apresenta um filme com recobrimento parcial dos sinais do substrato. Mesmo com o aumento do tempo de exposição da superfície ao plasma oxidante para 1800 s para o substrato de titânio tratado a 700 V, o tempo não é determinante para o aumento na espessura do filme. A superfície oxidada por 1800 s se mostrou semelhante ao encontrado na superfície oxidada por 900 s, como pode ser visto na Figura 5.7(d). Com a análise de mapa do oxigênio é observada a distribuição uniforme em todas as superfícies oxidadas.

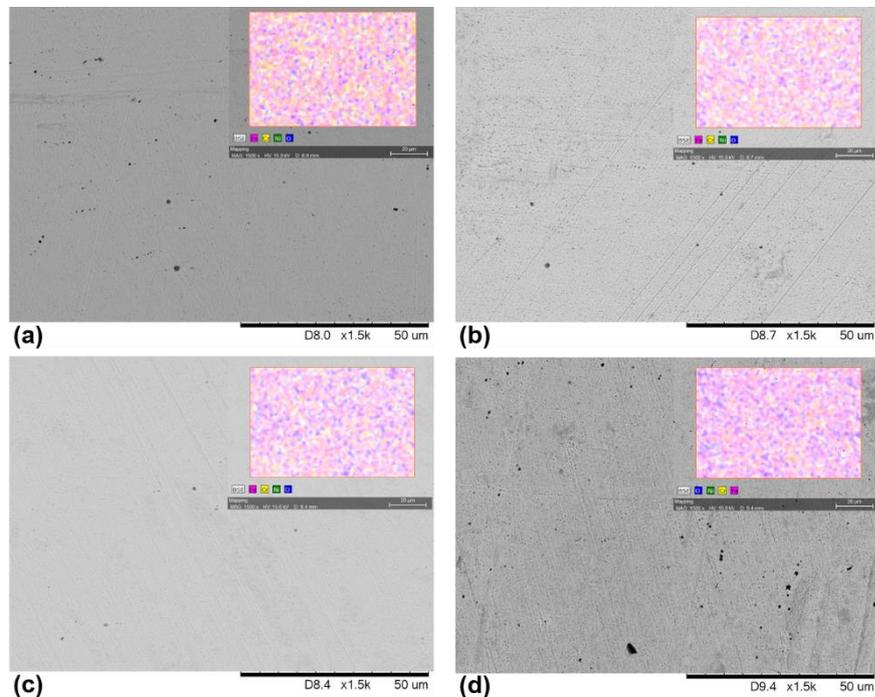
Figura 5. 7 - Imagens das superfícies do substrato de titânio oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).



Fonte: Própria.

As superfícies do substrato de aço inox 304 sem tratamento e com oxidação a plasma por 300, 900 e 1800 s são mostradas na Figura 5.8. A superfície do aço inox 304 sem oxidação a plasma é apresentada na Figura 5.8(a), onde são observados sinais referentes à preparação da amostra. Na Figura 5.8(b) é mostrada a superfície oxidada por 300 s, em que a imagem mostra a formação de um filme que recobrem os sinais do substrato parcialmente, sendo visíveis os riscos oriundos da preparação do substrato. Na Figura 5.8(c), é apresentada a superfície oxidada por 900 s, que apresenta um filme fino com recobrimento total dos sinais do substrato. Ao aumentar o tempo de oxidação para 1800 s ainda é possível verificar os riscos oriundos da etapa de preparação da amostra, porém com a formação de partículas mais pronunciadas, observada na Figura 5.8(d). As análises de mapa mostram que o oxigênio se distribuiu por toda a região analisada em todas as superfícies oxidadas.

Figura 5. 8 - Imagens das superfícies do substrato de aço inox 304 oxidados a (a) sem oxidação, (b) OXI_700V_300s, (c) OXI_700V_900s e (d) OXI_700V_1800s. Mapeamento de EDS das superfícies oxidadas (canto superior com oxigênio representado na cor azul).

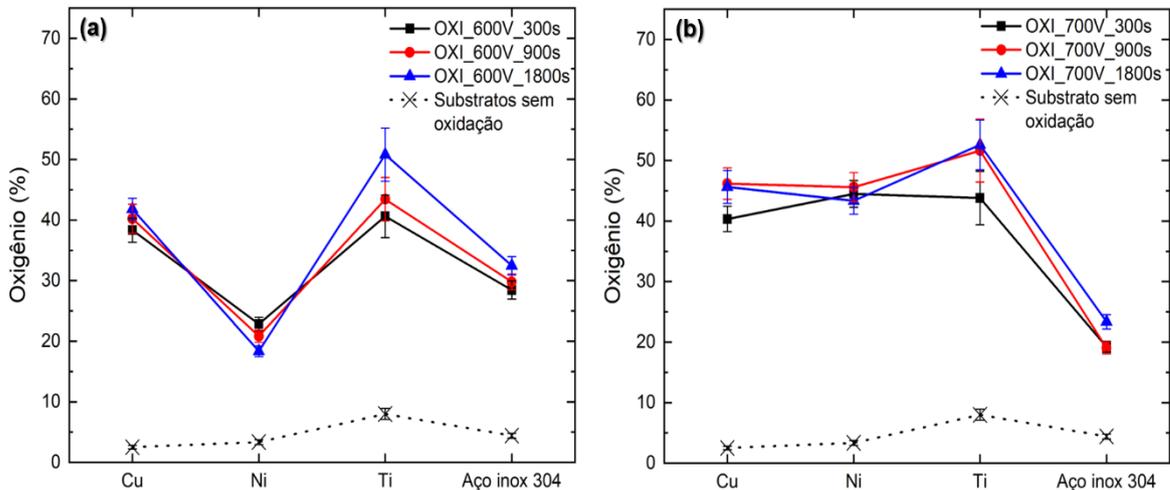


Fonte: Própria.

Pela técnica PECVD observa-se a formação de filmes de óxidos em baixa temperatura quando comparada com a técnica de oxidação térmica ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$). Isso se deve às espécies que são geradas no plasma, que apresentam barreiras energéticas mais baixas que das reações físicas e químicas das espécies originais do substrato, logo, viabilizando o crescimento dos filmes. Mesmo com o processo sendo realizado em baixa temperatura, os filmes exibem uma boa qualidade e uma boa taxa de crescimento (BATTISTON et al., 2000; CEMIN, 2015; SIQUEIRA et al., 2020a). Observa-se também que o tempo e a tensão são parâmetros influenciadores do crescimento, afetando na morfologia, espessura e rugosidade da superfície modificada (BATTISTON et al., 2000).

A composição química dos filmes obtidos foi estimada de modo semi-quantitativo por EDS via MEV. Desse modo, pode-se ter uma perspectiva da proporção de oxigênio presente nos filmes de óxidos dos substratos metálicos estudados, cujo resultados são apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.9 - Proporção atômica de oxigênio para os substratos de cobre, níquel, titânio e aço inox 304 em diferentes tempos (300, 900 e 1800 s) e em diferentes tensões de oxidação a plasma (a) 600 V e (b) 700 V.



Fonte: Própria.

Na Figura 5.9(a), são apresentadas as proporções de oxigênio para os diferentes substratos (Cu, Ni, Ti e aço inox 304) estudados oxidados a plasma com tensão de 600 V e em diferentes tempos de oxidação (300, 900 e 1800 s). Observa-se que para o substrato de cobre, titânio e aço inox 304 a proporção de oxigênio presente na superfície aumenta com o aumento do tempo de exposição ao plasma, uma vez que a superfície fica exposta por mais tempo a atmosfera de oxigênio. No entanto, para o substrato de níquel é observado o contrário, com o aumento do tempo de exposição ao plasma a proporção atômica de oxigênio diminui. Esse comportamento pode ser explicado supondo-se que durante a oxidação e crescimento do filme, também ocorre em paralelo o *sputtering* na superfície do substrato de níquel (VOSSSEN, L. J.; KERN, 1991).

As proporções de oxigênio presente nas superfícies dos substratos oxidados a 700V por diferentes tempos são apresentados na Figura 5.9(b). Observa-se que para o substrato de titânio a proporção de oxigênio presente na superfície aumenta com o aumento do tempo de oxidação. No entanto, para o substrato de cobre, níquel e aço inox não é observado uma relação linear com o aumento do tempo de oxidação a plasma. O substrato de cobre apresenta aumento significativo na proporção de oxigênio ao aumentar o tempo de 300 s para 900 s, porém, ao aumentar o tempo para 1800 s a proporção de oxigênio se mantém semelhante ao encontrado em 900 s de oxidação.

Contudo, o substrato de níquel apresentou um comportamento de constância nas proporções de oxigênio em tempos diferentes de exposição ao plasma. Já o substrato de aço

inox 304 não apresentou aumento da proporção de oxigênio com o aumento do tempo de exposição de 300 s para 900 s, com a proporção de oxigênio presente nas superfícies se mantendo iguais. Mas, ao aumentar o tempo de exposição para 1800 s, a proporção de oxigênio aumenta na superfície do substrato de aço inox 304. Isso mostra a heterogeneidade na incorporação do oxigênio nas superfícies dos substratos oxidados com 700 V de tensão.

Ao comparar os resultados observados com as oxidações realizadas com 600 V e 700 V, observa-se que a tensão da oxidação apresenta influência na proporção de oxigênio presente na superfície dos substratos após a oxidação. Com o aumento da tensão de 600 V para 700 V os substratos de cobre, níquel e titânio apresentam um aumento nas proporções de oxigênio para os diferentes tempos de oxidação a plasma.

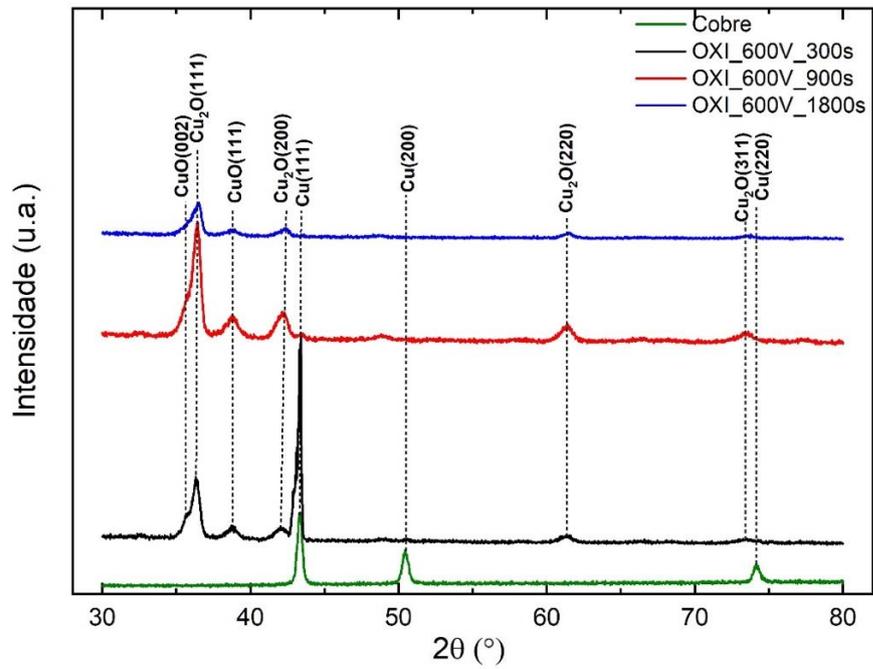
No entanto, para o substrato de aço inox 304, com o aumento da tensão de oxidação é observada uma diminuição nas proporções de oxigênio para os diferentes tempos de oxidação, supondo que para o aço inox 304 o processo de *sputtering* ocorre de forma simultânea com os outros processos da oxidação a plasma, por causa da presença do argônio na oxidação. Esse processo de *sputtering* torna-se inevitável e indispensável, devido ao bombardeamento iônico em que o argônio é responsável, gerando energia ao processo a plasma (VOSSSEN, L. J.; KERN, 1991).

Apesar dos resultados das análises de EDS mostrarem a presença do oxigênio na superfície dos substratos oxidados a plasma, não é possível determinar as fases formadas pela interação do oxigênio com o metal do substrato. Desse modo, a técnica de difração de raio-X caracteriza as fases cristalinas presentes na superfície dos substratos oxidados a plasma, podendo verificar a formação de filmes óxidos.

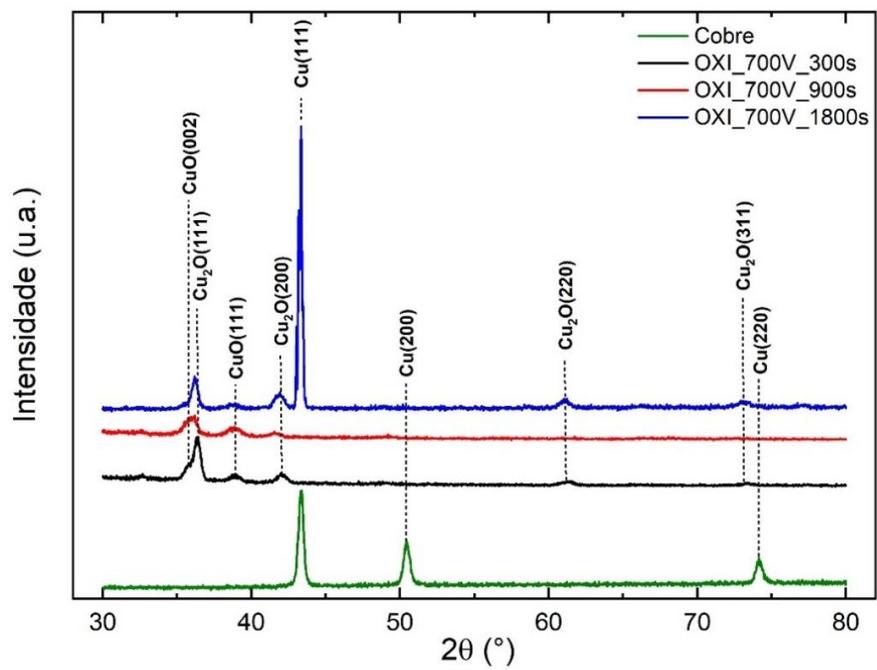
Na Figura 5.10 são apresentados os difratogramas do substrato de cobre sem e com oxidação a plasma com 600 V e 700V por diferentes tempos. Na Figura 5.10(a), são mostrados os difratogramas relacionados com os substratos de cobre sem tratamento e oxidados a 600V por 300, 900 e 1800 s. Observa-se o difratograma do substrato de cobre sem tratamento (cor verde) apresenta picos de difração referentes ao cobre em um sistema cúbico policristalino, com os planos cristalográficos (111), (200) e (220) (FIGUEIREDO; ELANGO VAN; GONC, 2008), que comprova a ausência de óxidos suficientemente espessos para ser detectado pela difração de raio-X. Após a oxidação os substratos de cobre nos três tempos de exposição ao plasma apresentaram picos de difração referentes a duas fases de óxidos: o Cu_2O (óxido de cobre (I)) e o CuO (óxido de cobre (II)), óxidos que podem ser obtidos pela oxidação direta da superfície do cobre (PAPADIMITROPOULOS et al., 2005),

assim, podendo confirmar a formação de um filme formado por dois tipos de óxidos de cobre.

Figura 5. 10 - Difratomogramas do substrato de cobre (a) OXI_600V e (b) OXI_700V.



(a)



(b)

Fonte: Própria.

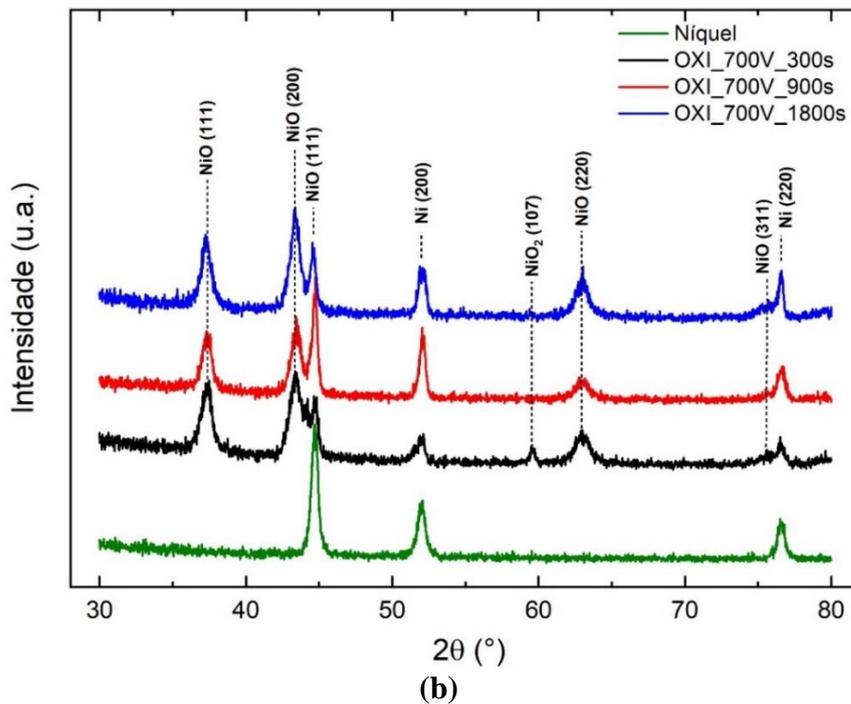
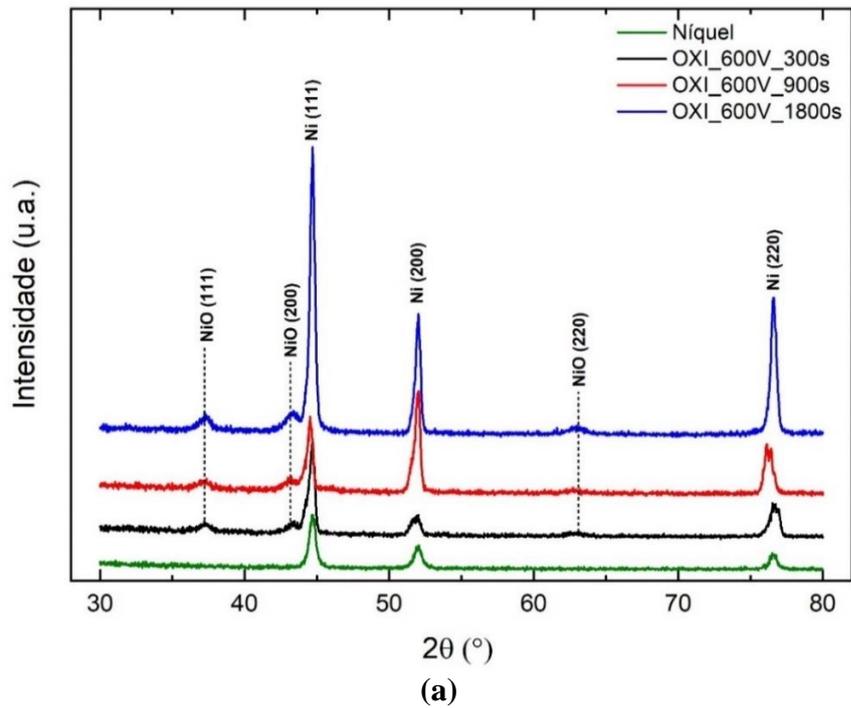
Para os tratamentos realizados com tensão de 600 V, o aumento do tempo de oxidação não influenciou no tipo de óxido formado, embora, tenha influenciado na intensidade e na presença dos picos referentes ao substrato de Cu (cúbico). No difratograma referente à superfície oxidada por 300 s é presente o pico referente ao Cu, possivelmente esse aparecimento está relacionado com a espessura do filme formado. Isto indica a direta influência do tempo no crescimento dos filmes. Em tempos maiores obtêm-se filmes mais espessos, corroborando com as micrografias das superfícies obtidas por MEV para os substratos oxidados a 600 V.

Na Figura 5.10(b), são apresentados os difratogramas referentes aos substratos de cobre sem tratamento e oxidados a 700V por 300, 900 e 1800 s. A oxidação a plasma com tensão de 700 V em diferentes tempos de tratamento também mostra a formação de um filme composto pelos óxidos Cu_2O e CuO , como foi observado para as superfícies oxidadas a 600 V, mostrando que o aumento da tensão e do tempo não influenciaram nas fases cristalinas dos filmes formados.

Entretanto, a amostra oxidada a 700 V por 1800 s apresentou um pico de maior intensidade referente ao substrato de Cu (cúbico), indicando uma possível redução na espessura do filme formado nessa condição, pressupondo que o aumento de tensão ao longo do tempo favorece o processo de *sputtering*, que prejudica o crescimento do filme.

Os difratogramas do substrato de níquel sem tratamento e com oxidação a plasma com 600 V e 700V por diferentes tempos são mostrados na Figura 5.11. Os difratogramas do substrato de níquel sem oxidação e com oxidação a 600 V de tensão estão na Figura 5.11(a). O substrato de níquel sem a modificação superficial (de cor verde) apresentou picos de difração característicos do Ni (cúbico) nos planos cristalográficos (111), (200) e (220), assim sendo policristalino (SASI et al., 2003), não apresentando picos referentes a óxidos. Este resultado mostra a ausência de óxidos suficientemente espessos para ser detectado pela difração de raio-X. As amostras que foram submetidas à oxidação a plasma apresentaram em seus respectivos difratogramas a presença de picos de difração referente à fase de óxido NiO com um sistema cúbico (PATIL; KADAM, 2002; SHIN et al., 2013).

Figura 5. 11 - Difratomogramas dos substratos de níquel (a) OXI_600V e (b) OXI_700V.



Fonte: Própria.

As oxidações a plasma realizadas em 600 V por 300, 900 e 1800 s no substrato de níquel obtiveram a formação de filme de óxido mais estável, por se formar apenas uma fase predominante, mesmo o filme sendo produzido a partir da oxidação direta do substrato (JÚNIOR, 2018). Porém, todos os difratogramas das amostras oxidadas a 600 V apresentaram picos de difração correspondentes a fase Ni (cúbico), indicando a interferência

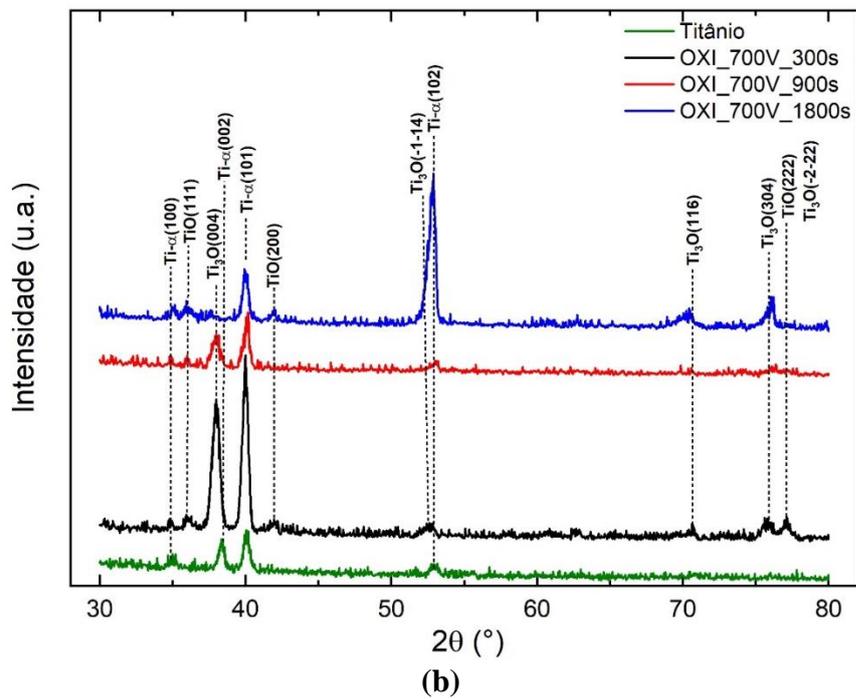
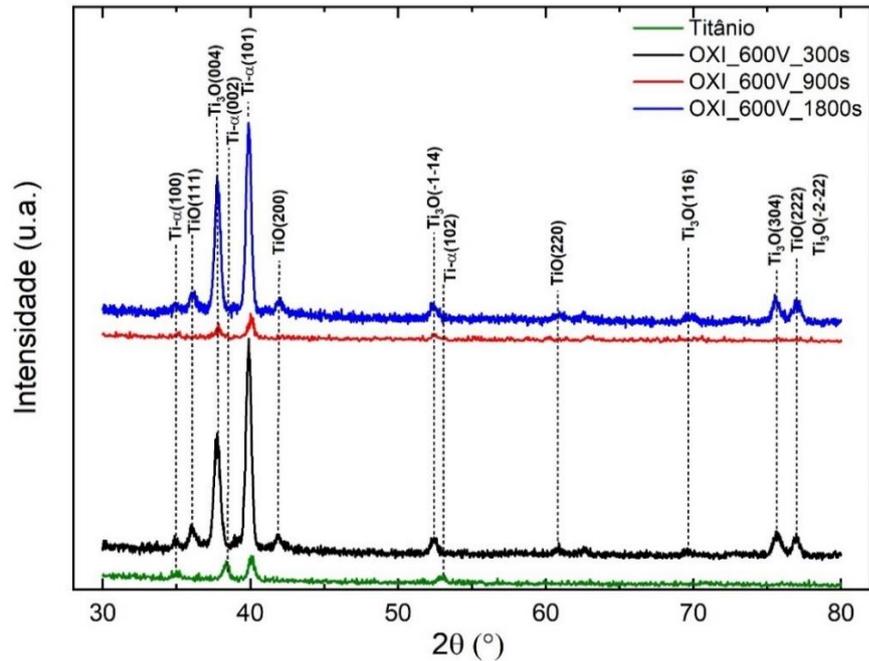
do substrato em todas as análises, condição que pode ser relacionada às espessuras dos filmes formados.

As superfícies oxidadas a 700 V por 300, 900 e 1800 s apresentaram picos de difração correspondente às fases de óxido NiO (cúbico) e óxido NiO₂ (romboedro), como é possível observar na Figura 5.11(b). A fase de óxido NiO (cúbico) encontrada de forma predominante nas superfícies oxidadas a 700 V também foi encontrada nos difratogramas das superfícies oxidadas a 600 V, mostrando que o aumento da tensão de 600 V para 700 V não tem relação direta com os tipos de óxidos formados nos filmes.

Contudo, o aumento da tensão teve influência na intensidade dos picos de difração. Para os picos referentes ao Ni (cúbico), o aumento da tensão diminuiu a intensidade dos mesmos, assim diminuindo a influência do substrato nas análises dos filmes. Já para os picos referentes ao NiO (cúbico), obteve-se o aumento da intensidade dos picos dessa fase, podendo relacionar com o aumento da espessura dos filmes obtidos com oxidação a 700 V. O tempo de exposição ao plasma também teve a sua influência para as superfícies oxidadas a 700 V. É possível observar que a intensidade dos picos referentes à fase de óxido de níquel aumenta com o aumento do tempo de oxidação.

Na Figura 5.12 são apresentados os difratogramas do substrato de titânio sem tratamento e com as oxidações a plasma com 600 V e 700 V por 300, 900 e 1800 s. Na Figura 5.12(a) são mostrados os difratogramas relacionados aos substratos de titânio sem tratamento e oxidados a 600V por 300, 900 e 1800 s. O difratograma do substrato de titânio sem tratamento (de cor verde) apresenta picos de difração referentes ao Ti da fase alfa (α), com os planos cristalográficos (100), (002), (101) e (102) (SHA; MALINOV, 2009), mostrando a ausência de óxidos suficientemente espesso para ser detectado pela difração de raio-X. Com a oxidação dos substratos de titânio nos três tempos de exposição ao plasma, os filmes apresentaram picos de difração referentes a duas fases de óxidos: o TiO (cúbica - Hongquiite) e o Ti₃O (hexagonal). Essas fases de óxido de titânio não são tão exploradas como as fases de rutilo e anatase, em que o tempo e a temperatura de oxidação são parâmetros determinantes para a obtenção desses dois tipos de óxidos. Portanto, devido à influência do tempo e da temperatura, estudos relatam a obtenção das fases de rutilo e anatase em tratamento de oxidação a plasma por um período de 1 hora e temperaturas acima de 400°C (HACISALIOGLU et al., 2017; SIQUEIRA et al., 2020).

Figura 5. 12 - Difratogramas dos substratos de titânio (a) OXI_600V e (b) OXI_700V.



Fonte: Própria.

Na Figura 5.12(b), são mostrados os difratogramas relacionados com os substratos de titânio sem tratamento e oxidados a 700 V por 300, 900 e 1800 s. Os difratogramas das amostras oxidadas a 700 V apresentaram as fases TiO (cúbica - Hongquiite) e o Ti_3O (hexagonal), as mesmas fases encontradas nos difratogramas das amostras oxidadas a 600

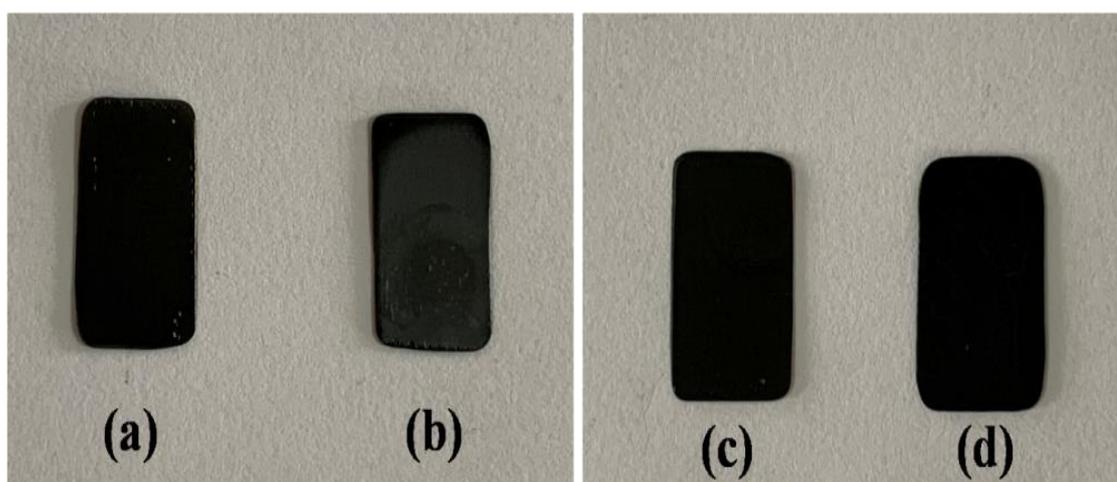
V. Esse fato mostra que a tensão da oxidação a plasma para o substrato de titânio não influencia no tipo de óxidos formados.

Os resultados obtidos pelas micrografias, composição elementar e difratometria de raio-X das superfícies modificadas mostram a efetiva formação de óxidos na superfície tratada pela técnica de PECVD utilizando fonte DC-pulsada, evidenciando a particularidade de cada substrato na formação dos filmes de óxidos metálicos pela oxidação a plasma. Deve-se enfatizar que o substrato possui importância não apenas na morfologia do filme de óxidos, mas como também no modo de crescimento e na estrutura dos óxidos formados (LUCHES; NANOSCIENZE; NAZIONALE, 2018).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE CARBONO

O crescimento das nanoestruturas de carbono foi realizado em todos os substratos estudados e em todas as condições descritas em Materiais e Método. Para a caracterização de Raman, DRX, MET e medidas eletroquímicas, as amostras foram selecionadas utilizando o critério visual da uniformidade do filme das nanoestruturas de carbono produzidas. A Figura 5.13 representa a boa uniformidade das nanoestruturas, obtidas em todas as amostras que foram caracterizadas posteriormente. As amostras que apresentaram boa uniformidade foram as que tiveram os crescimentos das nanoestruturas de carbono sobre os substratos com o oxigênio distribuído uniformemente sobre as superfícies.

Figura 5. 13 - Imagens das amostras (a) CNC_OXI600V1800s_Cu, (b) CNC_OXI700V1800s_Cu, (c) CNC_OXI600V300s_Ni e (d) CNC_OXI700V300s_Ni.



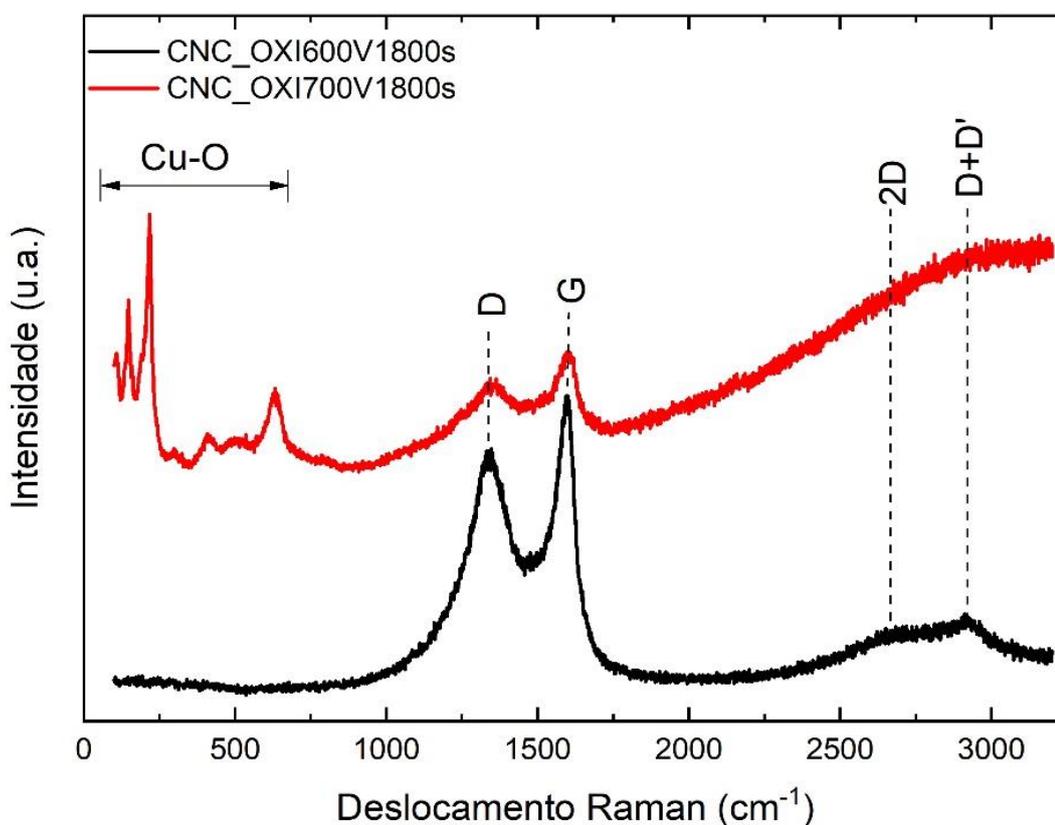
Fonte: Própria.

5.2.1. Espectrometria Raman

As amostras de nanoestruturas de carbono obtidas pelo estudo da variação do tempo e da tensão do filme catalisador, que foram selecionadas para caracterização de acordo com a uniformidade da estrutura obtida foram: CNC_OXI600V1800s_Cu, CNC_OXI700V1800s_Cu, CNC_OXI600V300s_Ni e CNC_OXI700V300s_Ni. Esses parâmetros permitiram o crescimento uniforme e de coloração preta opaca das nanoestruturas de carbono.

Na Figura 5.14, são apresentados os espectros Raman referentes às amostras de nanoestruturas de carbono crescidas sobre o substrato de cobre, com os catalisadores produzidos a 600 V e 700 V por 1800 s.

Figura 5. 14 - Espectros Raman das nanoestruturas crescidas no substrato de cobre.



Fonte: Própria.

Observa-se que a tensão aplicada na oxidação a plasma para a obtenção dos catalisadores influencia diretamente no crescimento das nanoestruturas de carbono. A banda D está diretamente relacionada aos defeitos da estrutura, é resultante de um processo de

segunda ordem, tendo dois espalhamentos, que geram o modo de respiração dos átomos no anel de grafeno. Já a banda G indica um processo de primeira ordem, que gera um fóton de alta frequência, e devido ao estiramento dos átomos de cada hexágono da rede do grafeno, essa banda então pode ser relacionada com os materiais de carbono que possuem a hibridização sp^2 (FERRARI; BASKO, 2013).

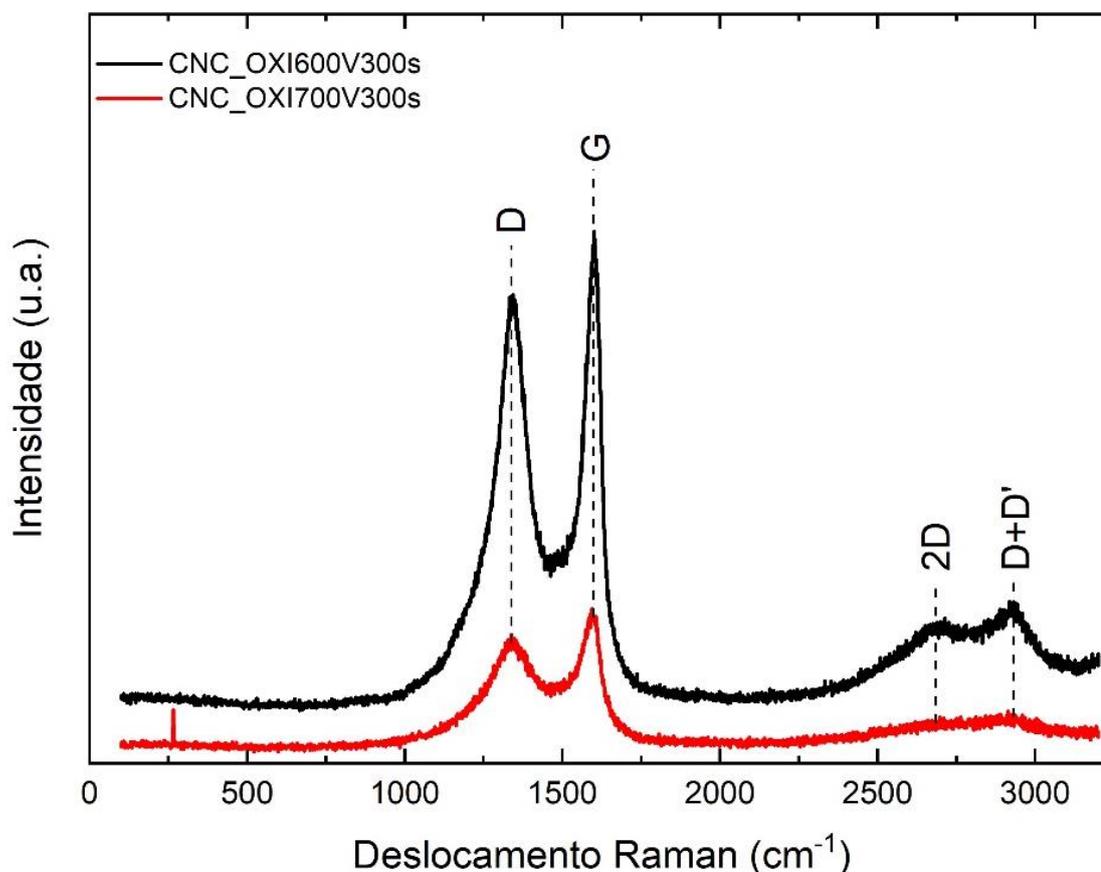
A amostra CNC_OXI700V1800s_Cu apresentou bandas nas regiões 1350 e 1580 cm^{-1} em seu espectro, essas regiões são correspondentes as bandas D e G, respectivamente. Observa-se para a nanoestrutura de carbono CNC_OXI700V1800s_Cu que as banda D e G são parcialmente sobrepostas semelhante ao espectro encontrado para o carbono amorfo. Além do aparecimento de bandas em menores números de onda que correspondem à ligação Cu-O (DOLAI et al., 2017), indicando a baixa espessura do filme de nanoestruturado de carbono produzido, evidencia-se a interferência do filme catalisador. Na nanoestrutura de carbono CNC_OXI700V1800s_Cu foi utilizado o catalisador obtido pela condição OXI_700V_1800s, que apresentou um difratograma de raio-X com picos referentes a fase CuO (óxido de cobre (II)). Esse óxido de cobre pode ser prejudicial para o crescimento de nanoestruturas de carbono, como relatou Magaldi (2019).

No entanto, para o espectro CNC_OXI600V1800s_Cu é possível observar as bandas nas regiões 1350, 1580 e 2700 cm^{-1} , que correspondem a banda D, banda G e banda 2D respectivamente. A banda 2D está relacionada a um processo também de segunda ordem que envolve o espalhamento de dois fótons. Para essa banda não é necessário a presença de defeitos para que seja identificada, como ocorre para a banda D. As bandas D, G e 2D são as principais para materiais cristalinos de carbono, como o grafeno (FERRARI; BASKO, 2013). O espectro do filme CNC_OXI600V1800s_Cu apresentou as bandas D e G com intensidade maior, separadas uma da outra e de forma mais estreita, indicando uma estrutura com diminuição de carbonos com hibridização sp^3 , obtendo um caráter mais cristalino em relação ao espectro do filme CNC_OXI700V1800s_Cu.

Dessa forma, pode-se determinar que, para o substrato de cobre, o aumento na tensão da oxidação a plasma para a obtenção do catalisador prejudica a formação das nanoestruturas de carbono cristalino, supondo que com o aumento da tensão a espessura do filme de óxido aumenta deixando de ser um filme que favorece o crescimento dessas nanoestruturas de carbono.

Na Figura 5.15, são mostrados os espectros Raman das nanoestruturas de carbono que foram crescidas sobre o substrato de níquel, com os catalisadores obtidos a 600 V e 700 V por 300 s.

Figura 5. 15 - Espectros Raman das nanoestruturas crescidas no substrato de níquel.



Fonte: Própria.

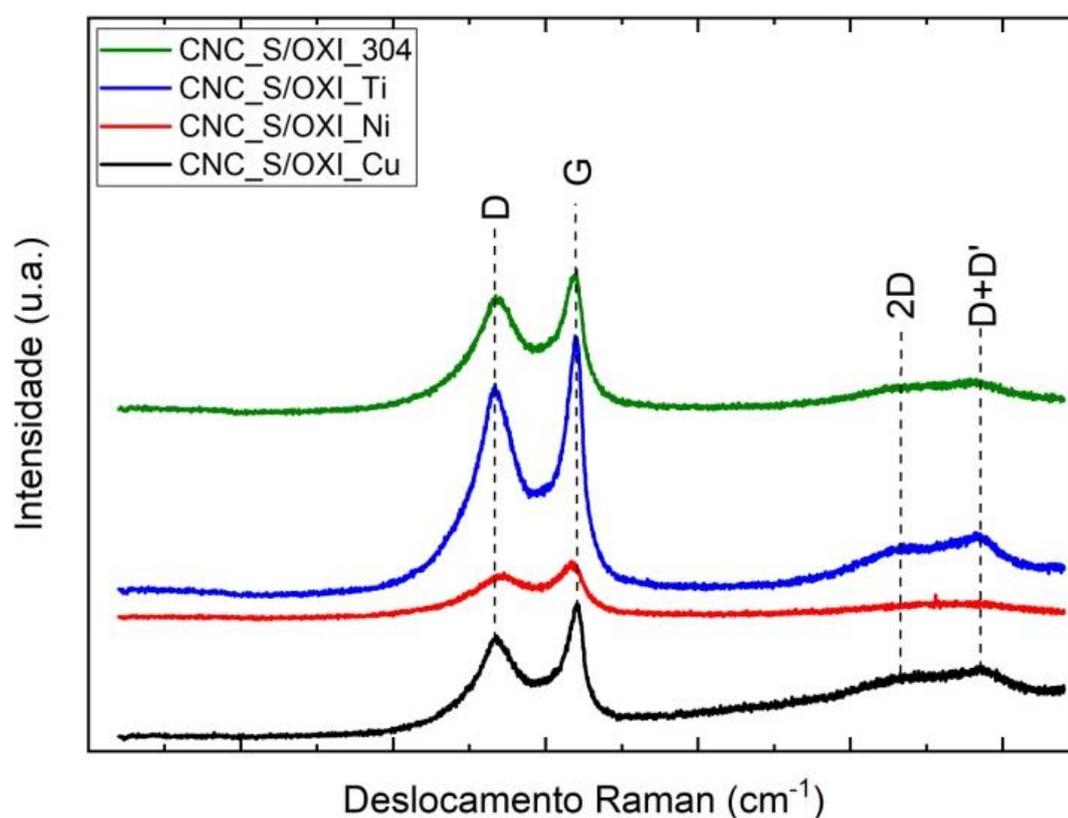
Observa-se que o espectro correspondente ao catalisador produzido com 700 V apresentou as bandas D e G, porém, a forma das bandas é semelhante a uma estrutura de carbono de caráter amorfo, com as bandas sobrepostas, com uma diminuição na intensidade e alargamento das bandas, características que indicam o aumento da presença de carbonos com hibridização sp^3 com maior desordem na estrutura. Esse comportamento não é observado no espectro que corresponde ao catalisador produzido com 600 V, que apresentou as bandas D, G e 2D, evidenciando a separação das bandas D e G, com um aumento na intensidade e estreitamento das bandas. Essa modificação na forma do espectro indica um caráter mais cristalino da estrutura, provavelmente devido ao aumento de ligações sp^2 presentes na estrutura obtida ao comparar com a forma do espectro do catalisador produzido com 700 V.

Portanto, é possível determinar que para os substratos de cobre e níquel, a oxidação a plasma realizada com 700 V para a produção do catalisador prejudicou a formação das nanoestruturas de carbono. A morfologia das superfícies oxidadas com 700 V apresentou a

formação de partículas refinadas em comparação com as superfícies oxidadas a 600 V, podendo ser a possível causa da má formação das nanoestruturas de carbono nos substratos oxidados com 700 V.

O estudo do crescimento das nanoestruturas de carbono sobre os substratos sem a formação do catalisador foi realizado. Na Figura 5.16 são apresentados os espectros de Raman das nanoestruturas de carbono crescidas com os parâmetros do tratamento CNC_S/OXI em diferentes substratos sem o processo de oxidação plasma.

Figura 5. 16 - Espectros Raman dos tratamentos CNC_S/OXI (sem formação de catalisador) em diferentes substratos.



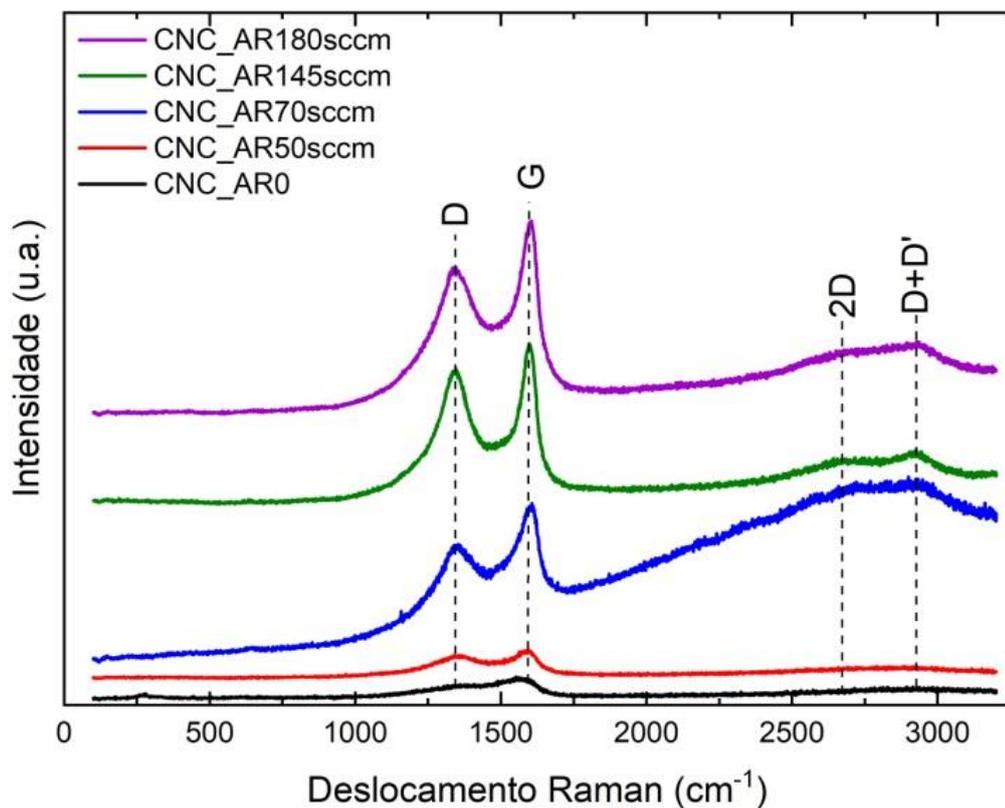
Fonte: Própria.

Observa-se que os substratos de cobre, titânio e aço inox 304 apresentaram uma estrutura com certa ordem, por apresentarem uma distinção das bandas D e G, porém ainda possuem um espectro semelhante ao carbono amorfo, devido às bandas apresentarem alargamento, indicando o aumento das ligações sp^3 e desordem nas estruturas (FERRARI, 2007; FERRARI et al., 2006; SAITO et al., 2011). O espectro apresentado no tratamento realizado no substrato de níquel pode ser caracterizado como um material amorfo,

semelhante a um espectro de um filme DLC, que possui as bandas D e G sobrepostas (ROBERTSON, 2002). Esses resultados mostram que as oxidações prévias dos substratos podem favorecer a formação das nanoestruturas de carbono cristalinas, evidenciando que a morfologia do filme de óxido do substrato atua como catalisador das nanoestruturas de carbono cristalino.

Na Figura 5.17, são apresentados os espectros Raman dos tratamentos de crescimentos das nanoestruturas de carbono variando o fluxo total de gases do argônio de 0 a 180 sccm. As nanoestruturas foram crescidas nos substratos de cobre com o catalisador produzido na condição OXI_600V_1800s.

Figura 5. 17 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas do carbono formadas variando o fluxo de argônio nas amostras de cobre



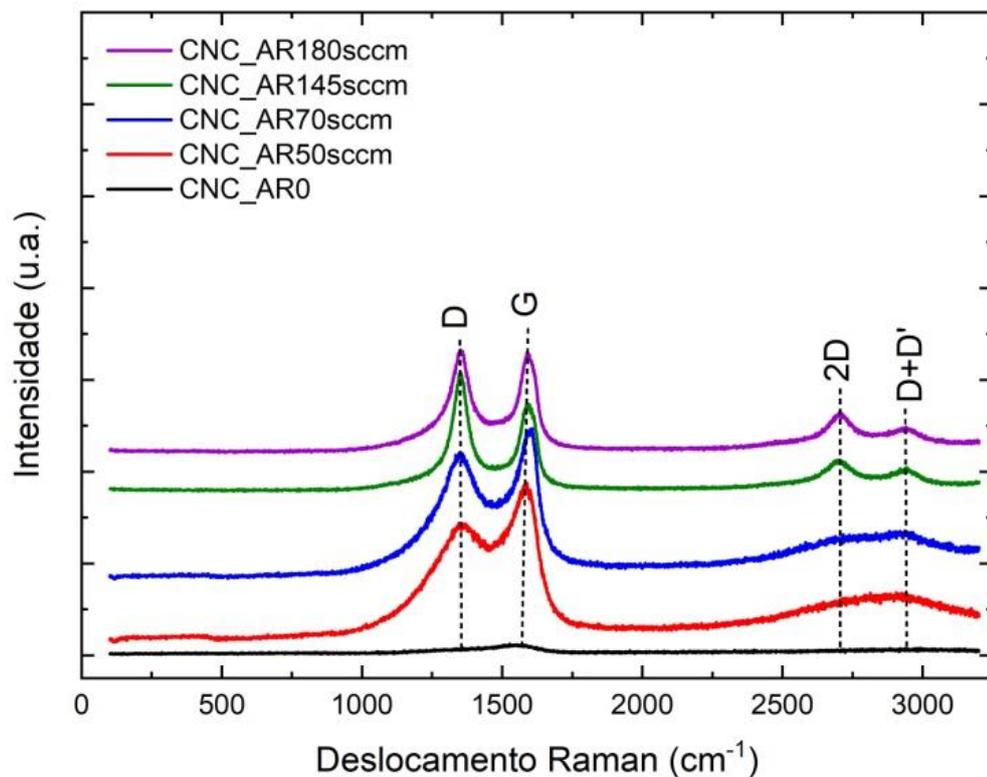
Fonte: Própria.

Para o substrato do cobre, cujos espectros Raman estão apresentados na Figura 5.17, é possível observar que com o aumento do fluxo do argônio, ocorreram modificações na distinção, intensidade e estreitamento das bandas D e G, além do surgimento da banda 2D com um aumento de intensidade da banda. Isso indica uma influência positiva do argônio

em relação à diminuição das ligações sp^3 presentes, aumentando a rede grafítica. Assim, quanto menor o fluxo de argônio maior é a proporção de hibridizações sp^3 e maior é o grau de desordem na estrutura (YU et al., 2008).

Na Figura 5.18, são apresentados os espectros Raman dos tratamentos de crescimentos das nanoestruturas de carbono variando o fluxo total de gases do argônio de 0 a 180 sccm. As nanoestruturas foram crescidas nos substratos de níquel com o catalisador produzido na condição OXI_600V_1800s.

Figura 5. 18 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas do carbono formadas variando o fluxo de argônio nas amostras de níquel.



Fonte: Própria.

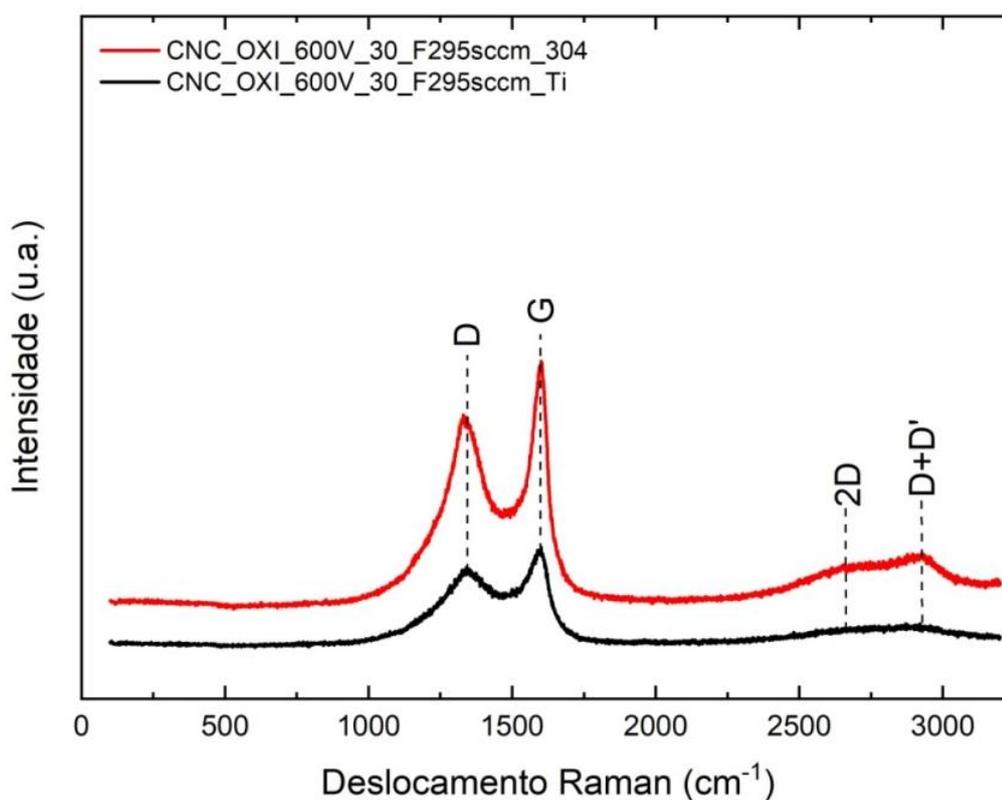
Para as amostras crescidas em substrato de níquel, os espectros são apresentados na Figura 5.18. Observa-se o mesmo comportamento apresentado para as estruturas crescidas em substrato de cobre, indicando a influência positiva do argônio no aumento da cristalinidade das estruturas obtidas em ambos os substratos.

Observa-se que, através dos espectros Raman das amostras com o crescimento das nanoestruturas de carbono com o aumento do fluxo de argônio, que este elemento não apenas atribui energia e temperatura ao processo, mas também auxilia na cristalinidade da estrutura

de carbono, devido ao mesmo proporcionar a reorganização da morfologia do substrato, a remoção de impurezas e defeitos da superfície. Assim, o argônio exerce papel fundamental para que as nanoestruturas de carbono sejam mais uniformes e com menos centros de nucleação (YU et al., 2008).

Para a caracterização das nanoestruturas de carbono alterando o fluxo total de gases do tratamento, selecionou-se as amostras CNC_OXI_30_F295sccm_Ti e CNC_OXI_30_F295sccm_304, apresentadas na Figura 5.19.

Figura 5. 19 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas de carbono para o tratamento CNC_OXI_600V_30_F295sccm para o substrato de titânio e aço inox (AISI 304).

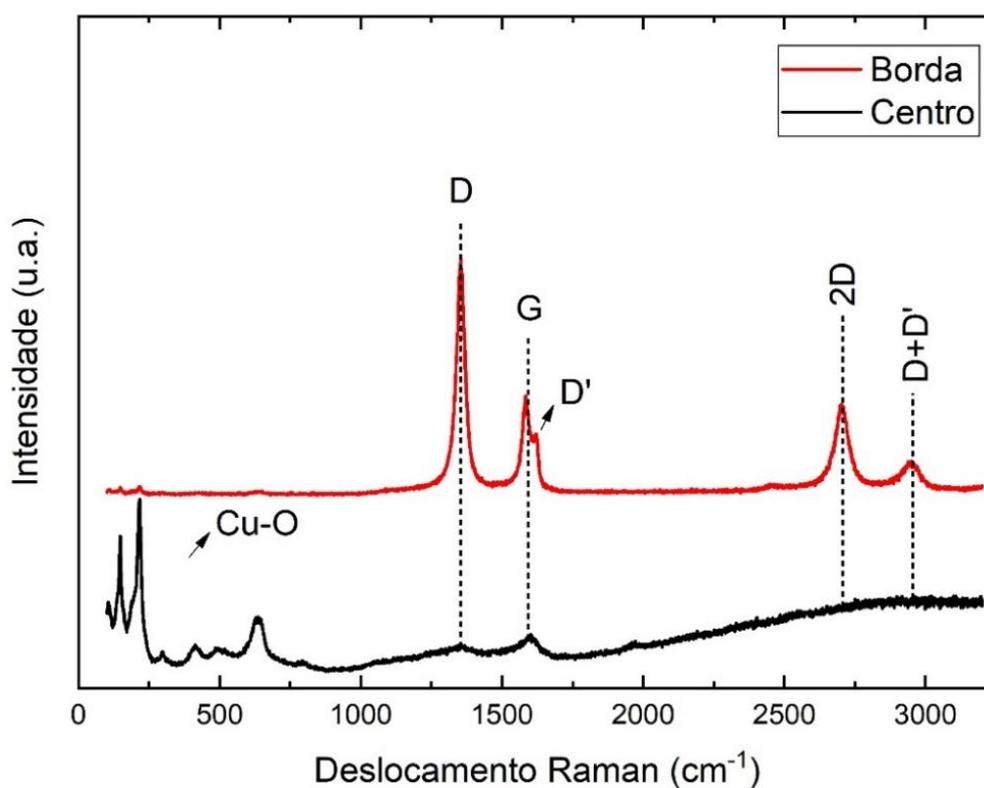


Fonte: Própria.

Na Figura 5.19 são apresentados os espectros para os crescimentos com um fluxo maior de gases de 295 sccm, observando que para o substrato de aço inox (AISI 304) se observou uma distinção das bandas D e G e o surgimento da banda 2D, indicando a ordem na estrutura do filme. No entanto, para o substrato de titânio, é possível observar as bandas D e G ainda sobrepostas, mais largas e com menor intensidade, que indica possivelmente maior quantidade de ligações sp^3 , com maior desordem da estrutura.

Na Figura 5.20, são apresentados os espectros Raman do filme CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu em diferentes localidades da mesma amostra. Essa investigação foi realizada devido à observação de colorações diferentes na mesma amostra, indicando a possível formação de estruturas diferentes na mesma amostra.

Figura 5. 20 - Espectros Raman dos crescimentos das nanoestruturas de carbono CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu.



Fonte: Própria.

A obtenção de diferentes espectros Raman na mesma amostra revelou que para algumas condições são observadas diferentes nanoestruturas na mesma amostra, como mostrado na Figura 5.20. Observa-se que o espectro obtido no centro da amostra apresenta bandas referentes ao óxido de cobre, resultante da oxidação a plasma do substrato, e também se nota a presença de bandas referentes às D e G com baixa intensidade e alargamento das mesmas, características que indicam uma estrutura amorfa. Porém, ao analisar o espectro obtido da borda da amostra é observado um espectro semelhante ao obtido para nanotubos de carbono de múltiplas paredes, com a presença das bandas características (bandas D, G, D' e 2D). Por esse motivo, é possível presumir que para essa condição o substrato de cobre tenha alcançado maior aquecimento nas bordas, resultando na síntese de uma nanoestrutura

cristalina diferente da estrutura amorfa encontrada no centro.

Observando os espectros Raman das amostras analisadas é possível determinar que cada substrato possui um parâmetro ideal para a oxidação a plasma e para o crescimento das nanoestruturas de carbono. Assim, pode-se dizer que para o cobre, o melhor parâmetro estudado até aqui foi CNC_OXI600V1800s_Cu, para o níquel foi CNC_OXI600V1800s_Ni, para o titânio foi CNC_S/OXI_Ti e para o aço inox 304 foi o CNC_OXI600V1800s_F295sccm_304. Todos esses parâmetros apresentaram os espectros Raman às bandas de interesse e com a forma de materiais que possuem uma estrutura com cristalinidade. No entanto, todos os espectros apresentaram a banda D intensa, indicado a presença de defeitos na estrutura obtida. Através de informações obtidas pelos espectros Raman, como área da banda D (A_D) e G (A_G), largura a meia altura da banda G (Γ_G) e FWHM (G), foi possível estimar os defeitos pontuais e a densidade de defeitos, utilizando a eq. (2.1) e eq. (2.2), como pode ser observado na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 - Análise de defeitos a partir do espectro Raman.

Tratamentos	Γ_G (cm ⁻¹)	$\frac{A_D}{A_G} \times E_L^4$	L_D (nm)	L_a (nm)	n_D (cm ⁻²)
CNC_OXI600V1800s_Cu	74,75	84,50	2,2	6,2	658×10^{11}
CNC_OXI600V1800s_Ni	65,2	60,37	3,2	8,9	311×10^{11}
CNC_S/OXI_Ti	51,01	111,96	2,2	13,1	658×10^{11}
CNC_OXI600V1800s_295 sccm_304	49,24	134,19	2,2	16,2	658×10^{11}

Fonte: Própria.

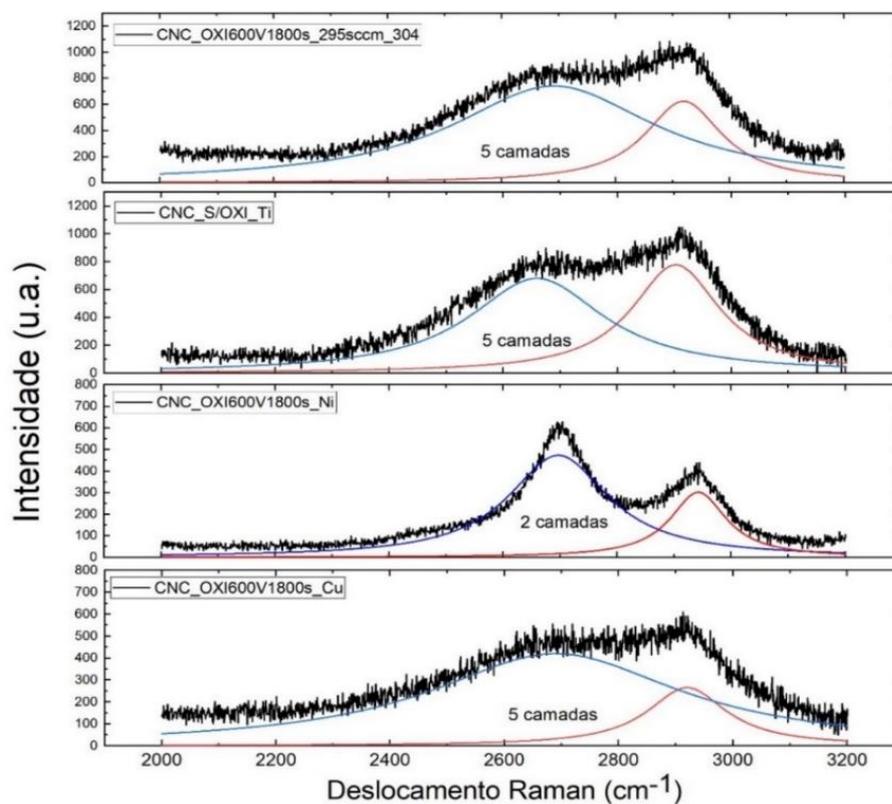
Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram que a estrutura obtida no tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni apresentou a distância média entre os defeitos pontuais (L_D) de 3,2 nm, maior que o valor apresentado pelas demais amostras (2,2 nm). Esse tipo de quantificação está relacionado com a densidade de defeitos (n_D), que conseqüentemente foi menor para a amostra do tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni, com densidade de defeitos (n_D) de 311×10^{11} cm⁻², apresentando menor quantidade de defeitos em comparação com os outros tratamentos, que foi de 658×10^{11} cm⁻², pois quanto maior a distância entre os defeitos pontuais (L_D) menor será a densidade de defeitos (n_D) na estrutura (CANÇADO et al., 2011, 2017).

Contudo, a amostra do tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni apresentou tamanho médio de cristalito (L_a) de 8,9 nm, valor maior que o apresentado para a amostra do tratamento CNC_OXI600V1800s_Cu, indicando que o substrato de níquel favoreceu o crescimento dos grãos da estrutura de carbono em comparação com o substrato de cobre. Porém, as amostras dos tratamentos CNC_S/OXI_Ti e CNC_OXI600V1800s_295sccm_304 apresentaram tamanho médio do cristalito maior que da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni, apresentando maior crescimento do cristalito para os substratos de titânio e aço inoxidável (AISI 304) comparado com o níquel. Mas ao analisar todos os parâmetros, como L_a , L_D e n_D é possível observar que a amostra CNC_OXI600V1800s_Ni apresenta menos defeitos ao longo de sua estrutura em comparação com as CNC_OXI600V1800s_Cu, CNC_S/OXI_Ti e CNC_OXI600V1800s_295sccm_304 (CANÇADO et al., 2011, 2017).

Outra informação obtida pelo espectro Raman foi a estimativa do número de camadas obtidas para as amostras CNC_OXI600V1800s_Cu, CNC_OXI600V1800s_Ni, CNC_S/OXI_Ti e CNC_OXI600V1800s_295sccm_304, utilizando como base os espectros Raman apresentados na Figura 3.10. Esta análise é possível de ser realizada pela determinação da largura e forma da banda 2D, como descrito por Ferrari et. al. (2006).

Na Figura 5.21 são apresentados as bandas 2D para os tratamentos que obtiveram os espectros mais semelhantes com o característico do grafeno. Observa-se que a amostra do tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni apresentou banda 2D mais intensa e estreita, que por comparação com a literatura corresponde a até 2 camadas. No entanto, para as amostras dos tratamentos CNC_OXI600V1800s_Cu, CNC_S/OXI_Ti e CNC_OXI600V1800s_295sccm_304 apresentaram as bandas 2D mais largas e de menor intensidade ao comparar com a CNC_OXI600V1800s_Ni. As bandas 2D apresentadas pelas amostras dos tratamentos CNC_OXI600V1800s_Cu, CNC_S/OXI_Ti e CNC_OXI600V1800s_295sccm_304 de forma comparativa com a literatura corresponde a até 5 camadas ou folhas de nanoestruturas de carbono (FERRARI et al., 2006).

Figura 5. 21 – Espectro Raman com ênfase na banda 2D para a determinação da quantidade de camadas formadas nas nanoestruturas de carbono obtidas para os tratamentos CNC_OXI600V1800s_295sccm_304, CNC_S/OXI_Ti, CNC_OXI600V1800s_Ni e CNC_OXI600V1800s_Cu.



Fonte: Própria.

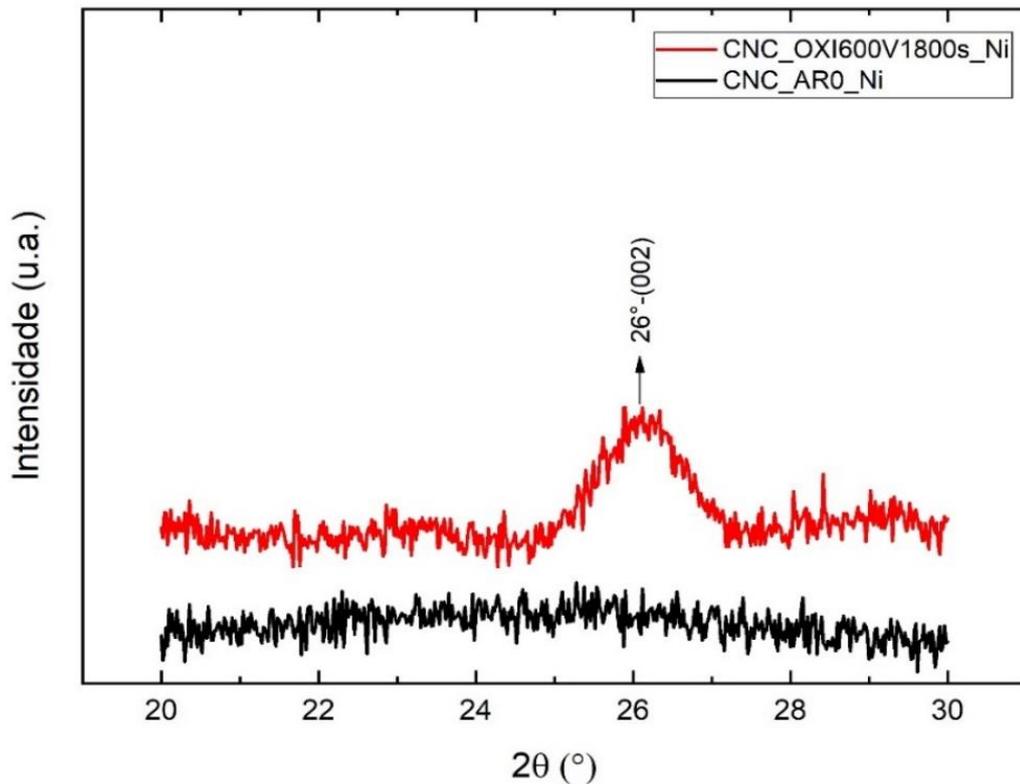
Com as informações obtidas pela Espectrometria Raman determina-se que as estruturas formadas possuem um caráter cristalino, com defeitos e multicamadas, podendo obter de forma estimada de 2 a 5 camadas. No entanto, os espectros Raman são semelhantes aos grafenos com um grau de defeitos. As nanoestruturas de carbono obtidas foram semelhantes com as estruturas apresentadas na Figura 3.8 (grafeno nano).

5.2.2. Difração de Raio-X - DRX

A difração de Raio-X foi realizada na amostra CNC_OXI600V1800s_Ni, que apresentou o espectro Raman mais semelhante ao espectro do grafeno. Essa amostra também apresentou a menor quantidade de defeitos pontuais (L_D) em relação as outras estruturas analisadas. A difração de Raio-X também foi realizada na amostra CNC_AR0_Ni, que

apresentou espectro Raman semelhante ao filme de carbono amorfo, assim, podendo comparar os resultados obtidos, como apresentado na Figura 5.22.

Figura 5. 22 - Difratomogramas obtidos das amostras CNC_OXI600V1800s_Ni (linha vermelha) e CNC_AR0_Ni (linha preta).



Fonte: Própria.

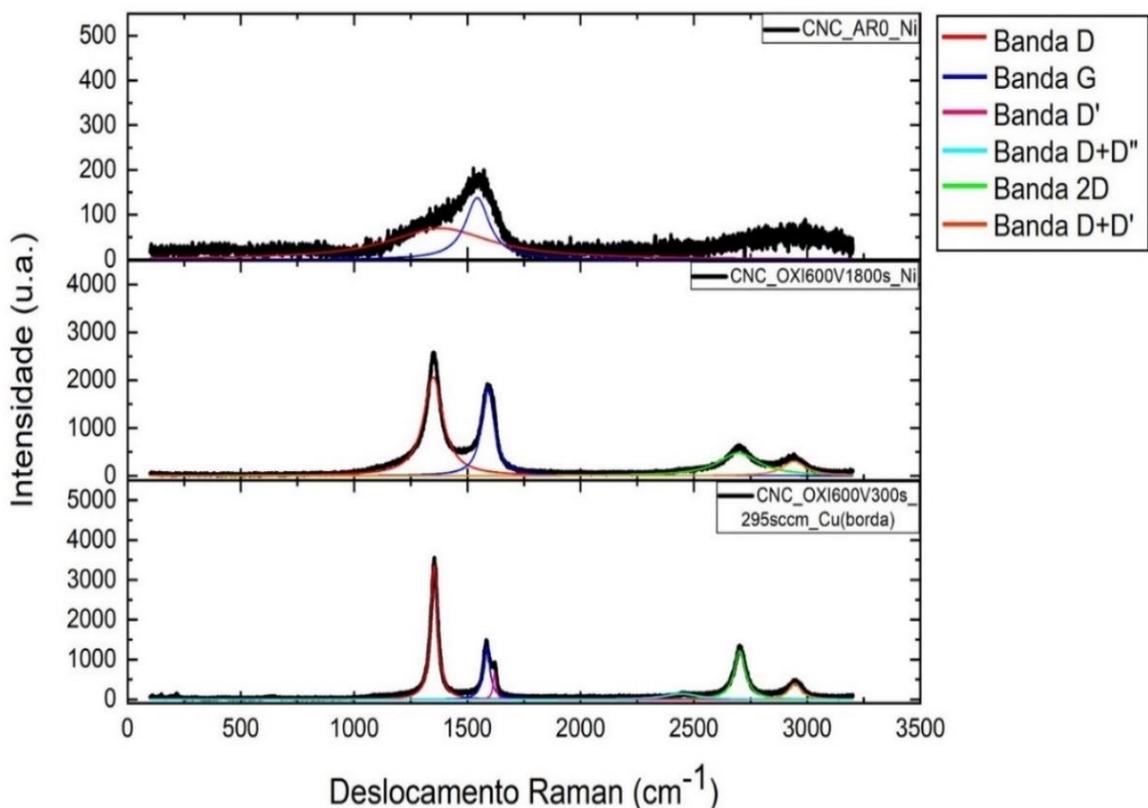
Na Figura 5.22 é apresentado o difratograma do tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni. O difratograma obtido apresentou pico referente ao ângulo de 26° correspondente a fase C (002), corroborando com o que foi encontrado em outros trabalhos (JOHRA; LEE; JUNG, 2014). Isso indica o crescimento de uma estrutura cristalina de carbono, semelhante ao grafeno como apresentado na Figura 3.13, sobre o substrato de níquel, que apresentou o melhor resultado dentre os substratos estudados, devido ao limite de solubilidade do carbono no níquel ser relativamente maior em relação aos substratos de cobre (Cu), titânio (Ti) e aço inoxidável (AISI 304). Logo, o substrato de níquel (Ni) favoreceu o crescimento das nanoestruturas de carbono, podendo supor que o mecanismo do crescimento das nanoestruturas ocorreu pela difusão do carbono na superfície do níquel (catalisador), que favoreceu a formação de uma estrutura de caráter cristalino (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011; YU et al., 2008). O difratograma do tratamento CNC_AR0_Ni

não apresentou picos de difração, caracterizando como uma nanoestrutura amorfa, corroborando com o encontrado no espectro Raman para essa amostra.

5.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A microscopia eletrônica de transmissão – MET foi realizada nas amostras CNC_OXI600V1800s_Ni, CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu (borda) e CNC_AR0_Ni para comparar as três diferentes nanoestruturas de carbono obtidas. Na Figura 5.23 são apresentados os espectros Raman com as respectivas bandas características para cada estrutura formada, apresentados para comparar os espectros obtidos com a nanoestrutura determinada, relacionando a espectrometria Raman com o MET.

Figura 5. 23 - Espectros Raman das amostras CNC_AR0_Ni, CNC_OXI600V1800s_Ni, CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu (borda).



Fonte: Própria.

Na Figura 5.23 observa-se o espectro Raman para a amostra do tratamento CNC_AR0_Ni, que apresentou as bandas D e G de forma sobrepostas, e razão I_D/I_G de 0,50.

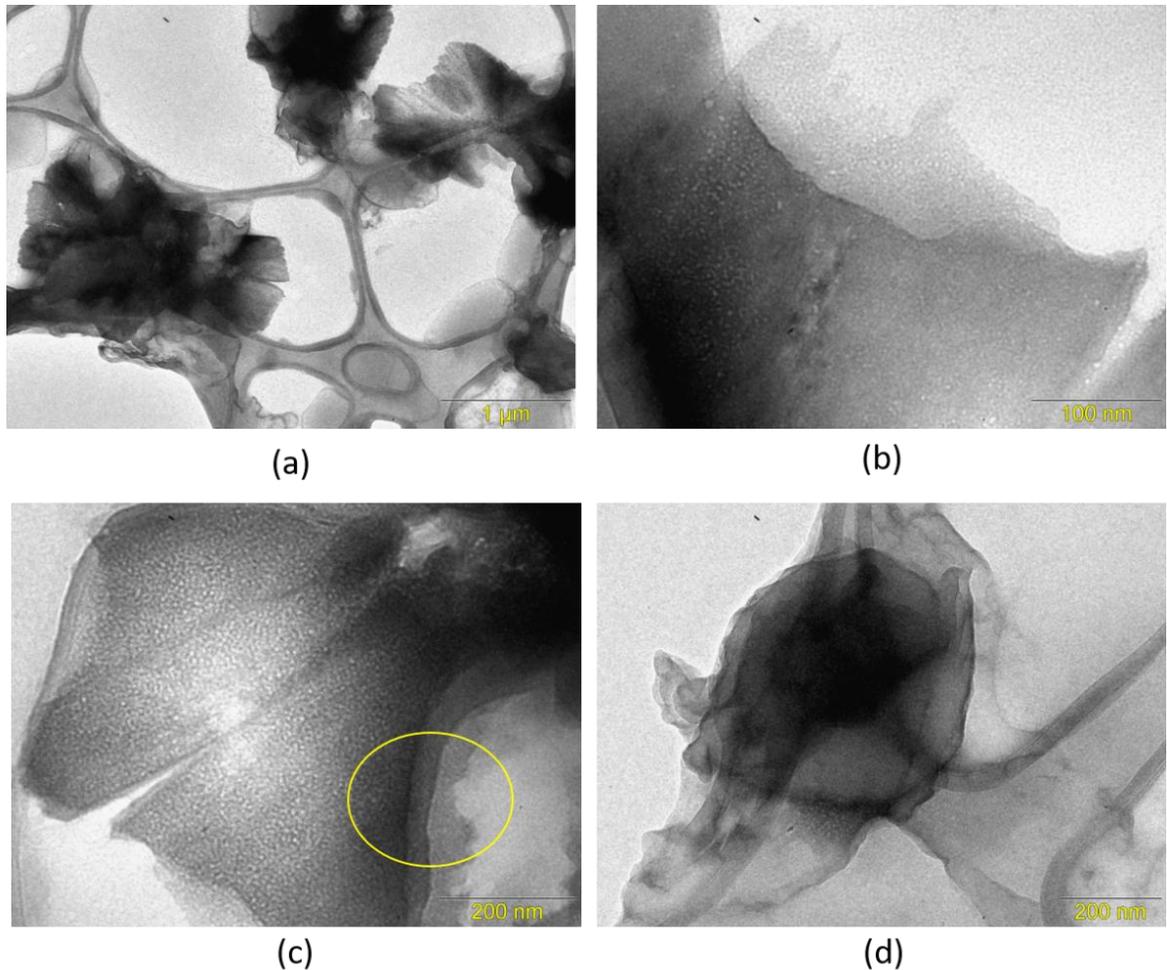
Esses parâmetros são característicos aos encontrados para os filmes de carbono amorfo hidrogenado, indicando uma estrutura desordenada e com ligações sp^3 e sp^2 (FERRARI; ROBERTSON, 2004; ROBERTSON, 2002).

Já a amostra do tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni apresenta espectro Raman com as bandas D, G e 2D, as quais são principais em espectros apresentados para grafeno. As bandas D e G se mostram distintas entre si, estreitas e intensas aos comparar com o que foi observado para a amostra CNC_AR0_Ni, compreendendo que a amostra do tratamento CNC_OXI600V1800s_Ni possuiu um aumento das ligações sp^2 , com aumento da rede grafítica e razão I_D/I_G de 1,1. Deve-se destacar que valores de I_D/I_G maiores que 1 indicam a interrupção da ligação sp^2 devido à presença de defeitos na estrutura. O surgimento da banda 2D corresponde ao espalhamento de segunda ordem da banda D e traz informações da quantidade de camadas presentes. Também a amostra CNC_OXI600V1800s_Ni apresentou o parâmetro FWHM(2D) de 215,5, mostrando uma banda com redução na intensidade e mais larga ao comparar com a literatura, indicando a presença de multicamadas (FERRARI, 2007; FERRARI et al., 2006; FERRARI; BASKO, 2013).

A amostra do tratamento CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu (borda) apresentou espectro Raman com as bandas D, G, D' e 2D, as quais são principais em espectros apresentados para nanotubos de carbono. As bandas D e G também se mostram distintas entre si, estreitas e intensas aos comparar com o que foi observado para a amostra CNC_AR0_Ni, mostrando aumento da rede grafítica. Porém, o surgimento da banda D', a razão I_D/I_G de 2,52 e a FWHM(2D) de 59,8 indica defeitos ao longo da estrutura (M. S. DRESSELHAUS et al., 2010).

Na Figura 5.24, são apresentadas as quatro micrografias obtidas da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni.

Figura 5. 24 - Imagens obtidas por MET da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni (a) escala de 1 μ m, (b) escala de 100 nm, (c) escala de 200 nm – com destaque nas camadas e (d) escala de 200 nm.

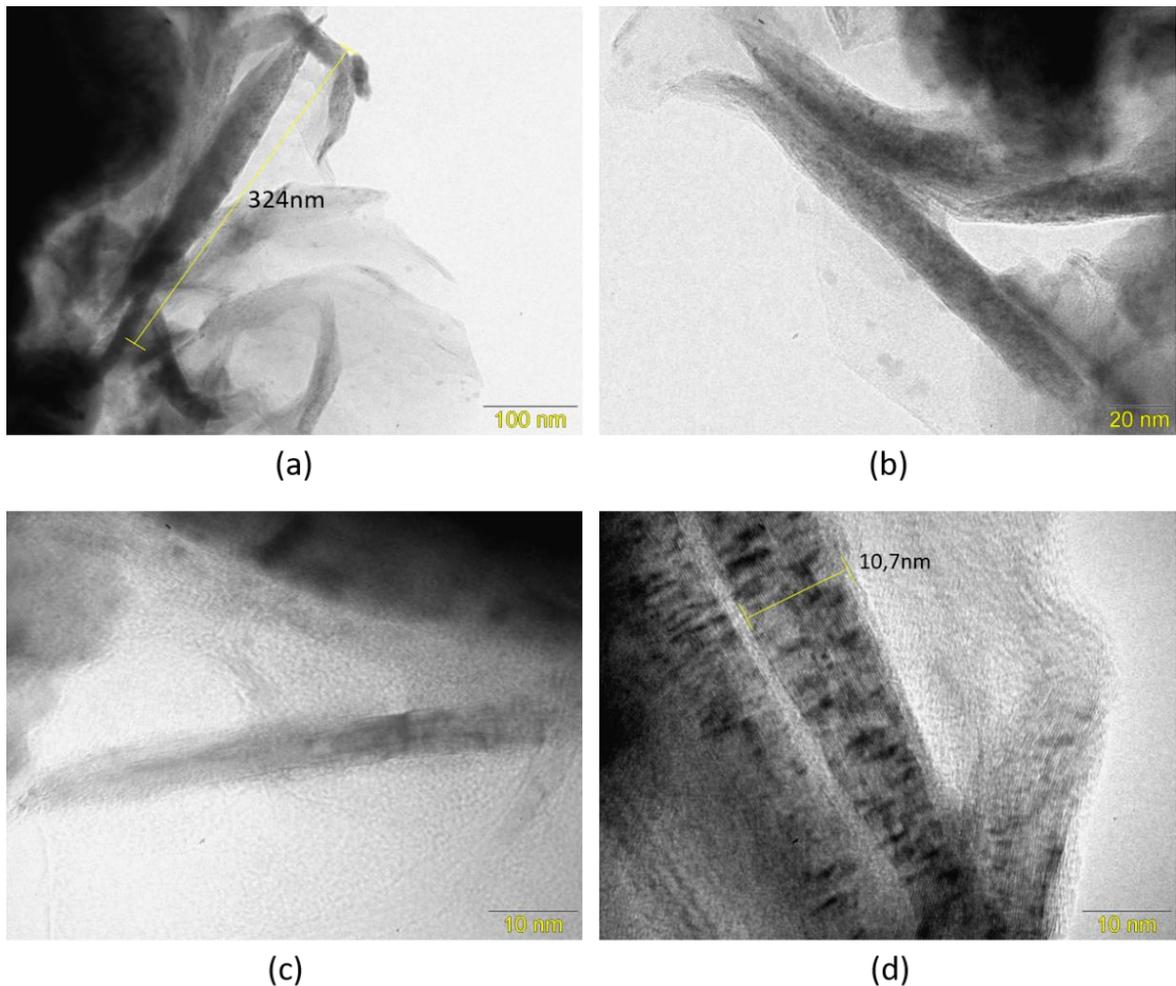


Fonte: Própria.

A micrografia obtida por MET da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni apresentou uma estrutura organizada em folhas, como é possível observar na Figura 5.24(a). Na Figura 5.24(b) a escala é de 100 nm e podem-se observar as duas camadas empilhadas. Já na Figura 5.24(c) é possível observar a presença de três camadas empilhadas. A Figura 5.24(d) mostra também a presença de duas camadas sobrepostas. As imagens obtidas da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni mostram semelhança do material produzido com o grafeno multicamadas que é relatado por estudos encontrados na literatura (JOHRA; LEE; JUNG, 2014; SILVA et al., 2020; ZHANG; ZHANG; WANG, 2013; ZHANG et al., 2020).

Na Figura 5.25 são apresentadas as imagens obtidas via MET da amostra CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu (Borda).

Figura 5. 25 - Imagens obtidas por MET da amostra CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu, das estruturas obtidas na borda da amostra (a) escala de 100 nm – com medida do comprimento, (b) escala de 20 nm, (c) escala de 10 nm e (d) escala de 10 nm – com medida do diâmetro.



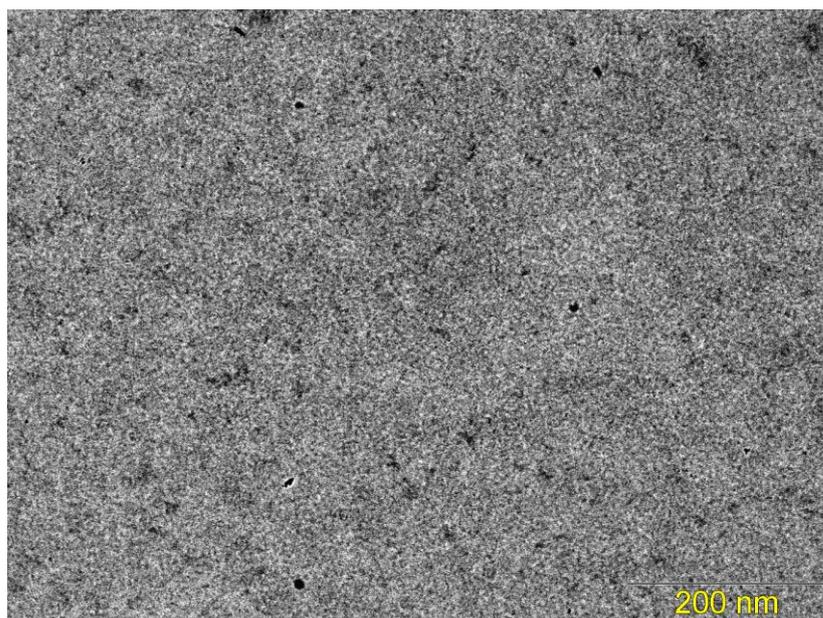
Fonte: Própria.

Na Figura 5.25(a), observa-se uma estrutura de forma tubular com aproximadamente 324 nm de comprimento. Já a Figura 5.25(b) ilustra dois tubos que mostram paredes externas. Esses tubos apresentam multiparedes, como pode ser visto na Figura 5.25(c). O diâmetro desse nanotubos são de aproximadamente de 10,7 nm, podendo assim caracterizá-los como nanotubos de carbono, devido ao diâmetro ser da ordem de nanômetros. Essas

imagens obtidas correspondem com os nanotubos de carbono encontrados na literatura (LABBAYE et al., 2018), corroborando com o espectro Raman obtido e apresentado na Figura 5.23.

Na Figura 5.26 é apresentada a imagem obtida por MET da amostra CNC_AR0_Ni.

Figura 5. 26 - Imagens obtidas por MET da amostra CNC_AR0_Ni



Fonte: Própria.

Na Figura 5.26 é possível observar uma estrutura diferente das estruturas encontradas para as amostras CNC_OXI600V1800s_Ni e CNC_OXI600V300s_295sccm_Cu (borda). A micrografia obtida da amostra CNC_AR0_Ni não possui as características de uma estrutura cristalina como as amostras anteriores apresentaram. Nessa estrutura a amostra CNC_AR0_Ni se assemelha com a estrutura de filme DLC (carbono amorfo) mostrado por Jo et al. (2018).

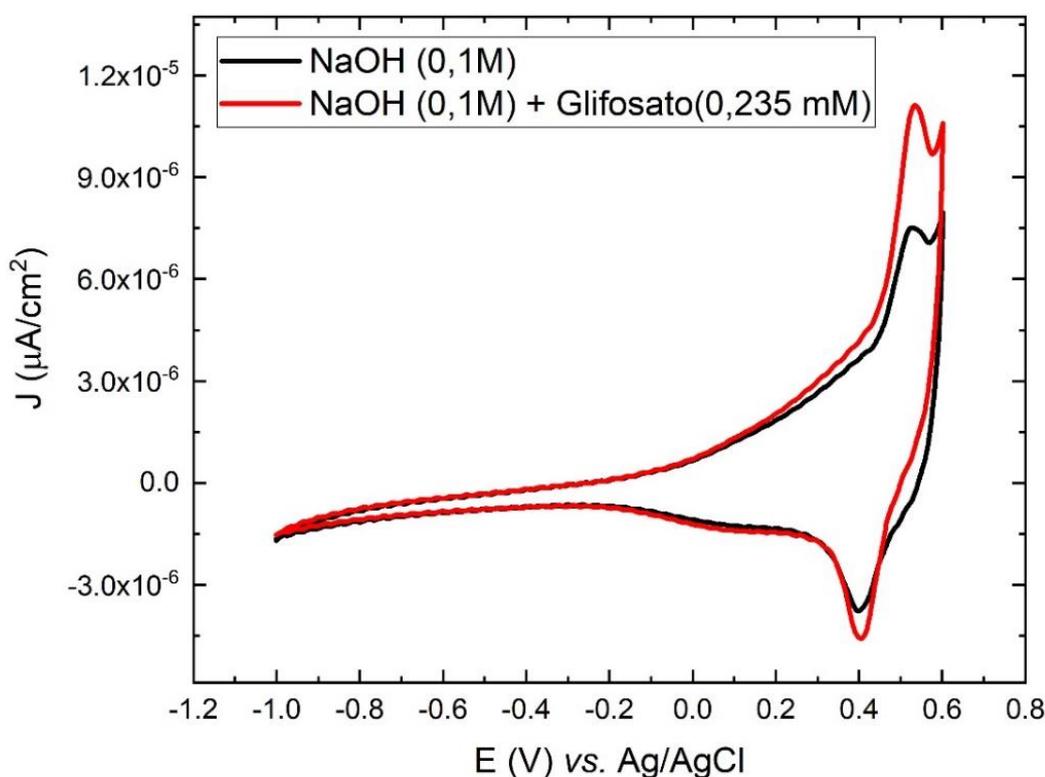
De modo geral, a microscopia eletrônica de transmissão confirmou os resultados obtidos por Raman e DRX, complementando as análises das estruturas obtidas.

5.2.4. Medidas eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas nas amostras das nanoestruturas de carbono obtidas nos tratamentos: OXI_600V1800s_Ni, CNC_OXI600V1800s_Ni e CNC_AR0_Ni, analisadas por voltametria cíclica e impedância eletroquímica. As

caracterizações foram realizadas na amostra CNC_OXI600V1800s_Ni por ser o tratamento que apresentou a menor quantidade de defeitos, e nas amostras OXI_600V1800s_Ni e CNC_AR0_Ni de forma comparativa. A Figura 5.27 apresenta os voltamogramas para a amostra OXI_600V1800s_Ni em NaOH 0,1 M e também em NaOH 0,1 M com Glifosato 0,235 mM, com uma velocidade de varredura de 0,05 V/s em ambas as medidas.

Figura 5. 27 - Voltamogramas da amostra OXI_600V1800s_Ni em NaOH 0,1 M (curva em preto) e NaOH 0,1 M e Glifosato 0,235 mM (curva em vermelho) a uma velocidade de varredura de 0,05 V/s.



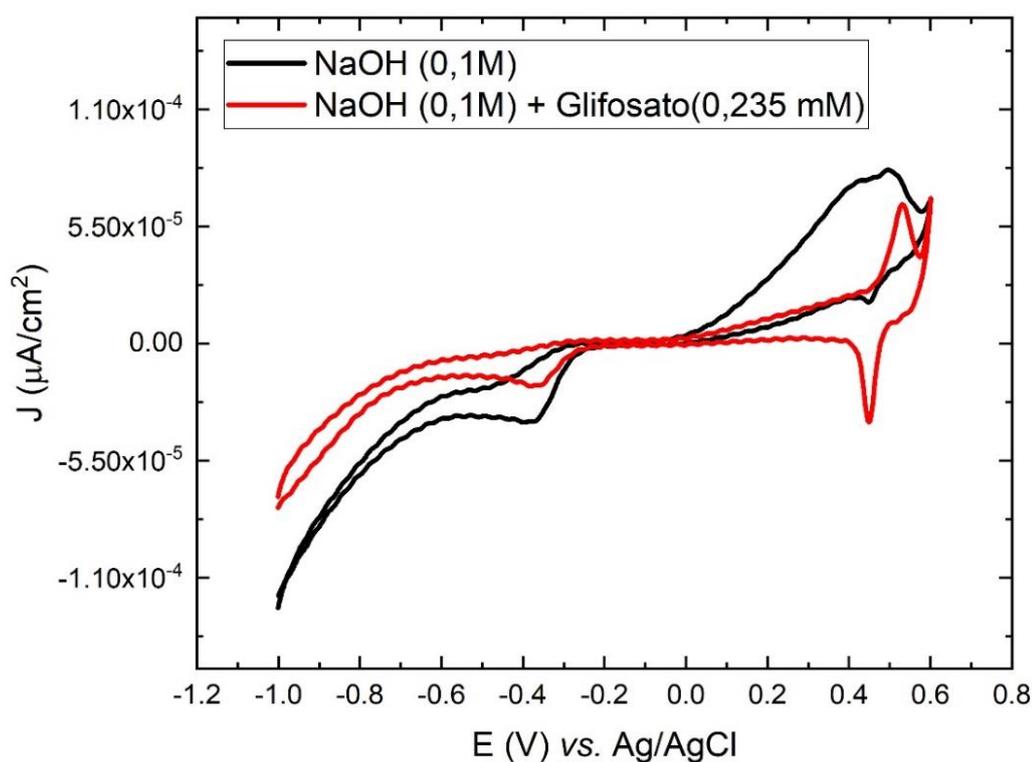
Fonte: Própria.

A medida de voltametria cíclica foi iniciada em um potencial negativo (-1,0 V vs. Ag/AgCl) até o potencial máximo (0,6 V vs. Ag/AgCl) (varredura reversa). Os voltamogramas da amostra OXI_600V1800s_Ni apresentaram picos redox associado ao níquel presente no filme catalisador (NiO). Na medida usando 0,1 M de NaOH como eletrólito suporte, o filme catalisador (NiO) apresentou pico de oxidação do níquel em 0,52 V vs. Ag/AgCl e de redução em 0,39 V vs. Ag/AgCl. Com a adição de 0,235 mM de Glifosato os picos de redução e de oxidação deslocaram para 0,40 V vs. Ag/AgCl e 0,53 vs.

Ag/AgCl, respectivamente. Também foi observado que a presença do glifosato gerou um aumento na corrente faradaica, gerada pelas transferências de cargas das reações redox do sistema, aumentando a altura dos picos, mostrando a característica eletroquímica relacionada ao filme catalisador das nanoestruturas de carbono.

Para a avaliação do comportamento da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni, foram obtidos voltamogramas nas mesmas condições utilizadas para o filme catalisador de óxido de níquel OXI_600V1800s_Ni. A Figura 5.28 apresenta os voltamogramas do filme CNC_OXI600V1800s_Ni em NaOH 0,1 M e também em NaOH 0,1 M com glifosato 0,235 mM, com uma velocidade de varredura de 0,05 V/s em ambas as medidas.

Figura 5. 28 - Voltamogramas da amostra CNC_OXI600V1800s_Ni em NaOH 0,1 M (curva em preto) e NaOH 0,1 M e Glifosato 0,235 mM (curva em vermelho) a uma velocidade de varredura de 0,05 V/s.



Fonte: Própria.

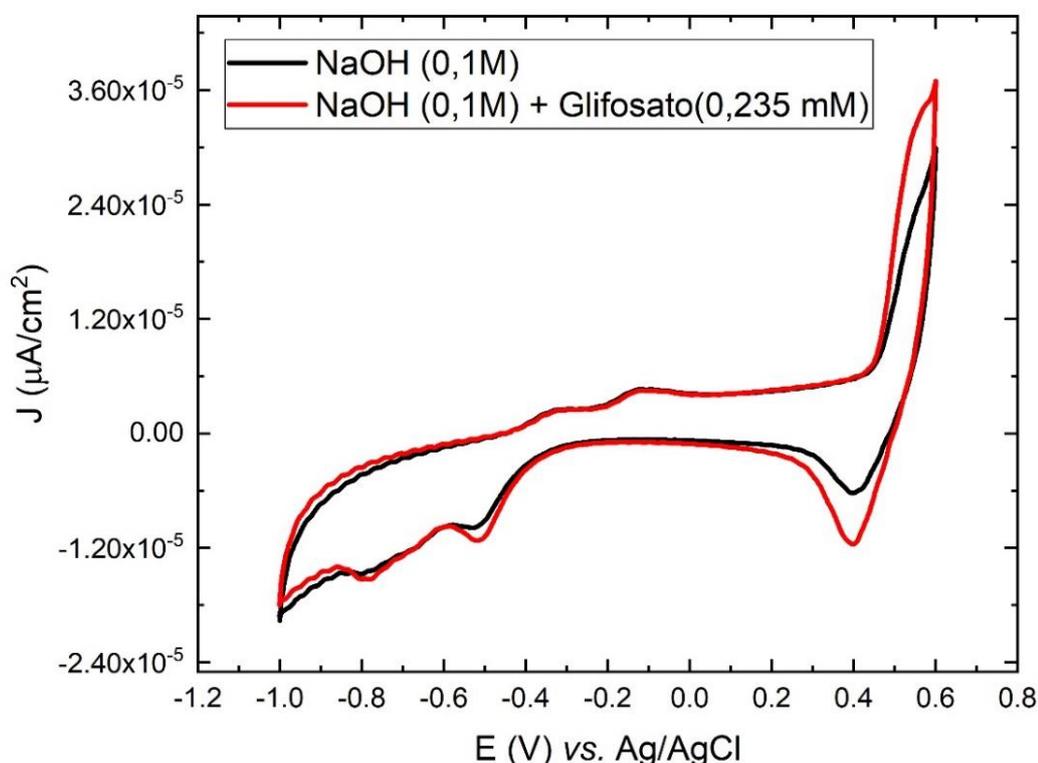
A varredura foi iniciada em um potencial negativo (-1,0 V vs. Ag/AgCl) até o potencial máximo (0,6 V vs. Ag/AgCl) (varredura reversa). Na presença de NaOH 0,1 M o voltamograma apresentou um pico largo de oxidação na região entre 0,41 e 0,49 V vs. Ag/AgCl. Apresentou também um pico de redução em 0,45 V vs. Ag/AgCl atribuído ao

níquel e um em $-0,37$ V vs. Ag/AgCl associado ao carbono. A presença dos picos de redução e oxidação do níquel evidencia que o eletrólito suporta permeia o filme de nanoestruturas de carbono e entra em contato com o filme de óxido de níquel (SIERRA et al., 2008).

Já na presença de NaOH 0,1 M e glifosato 0,235 mM houve uma diminuição da corrente capacitiva, tornando os picos de redução e oxidação do níquel mais definidos. Foi possível observar o pico de oxidação atribuído ao níquel em $0,53$ V vs. Ag/AgCl e de redução em $0,45$ vs. Ag/AgCl. O voltamograma também apresentou um pico de redução associado ao carbono com uma pequena diminuição do potencial (em $-0,35$ V vs. Ag/AgCl).

Também foi realizada a voltametria cíclica do filme CNC_AR0_Ni para avaliar o comportamento eletroquímico quando comparado ao filme CNC_OXI600V1800s_Ni. A Figura 5.29 apresenta os voltamogramas do filme CNC_AR0_Ni em NaOH 0,1 M e também em NaOH 0,1 M com glifosato 0,235 mM, com uma velocidade de varredura de $0,05$ V/s em ambas as medidas.

Figura 5. 29 - Voltamogramas da amostra CNC_AR0_Ni em NaOH 0,1 M (curva em preto) e NaOH 0,1 M e Glifosato 0,235 mM (curva em vermelho) a uma velocidade de varredura de $0,05$ V/s.



Fonte: Própria.

As condições da medida da voltametria cíclica para o filme CNC_AR0_Ni foram as mesmas condições usadas para o filme CNC_OXI600V1800s_Ni. O filme apresentou o pico de oxidação atribuído ao níquel em 0,59 V *vs.* Ag/AgCl e de redução em 0,39 V *vs.* Ag/AgCl na presença de NaOH 0,1 M e também quando NaOH 0,1 M com glifosato 0,235 mM. Houve um aumento na corrente faradaica nos picos atribuídos ao níquel quando o glifosato foi adicionado. Os voltamogramas também apresentaram (com e sem o glifosato) um pico de oxidação em -0,12 V *vs.* Ag/AgCl e outro em -0,33 V *vs.* Ag/AgCl, inexistentes nos voltamogramas do filme CNC_OXI600V1800s_Ni. Também apresentaram dois picos de redução, um em -0,51 V *vs.* Ag/AgCl e outro em -0,79 V *vs.* Ag/AgCl. A presença desses picos evidencia uma diferença de composição e/ou estrutura entre o filme CNC_AR0, que possui espectro Raman de um filme de carbono amorfo, e o filme CNC_OXI600V1800s_Ni, que possui espectro Raman semelhante as estruturas de grafeno. Em estudos preliminares de filmes DLC (ALMEIDA et al., 2020b) foi notada a presença de oxigênio na estrutura destes filmes. Embora não tenha sido adicionado oxigênio na formação do filme a plasma contendo carbono amorfo, este filme quando exposto à atmosfera ao abrir o reator pode incorporar oxigênio da atmosfera na sua estrutura, quando restam na sua superfície ligações pendentes (D'AGOSTINO et al., 2008).

A análise eletroquímica evidenciou as diferenças nas características eletroquímicas de cada nanoestrutura de carbono obtida neste trabalho, corroborando com as diferenças observadas nas caracterizações estruturais realizadas.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostrou um desempenho promissor para a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma-PECVD utilizando fonte DC-pulsada na obtenção de nanoestruturas de carbono. O processo foi realizado em temperaturas (~400 °C) consideradas inferiores aos processos convencionais de PECVD, que de acordo com a literatura estão entre 600° C e 800° C. Foram obtidas três diferentes nanoestruturas de carbono, sendo duas estruturas cristalinas: do grafeno e do nanotubo de carbono, e uma estrutura de carbono amorfo, mais conhecido como filmes de carbono tipo diamante (DLC).

A formação das diferentes estruturas de carbono foram obtidas com o controle dos parâmetros de tratamento, como o tipo de catalisador, o fluxo de argônio, o fluxo total dos gases e temperatura. Com o ajuste desses parâmetros foi possível observar a importância da escolha do catalisador para o crescimento dos filmes de carbono com diferentes nanoestruturas e a grande influência do argônio na cristalinidade das nanoestruturas formadas. Observou-se também que a formação de uma estrutura cristalina com poucos defeitos foi mais efetiva com a utilização do substrato de níquel quando comparado com os substratos de cobre, titânio e aço inox 304. No entanto, em todos os substratos utilizados foi possível obter uma estrutura de carbono com um caráter cristalino. A caracterização eletroquímica evidenciou que a modificação estrutural afetou diretamente o comportamento eletroquímico dessas nanoestruturas.

Dessa forma, pode-se constatar a versatilidade da técnica PECVD, que foi eficaz para a produção das nanoestruturas de carbono do grafeno, de nanotubos e de carbono amorfo.

7. PRODUÇÃO ACADÊMICA

Durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado foi possível participar de 5 eventos científicos com a submissão de trabalhos com os resultados preliminares obtidos neste trabalho, como também a submissão de trabalhos desenvolvidos, as quais publicações, como descritos a seguir.

Eventos científicos:

- “Microestructural, Tribological and Corrosion Characterization of P20 Steel Treated by Plasma Nitriding, Nitrocarburizing and DLC Film Deposition” - **30th International Conference on Diamond and Carbon Materials** (2019)
- “Produção e Caracterização de Nanotubos de Carbono por PECVD” - **VII Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais** (2019)
- "Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) by PECVD" - **14th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT)** (2020)
- “SYNTHESIS OF GRAPHENE ON NICKEL OXIDE BY PECVD” - **XLICBrAVIC– UNILA 2020** (2020)
- “EFEITO DA NITRETAÇÃO IÔNICA A PLASMA NAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DA LIGA Ti6Al4V” - **I Congresso de Engenharia da Rede PDIMat (engBRASIL2020)** (2020)

Trabalhos publicados:

- ALMEIDA, L. S. DE et al. Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti6Al4V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 39, p. 42–55, 2020a.
- ALMEIDA, L. S. et al. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti 6 Al 4 V substrate. **Materials Research Express**, v. 7, p. 1–19, 2020b.
- DE CAMPOS, L. DE A. P. et al. Evaluation of Nitriding, Nitrocarburizing, Organosilicon Interlayer, Diamond-Like Carbon Film and Duplex Plasma Treatment in the Wear and Corrosion Resistance of AISI 4340 Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 12, 2020.

- SILVA, H. DE S. E et al. Morphological analysis of the TiN thin film deposited by CCPN technique. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 13945–13955, 2020.
- SIQUEIRA, R. C. et al. The Influence of Temperature on the Tribological Properties of the Ti6Al4V Alloy Treated by Plasma Oxidation. **Materials Science Forum**, v. 1012, n. 1662–9752, p. 418–423, 2020.
- SOARES, L. A. DA S. et al. Influência Da Nitretação a Plasma Na Resistência Ao Microdesgaste Abrasivo E Na Corrosão Ciclica Do Aisi 304. **Boletim Técnico Da Faculdade De Tecnologia De São Paulo**, v. 47, n. 1, p. 18–24, 2019.

8. REFERÊNCIAS

ABDELMONEM, A. M. Application of Carbon-Based Nanomaterials in Food Preservation Area. In: **Carbon Nanomaterials for Agri-food and Environmental Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 583–593.

AGUIAR-HUALDE, J. M. et al. Probing the role of carbon solubility in transition metal catalyzing single-walled carbon nanotubes growth. **Carbon**, v. 120, p. 226–232, 1 ago. 2017.

AKINWANDE, D. et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials — Graphene and beyond. **Extreme Mechanics Letters**, v. 13, p. 42–77, 2017.

AL-JUMAILI, A. et al. Review on the antimicrobial properties of Carbon nanostructures. **Materials**, v. 10, n. 9, p. 1–26, 2017.

ALAGARSAMY, K. N. et al. Carbon nanomaterials for cardiovascular theranostics: Promises and challenges. **Bioactive Materials**, v. 6, n. 8, p. 2261–2280, 2021.

ALLEN, J. M.; VINCENT, T. C.; RICHARD, K. B. Honeycomb carbon : A Review of Graphene What is graphene ? **Chemical Reviews**, v. 110, p. 132–145, 2010.

ALMEIDA, L. S. DE et al. Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti6Al4V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 39, p. 42–55, 2020a.

ALMEIDA, L. S. et al. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti 6 Al 4 V substrate. **Materials Research Express**, v. 7, p. 1–19, 2020b.

ANDO, T. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. **NPG Asia Materials**, v. 1, p. 17–21, 2009.

ARSEM, W. C. Transformation of Other Forms of Carbon into Graphite. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 3(11), p. 799–804, 1911.

AZIZI-LALABADI, M. et al. Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes, graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 102250, 2020.

B. C. BANERJEE, T. J. H. & P. L. W. J. Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide. **Nature**, v. 192, p. 450–451, 1961.

BAO, B. Q. et al. Atomic-Layer Graphene as a Saturable Absorber for Ultrafast Pulsed Lasers. **Advanced Fuctional Materials**, p. 3077–3083, 2009.

BAPTISTA, D. L. Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C60, alfa-C e alfa-C:H. **Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre**, p. 151 f., 2003.

BATTISTON, G. A. et al. PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition. **Thin Solid Films**, p. 126–131, 2000.

BATZILL, M. Surface Science Reports The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. **Surface Science Reports**, v. 67, n. 3–4, p. 83–115, 2012.

BECERRIL, H. A. et al. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463–470, 2008.

BRICHKA, S. Y. et al. Synthesis of Carbon Nanotubes on Water-soluble Supports. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 79, n. 8, p. 1278–1281, 2006.

BRODIE, B. C. **On the atomic weight of graphite**. [s.l: s.n.].

CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.

CANÇADO, L. G. et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Materials**, v. 4, n. 2, 2017.

CASTRO, M. O. DE. SÍNTESE DE GRAFENO PELO MÉTODO CVD. **Dissertação de mestrado**, p. 0–84, 2011.

CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.

CEMIN, F. FÍSICO-QUÍMICA DA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE AÇO AISI 4140 UTILIZANDO INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO. **Dissertação de mestrado**, 2015.

CHAKRABORTY, T. Graphene, Nobel Prize and All that Jazz. v. 2, 2010.

CHAN, S. H. et al. Low-temperature synthesis of graphene on Cu using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 1–5, 2013.

CHANG, H. et al. Quantum dots sensitized graphene : In situ growth and application in photoelectrochemical cells. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 3, p. 483–487, 2010.

CHANG, R.; COLLEGE, W. **Química**. [s.l: s.n.].

CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene Oxide : Preparation , Functionalization , and Electrochemical Applications. **Chemical Reviews**, 2012.

CHEN, Y.; STAR, A.; VIDAL, S. Sweet carbon nanostructures: Carbohydrate conjugates with carbon nanotubes and graphene and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 11, p. 4532–4542, 2013.

CHOI, W. et al. Synthesis of Graphene and Its Applications : A Review. **Solid State and Materials Sciences**, v. 35, p. 52–71, 2010.

CHOUHAN, A.; MUNGSE, H. P.; KHATRI, O. P. Surface chemistry of graphene and graphene oxide : A versatile route for their dispersion and tribological applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 102215, 2020.

CID, H. E. A. et al. Síntesis y Caracterización de Grafeno. **Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada**, 2012.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide , Highly Reduced Graphene Oxide , and Graphene : Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials **. **Small Journal**, n. 6, p. 711–723, 2010.

CONTRERAS, S. Reacciones Químicas. 2004.

CRUZ, D. DA et al. Projeto , construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. **Rev. Bras. Apl. Vac.**, v. 37, p. 102–113, 2018.

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. [s.l: s.n.].

D'AGOSTINO, R. et al. **Advanced plasma technology**. [s.l.] Wiley-VCH, 2008.

DAWLATY, J. M. et al. Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible. v. 131905, 2008a.

DAWLATY, J. M. et al. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene. v. 042116, p. 126–129, 2008b.

DIMIEV, A. M. et al. Mechanism of Graphene Oxide. n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DOLAI, S. et al. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 724, p. 456–464, 2017.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. 2010.

DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9336–9344, 2010.

DUBOSC, M. et al. Impact of the Cu-based substrates and catalyst deposition techniques on carbon nanotube growth at low temperature by PECVD. **Microelectronic Engineering**, v. 84, n. 11, p. 2501–2505, 2007.

EKTHAMMATHAT, N.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Antimicrobial activities of CuO films deposited on Cu foils by solution chemistry. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 211–217, 2013.

ERICKSON, B. K. et al. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. p. 4467–4472, 2010.

ESTEVEES, L. M.; OLIVEIRA, H. A.; PASSOS, F. B. Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 65, p. 1–12, 2018.

FARJADIAN, F. et al. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 33, p. 10200–10219, 2020.

FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 1–4, 2006.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.

FIGUEIREDO, V.; ELANGO VAN, E.; GONC, G. Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3949–3954, 2008.

FIORANI, A. et al. **Advanced carbon nanomaterials for electrochemiluminescent biosensor applications** *Current Opinion in Electrochemistry* Elsevier B.V., , 1 ago. 2019.

GAO, W. **Graphene oxide: Reduction recipes, spectroscopy, and applications**. [s.l: s.n.].

GEIM, A. K. et al. Graphene : Exploring carbon flatland. v. 60, n. May 2013, 2007.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, 2007.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**, p. 11–19, 2009.

GRAY, H. **Chemical bonds: An introduction to atomic and molecular structure**. [s.l: s.n.].

GUO, L. et al. Direct formation of wafer-scale single-layer graphene films on the rough surface substrate by PECVD. **Carbon**, v. 129, p. 456–461, 2018.

GUO, T. et al. A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. **CrystEngComm**, v. 17, p. 3551–3585, 2015.

HACISALIOGLU, I. et al. Wear behavior of the plasma and thermal oxidized Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 174, p. 9, 2017.

HAN, T. et al. Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 291, p. 107–143, 2019.

HIRAMATSU M; KONDO H; HORI M. **New Progress on Graphene Research**. [s.l.] InTech, 2013.

HUANG, X. et al. Graphene-Based Materials : Synthesis , Characterization , Properties , and Applications. n. 14, p. 1876–1902, 2011.

HUNT, A.; KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A. Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification. **Carbon**, v. 75, p. 366–371, 2014.

HUSSAIN, S. et al. Growth and Plasma Functionalization of Carbon. 2015.

HUSSAIN, S. et al. Low-temperature low power PECVD synthesis of vertically aligned graphene. **Nanotechnology**, 2020.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

INAGAKI, M. **New carbons: control of structure and functions**. Oxford, UK: Elsevier, 2000.

JIANG, G. et al. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2693–2701, 2011.

JO, Y. J. et al. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 1184–1191, 2018.

JOHRA, F. T.; LEE, J.; JUNG, W. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2883–2887, 2014.

JÚNIOR, R. P. D. M. Fabricação e caracterização de óxidos de níquel, ferro, cobalto e gálio para aplicações fotônicas. **Tese de Doutorado em Ciências de Materiais**, p. 109, 2018.

K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. G. AND A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science - American Association for the Advancement of Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

KIM, J. et al. Study on the formation of graphene by ion implantation on Cu, Ni and CuNi alloy. **Applied Surface Science**, v. 451, p. 162–168, 2018.

KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, n. 7230, p. 706–710, 2009.

KUMAR, A. et al. Low temperature synthesis and field emission characteristics of single to few layered graphene grown using PECVD. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 161–167, 2017.

LABBAYE, T. et al. Enhancement of catalytic effect for CNT growth at low temperature by PECVD. **Applied Surface Science**, v. 453, n. May, p. 436–441, 2018.

LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

LEE, J. X. et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, 2019.

LI, K. K. et al. Coal-derived carbon nanomaterials for sustainable energy storage applications Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials **Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences**, , 1 fev. 2021.

LI, X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, v. 324, n. 5932, p. 1312–1314, 2009a.

LI, X. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**, v. 324, n. 5932, p. 1312–1314, 2009b.

LI, X. et al. Electron transport properties of bilayer graphene. v. 195453, p. 1–5, 2011.

LI, Y. et al. Preparation of Monodispersed Fe - Mo Nanoparticles as the Catalyst for CVD Synthesis of Carbon Nanotubes. **Chem. Mater**, n. c, p. 1008–1014, 2001.

LIAN, P. et al. Electrochimica Acta Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3909–3914, 2010.

LÓPEZ, G. A.; MITTEMEIJER, E. J. The solubility of C in solid Cu. v. 51, p. 1–5, 2004.

LOUIS, B. et al. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst. **Catalysis Today**, v. 103, p. 23–28, 2005.

LU, Q.; ARROYO, M.; HUANG, R. Elastic bending modulus of monolayer graphene. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 10, 2009.

LUCHES, P.; NANOSCIENZE, I.; NAZIONALE, C. **Ultrathin Transition Metal Oxide Films**. [s.l.] Elsevier, 2018.

M. S. DRESSELHAUS et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. p. 5355–5377, 2010.

MACHADO, B. F.; SERP, P. Graphene-based materials for catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 54–75, 2012.

MAGALDI, B. V. Produção de nanocarbono em substratos de cobre e de silício por pecvd de baixa temperatura, 2019.

MAJEED KHAN, M. A. et al. Plasma enhanced chemical vapour deposition growth and physical properties of single-walled carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 219, p. 269–272, 2018.

MAJEED, N. et al. Application of carbon nanomaterials in plant biotechnology. **Materials Today: Proceedings**. Elsevier Ltd, 1 jan. 2020

MATTEVI, C.; KIM, H.; CHHOWALLA, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3324–3334, 2011.

MISHRA, R.; MILITKY, J. **Carbon-based nanomaterials**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019.

MOHANTY, N.; BERRY, V. *Resolution Biodevice and DNA Transistor: Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents*. 2008.

MOORE, K.; WEI, W. Applications of carbon nanomaterials in perovskite solar cells for solar energy conversion. **Nano Materials Science**, 23 abr. 2021.

NAI-CHANG YEH et al. Single-step growth of graphene and graphene-based nanostructures by plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Nanotechnology**, v. 29, n. 46, p. 465705, 2018.

NANDAMURI, G.; ROUMIMOV, S.; SOLANKI, R. Remote plasma assisted growth of graphene films. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 15, p. 1–4, 2010.

NEWSON, R. W. et al. Ultrafast carrier kinetics in exfoliated graphene and thin graphite films. v. 17, n. 4, p. 2326–2333, 2009.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. October, p. 666–670, 2004.

OSORIO, A. G. Funcionalização de nanotubos de carbono e sua utilização como reforço em matriz de hidroxiapatita. **Dissertação de mestrado em Engenharia**, 2008.

OTHMAN, M.; RITIKOS, R.; ABDUL RAHMAN, S. Growth of plasma-enhanced chemical vapour deposition and hot filament plasma-enhanced chemical vapour deposition transfer-free graphene using a nickel catalyst. **Thin Solid Films**, v. 685, n. June, p. 335–342, 2019.

PAPADIMITROPOULOS, G. et al. Deposition and characterization of copper oxide thin films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 10, p. 182–185, 2005.

PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Progress in Materials Science Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in**

Materials Science, v. 90, p. 75–127, 2017.

PATIL, P. S.; KADAM, L. D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. **Applied Surface Science**, v. 199, p. 211–221, 2002.

PATNAIK, L.; MAITY, S. R.; KUMAR, S. Comprehensive structural, nanomechanical and tribological evaluation of silver doped DLC thin film coating with chromium interlayer (Ag-DLC/Cr) for biomedical application. [s.l.] **Techna Group S.r.l.**, 2020. v. 46

PAURA, E. N. C. Estudo da interação de nanotubos de carbono e nitreto de boro funcionalizados com a molécula de CO₂. **Tese de Doutorado**, 2014.

PEI, S.; CHENG, H. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

PENG, K. J. et al. Hydrogen-free PECVD growth of few-layer graphene on an ultra-thin nickel film at the threshold dissolution temperature. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 24, p. 3862–3870, 2013.

PENG, Z. et al. Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review. **Environment International** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2020.

PEPLOW, M. The quest for supercarbon. p. 7–9, 2013.

PHAM, T. A.; CHOI, B. C.; JEONG, Y. T. Facile covalent immobilization of cadmium sulfide quantum dots on graphene oxide nanosheets : preparation , characterization , and optical properties. v. 465603, 2010.

QI, J. L. et al. Relatively low temperature synthesis of graphene by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6531–6534, 2011.

QI, J. L. et al. Synthesis of graphene on a Ni film by radio-frequency plasma-enhanced

chemical vapor deposition. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 23, p. 3040–3044, 2012.

RAJABATHAR, J. R. et al. Synthesis of porous carbon nanostructure formation from peel waste for low cost flexible electrode fabrication towards energy storage applications. **Journal of Energy Storage**, v. 32, p. 101735, 1 dez. 2020.

RAO, N.; SINGH, R.; BASHAMBU, L. Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

REN, Z. F. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. **Science - American Association for the Advancement of Science**, v. 1105, 1998.

RIGO, V. A. Estudo teórico de nanofitas de grafeno dopadas com Ni e Mn. **Tese de Doutorado**, 2010.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 2002.

ROY, A.; DAS, D. Diamond & Related Materials Low temperature growth of carbon nanotubes by microwave plasma stimulated by CO₂ as weak oxidant and guided by shadow masking. **Diamond & Related Materials**, v. 88, n. July, p. 204–214, 2018.

SAEED, M. et al. Chemical Vapour Deposition of Graphene - Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. **Molecules**, v. 25, 2020.

SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SANTOS, L. J. DOS et al. Fulerenos[C₆₀]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010.

SASI, B. et al. Preparation of transparent and semiconducting NiO films. **Vacuum**, v. 68, n. 2, p. 149–154, 2003.

SELVARAJ, M. et al. Application and prospects of carbon nanostructured materials in water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 100996, 1 fev. 2020.

SHA, W.; MALINOV, S. **Titanium alloys: modeling of microstructure, properties and applications**. Woodhead P ed. Boca Raton, USA: [s.n.].

SHARMA, N. et al. Graphene: An overview of its characteristics and applications. **Materials Today: Proceedings**, 27 mar. 2021.

SHEN, Y. et al. Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. **Carbon**, v. 62, p. 157–164, 2013.

SHIN, Y. et al. Structural and Optical Properties of Polycrystalline NiO Thin Films Prepared by Using the Oxidation of the Metallic Ni. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 63, n. 6, p. 1199–1202, 2013.

SHOUKAT, R.; KHAN, M. I. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. **Microsystem Technologies**, v. 6, 2021.

SIERRA, E. V. et al. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. **Quim. Nova**, v. 31, n. 2, p. 220–226, 2008.

SILVA, D. L. et al. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. **Carbon**, v. 161, p. 181–189, 2020.

SINGH, M. et al. Applied Surface Science Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp² / sp³ fraction. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 236–242, 2015.

SIQUEIRA, R. C. et al. The Influence of Temperature on the Tribological Properties of the Ti 6 Al 4 V Alloy Treated by Plasma Oxidation. v. 1012, p. 418–423, 2020a.

SIQUEIRA, R. C. et al. The Influence of Temperature on the Tribological Properties of the Ti6Al4V Alloy Treated by Plasma Oxidation. **Materials Science Forum**, v. 1012, n. 1662–

9752, p. 418–423, 2020b.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production , properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010.

SONG, X. et al. Direct versatile PECVD growth of graphene nanowalls on multiple substrates. **Materials Letters**, v. 137, p. 25–28, 2014.

SU, D. et al. **Biosensors based on fluorescence carbon nanomaterials for detection of pesticides** *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* Elsevier B.V., , 1 jan. 2021.

SUN, M. et al. Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 1250–1269, 2015.

TANG, Q.; ZHOU, Z.; CHEN, Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. v. 5, n. 11, 2013.

TEIXEIRA, A. Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas. v. 5, n. 1976, p. 265–288, 2010.

TERRONES, M. SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annu. Rev. Mater. Res.**, p. 419–501, 2003.

TRAN, K. Y. et al. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe , Co , and Fe – Co / Al₂O₃ sol – gel catalysts. **Applied Catalysis**, v. 318, p. 63–69, 2007.

VANDEVELDE, T. C. S. et al. Cutting applications of DLC, hard carbon and diamond films. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, n. 1–2, p. 80–85, 1999.

VELASCO-SOTO, M. A. et al. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. **CARBON**, 2015.

VELIGURA, A. et al. Relating hysteresis and electrochemistry in graphene field effect transistors Relating hysteresis and electrochemistry in graphene field effect transistors. v. 113708, n. 2011, p. 12–17, 2012.

VILAR, E. O.; SEGUNDO, J. E. D. V. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

VLASSIOUK, I. et al. Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. **ACS Nano**, v. 5, n. 7, p. 6069–6076, 2011.

VOLOTSKOVA, O. et al. Single-step synthesis and magnetic separation of graphene and carbon nanotubes in arc discharge plasmas. **Nanoscale**, v. 2, n. 10, p. 2281–2285, 2010.

VOSSSEN, L. J.; KERN, W. **Thin film processes II**. [s.l.] San Diego: Academic Press, 1991.
WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, 1947.

WINTER, B. M. et al. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries **. n. 10, p. 725–763, 1998.

WU, J. et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chem. Soc. Rev.**, p. 1822–1873, 2018.

WU, Y. et al. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. **Nature**, v. 472, n. 7341, p. 74–78, 2011.

XING, G. et al. The Physics of ultrafast saturable absorption in graphene. v. 18, n. 5, p. 4564–4573, 2010.

YANG, C. et al. Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substrates as excellent. **Journal of Materials Chemistry A**, p. 770–775, 2013.

YANG, K. et al. Graphene in Mice: Ultrahigh In Vivo Tumor Uptake and Efficient Photothermal Therapy. p. 3318–3323, 2010.

YU, Q. et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. v. 113103, n. 2008, p. 1–4, 2008.

YUSUF, M. A. et al. Nickel thin film preparation and its characterization as catalyst for HWC-in plasma-PECVD-growth graphene. **Materials Today: Proceedings**, 19 fev. 2021.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHANG, K.; ZHANG, Y.; WANG, S. Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–7, 2013.

ZHANG, N. et al. Fabrication of gold nanoparticle/graphene oxide nanocomposites and their excellent catalytic performance. v. 2, p. 11080–11083, 2011.

ZHANG, P. et al. Si substrates playing two opposing roles in the process of preparing graphene by PECVD. **Applied Surface Science**, v. 501, p. 144404, 2019.

ZHAO, F. et al. **Carbon nanomaterial-enabled pesticide biosensors: Design strategy, biosensing mechanism, and practical application** *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* Elsevier B.V., , 1 set. 2018.

ZHOU, G. et al. Graphene-Wrapped Fe₃O₄ Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries. n. 20, p. 5306–5313, 2010.

ZHOU, J. et al. Second hyperpolarizability of hexagonal graphene quantum dots: Effects of size and structural defects. **Carbon Trends**, p. 100054, 20 abr. 2021.