

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

LARISSA SOLANO DE ALMEIDA

PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO PARA BIOAPLICAÇÕES

Sorocaba
2025

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

LARISSA SOLANO DE ALMEIDA

PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO PARA BIOAPLICAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Área de concentração: Nanociência e Nanotecnologia de Materiais.

Orientação: Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino
Coorientação: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Financiamento: CAPES

Sorocaba
2025

Almeida, Larissa Solano de

Produção de nanoestruturas de carbono para
bioaplicações / Larissa Solano de Almeida -- 2025.
136f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Luciana Sgarbi Rossino

Banca Examinadora: Marystela Ferreira, Eliana Ap. de
Rezende Duek, Diego Rafael Nespeque Correa, Daniela
Branco Tavares Mascagni

Bibliografia

1. Nanociência e nanotecnologia de materiais. I.
Almeida, Larissa Solano de. II. Título.



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 Tese de Doutorado da candidata Larissa Solano de Almeida, realizada em 28/03/2025.

Comissão Julgadora:

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

Profa. Dra. Marystela Ferreira (UFSCar)

Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek (PUC/SP)

Profa. Dra. Daniela Branco Tavares Mascagni (Aluer)

Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa (UNESP)

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 a Deus, pela maravilha da vida.

Sou grata à Prof. Dra. Luciana Sgarbi Rossino, por todos esses anos de orientação, pela dedicação e apoio em todas as etapas deste projeto, além do companheirismo e amizade. Sou imensamente grata aos meus pais, Matilde e Tadeu, por sempre me apoiarem em minha jornada acadêmica e pelo amor incondicional que sempre me dedicaram. Agradeço, em especial, aos meus sobrinhos Henry e Erick, bem como à minha irmã Stela, por sempre me apoiarem e compreenderem as minhas ausências. Agradeço à minha família e aos meus amigos, por estarem presentes em todos os momentos, mesmo com a distância.

Meu agradecimento especial vai para os amigos que a FATEC me trouxe: Miguel, Cesinha, Alana, Kaique, Dorigão e Silvia. Também sou grata aos meus colegas do LabTES e do Prédio 2: Vitória, Rhaysla, Keren, Murilo, Vitor, Milena, Gustavo 01, Gustavo 02 e Leandro.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha formação e que contribuíram para o meu aprendizado. Sou grata à UFSCar, ao PPGCM e à FATEC-So, pelo suporte acadêmico e estrutural.

Agradeço ao LaPTec-UNESP, à Profa. Elidiane, ao Prof. Nilson, à Profa. Rita e a Rafael Parra, pela ajuda, atenção e valioso conhecimento compartilhado. Também agradeço à UFPI, ao meu coorientador, Prof. Bartolomeu, ao Prof. Rômulo, Renan e Francisco, que me receberam tão bem em Teresina, oferecendo todo o suporte necessário e auxiliando nas análises de MEV e Raman.

Sou grata pelas análises realizadas no DEMA-UFSCar, especialmente ao Prof. Conrado, pelas análises de MET, à UNICAMP, ao Prof. Hudson e ao Bruno, pelas análises de XPS. Expresso minha gratidão ao Laboratório de Imunologia da FATEC-SO, pelos ensaios de citotoxicidade por MTT, e ao Laboratório ECOTOX da FATEC-SO, à Prof.^a Silvia, pelos ensaios de toxicidade aguda em meio terrestre e aquático.

Estendo minha gratidão à Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, onde realizei meu estágio no exterior. Agradeço ao Prof. Mohan e aos meus colegas Hassan e Vivek, que me acolheram tão bem e contribuíram para o conhecimento que adquiri.

Agradeço aos membros da banca, Profa. Dra. Marystela Ferreira, Dra. Daniela Branco Tavares Mascagni, Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa e Profa. Dra. Eliana Ap. de Rezende Duek, pela atenção e disponibilidade em contribuir com este trabalho.

Por fim, agradeço à CAPES, pelo apoio financeiro ao longo de todo o projeto (001).

RESUMO

Os nanotubos de carbono (CNTs) destacam-se nas pesquisas devido às suas propriedades químicas e físicas atrativas, influenciadas pela alta qualidade dessas nanoestruturas, permitindo sua aplicação em diversas áreas. A qualidade dos CNTs está diretamente relacionada aos parâmetros de crescimento, como fluxo de gases, tensão, tempo e temperatura. As técnicas convencionais, como a deposição química a vapor (CVD), produzem nanoestruturas de carbono com menos defeitos, mas requerem altas temperaturas, que podem chegar a 1000 °C. Uma alternativa promissora é a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), capaz de produzir CNTs em temperaturas próximas de 450 °C. Este trabalho teve como objetivo obter CNTs por meio da técnica PECVD com fonte DC-pulsada. O crescimento foi realizado em substrato de níquel, utilizando os gases Ar/H₂/CH₄, com tensões de 500 a 800 V, temperatura de aproximadamente 450 °C e tempos de tratamento variando entre 5 e 30 minutos. As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, MEV, TEM, XPS, teste de desgaste por esfera fixa, teste de dispersão por UV-Vis, além de ensaios de citotoxicidade e de toxicidade em meio terrestre e aquático. Os espectros Raman revelaram bandas características de materiais à base de carbono, como D, G, D', 2D e D+G. Para um crescimento eficaz, foi necessário que o plasma apresentasse energia suficiente, e as micrografias de MEV confirmaram a formação efetiva de CNTs em tensões superiores a 700 V. O tempo de crescimento influenciou diretamente a quantidade e a qualidade dos CNTs, com maior produção observada em períodos superiores a 15 minutos. O diâmetro dos CNTs aumentou com o incremento do fluxo total de gás. Os resultados indicaram a obtenção de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs), com presença de defeitos, que podem ser vantajosos dependendo da aplicação. Os parâmetros otimizados de crescimento foram: fluxo de 235 sccm, tensão de 800 V e tempo de 30 minutos, produzindo MWCNTs de forma eficaz. Além disso, com os parâmetros otimizados, foi possível avaliar a incorporação de nitrogênio na superfície dos CNTs. Os resultados mostraram que o aumento no fluxo de nitrogênio causou maior desordem estrutural, sugerindo sua incorporação. Os CNTs apresentaram maior dispersividade em meio aquoso em comparação aos CNTs com nitrogênio e aos CNTs comerciais. Além disso, os CNTs demonstraram menor toxicidade em sistemas biológicos, terrestres e aquáticos, sendo promissores para bioaplicações. Como segunda proposta do trabalho, foi realizada a produção de uma nanoestrutura de carbono híbrida CNTs e filme de carbono amorfo hidrogenado (DLC) visando avaliar seu potencial tribológico. O material apresentou resistência ao desgaste, mostrando um potencial significativo devido à sinergia entre as propriedades dos CNTs e dos

filmes DLC. No entanto, são necessários mais estudos e técnicas de caracterização para validar esses resultados. Dessa forma, o trabalho destaca a importância da otimização dos parâmetros de crescimento para a obtenção de CNTs de qualidade e em quantidade, a baixas temperaturas, utilizando a técnica PECVD.

Palavras-chave: nanotubo de carbono, nanoestrutura híbrida de carbono, plasma, PECVD, fonte DC-pulsada.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) stand out in research due to their attractive chemical and physical properties, which are influenced by the high quality of these nanostructures and allow their application in several areas. The quality of CNTs is directly related to growth parameters, such as gas flow, voltage, time, and temperature. Conventional techniques, such as chemical vapor deposition (CVD), produce carbon nanostructures with fewer defects but require high temperatures, reaching 1000 °C. A promising alternative is plasma-assisted chemical vapor deposition (PECVD), capable of producing CNTs at temperatures close to 450 °C. This work aimed to obtain CNTs through the PECVD technique with a pulsed DC source. The growth was performed on a nickel substrate, using Ar/H₂/CH₄ gases, with a voltage of 500 to 800 V, temperature of approximately 450 °C, and treatment times ranging from 5 to 30 minutes. The discovered nanostructures were recorded by Raman spectroscopy, SEM, TEM, XPS, fixed-sphere wear test, UV-Vis scattering test, and cytotoxicity and toxicity tests in terrestrial and aquatic environments. The Raman spectra revealed bands characteristic of carbon-based materials, such as D, G, D', 2D, and D+G. For effective growth, the plasma needed to have sufficient energy, and the SEM micrographs confirmed the effective formation of CNTs at resistances above 700 V. The growth time directly influenced the quantity and quality of CNTs, with greater production observed in periods longer than 15 minutes. The diameter of the CNTs increased with the increase in the total gas flow. The results indicated the delivery of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), with the presence of defects, which may be advantageous depending on the application. The optimized growth settings were: flow rate of 235 sccm, voltage of 800 V, and time of 30 minutes, producing MWCNTs effectively. Furthermore, with the optimized settings, it was possible to evaluate the incorporation of nitrogen on the surface of the CNTs. The results demonstrated that the increase in the nitrogen flow caused greater structural disorder, indicating its incorporation. The CNTs presented greater dispersivity in an aqueous medium compared to CNTs with nitrogen and commercial CNTs. Furthermore, the CNTs demonstrated lower toxicity in biological, terrestrial, and aquatic systems, being promising for bioapplications. As a second work proposal, the production of a CNTs/DLC hybrid carbon nanostructure was carried out, evaluating its tribological potential. The material presented wear resistance, showing significant potential due to the synergy between the properties of CNTs and DLC films. However, further studies and characterization techniques are needed to validate these results. Thus, the work highlights the importance of optimizing

growth parameters to obtain quality and quantity of CNTs at low temperatures using the PECVD technique.

Keywords: carbon nanotube, hybrid carbon nanostructure, plasma, PECVD, DC-pulsed source.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações para cada ano, entre 1997 e 2025, obtido pela pesquisa da palavra “Carbon nanotubes, CVD, Chemical vapor deposition” e “Carbon nanotubes, PECVD, Plasma-enhanced chemical vapor deposition” na base de dados ScienceDirect.	4
Figura 2 – Diagrama de configuração eletrônica pela energia para o átomo de carbono em seu estado (a) fundamental, (b) excitado e (c) hibridizado (sp – vermelho, sp^2 – azul e sp^3 – verde).	7
Figura 3 – Esquema de (a) hibridização sp , (b) configuração eletrônica resultante com orbitais híbridos, (c) geometria de orbitais sp e (d) exemplo de hibridização sp na molécula de etino..	8
Figura 4 - Esquema de (a) hibridização sp^2 , (b) configuração eletrônica resultante com orbitais híbridos, (c) geometria de orbitais sp^2 e (d) exemplo de hibridização sp^2 na molécula de eteno.	9
Figura 5 - Esquema de (a) hibridização sp^3 , (b) configuração eletrônica resultante com orbitais híbridos, (c) geometria de orbitais sp^3 e (d) exemplo de hibridização sp^3 na molécula de etano.	10
Figura 6 – Representação das estruturas (a) diamante e (b) grafite.....	10
Figura 7 – Diagrama de fase ternário $sp - sp^2 - sp^3$, que apresenta a formação dos alótropos de carbono.	11
Figura 8 – Esquema das formas diferentes de CNTs (a) SWCNT, (b) DWCNT e (c) MWCNT.	14
Figura 9- Estruturas de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) em função de sua quiralidade (zig-zag, poltrona e quiral).	16
Figura 10 - Plasma típico e seus principais constituintes que contribuem para as interações da superfície do plasma e especificamente para o crescimento dos CNTs.	20
Figura 11- Plasma gerado por uma fonte DC e sua distribuição de potencial e campo elétrico.	22
Figura 12 - Mecanismo VLS do crescimento dos CNTs (a) adsorção de espécies de hidrocarbonetos em fase vapor na partícula; (b) decomposição catalítica em átomos de carbono e dissolução no volume líquido; (c) segregação superficial do carbono com formação de um precipitado sólido; (d) formação de uma estrutura cristalina sólida.....	24
Figura 13 – Representação do mecanismo de crescimento dos CNTs por PECVD.....	25
Figura 14 - Mecanismos de crescimento para CNTs (a) modelo de crescimento de base e (b) modelo de crescimento de ponta.	26
Figura 15 – Micrografia dos MWCNT/TiN por MET, mostrando o mecanismo de crescimento tipo de crescimento de ponta.	28

Figura 16 – Micrografia dos CNTs por MEV, crescidos por ECR-PECVD.....	29
Figura 17 – Micrografia dos SWCNTs por MEV- Alta resolução, crescidos em substrato de silício.	30
Figura 18 – Micrografia dos CNTs por MET, crescidos em substrato de aço inoxidável com revestimento de níquel.....	30
Figura 19 – Micrografia dos MWCNTs por MEV – Alta resolução, crescidos em substrato de silício com um filme de níquel obtido por PECVD com fonte DC-pulsada e DC em diferentes temperaturas.....	31
Figura 20 - Espectros Raman característicos de (a) SWCNTs semicondutores, (b) SWCNTs metálicos e (c) MWCNTs.....	33
Figura 21 - Micrografias eletrônicas obtidas no primeiro relato de CNTs (a) Tubo composto por cinco folhas de grafite, (b) Tubo de duas folhas e (c) Tubo de sete folhas.	34
Figura 22 - Imagem MEV dos MWCNTs cultivados de forma catalítica pela decomposição de CH ₄	35
Figura 23 - Sistema de tratamento por PECVD utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.	41
Figura 24 – Esquema das etapas do tratamento para a obtenção dos CNTs.	42
Figura 25 – Esquema do equipamento de desgaste microabrasivo.	50
Figura 26 – Montagem do ensaio de toxicidade aguda com <i>E. andrei</i>	53
Figura 27 – Micrografia da superfície das amostras (a) substrato de níquel apenas preparado e (b) substrato de níquel submetido ao pré-tratamento a plasma (ablação).	56
Figura 28 – Histograma do tamanho de partículas do substrato de níquel com pré-tratamento.	57
Figura 29 – Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_500V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	58
Figura 30 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_500V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	59
Figura 31 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_600V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	60
Figura 32- Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_600V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	61
Figura 33 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_700V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	62
Figura 34 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_700V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	63

Figura 35 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_800V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	63
Figura 36 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_800V (a) topografia (b) mapa de EDS.....	64
Figura 37 – Espectros Raman das amostras crescidas com variação de tensão por 15 minutos, (a) CNT_15min_500V, (b) CNT_15min_600V, (c) CNT_15min_700V e (c) CNT_15min_800V.....	65
Figura 38 – Espectros Raman das amostras crescidas com variação de tensão por 30 minutos, (a) CNT_30min_500V, (b) CNT_30min_600V, (c) CNT_30min_700V e (c) CNT_30min_800V.....	67
Figura 39 – Razão I_D/I_G das amostras CNT_15min e CNT_30min.	68
Figura 40 – Micrografias obtidas por MET da amostra CNT_15min_700V.	70
Figura 41 - Micrografia da superfície da amostra CNT_5min (a) topografia (b) mapa de EDS.	71
Figura 42 - Micrografia da superfície da amostra CNT_10min (a) topografia (b) mapa de EDS.	72
Figura 43 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min (a) topografia (b) mapa de EDS.	72
Figura 44 - Micrografia da superfície da amostra CNT_20min (a) topografia (b) mapa de EDS.	73
Figura 45 - Micrografia da superfície da amostra CNT_25min (a) topografia (b) mapa de EDS.	74
Figura 46 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min (a) topografia (b) mapa de EDS.	75
Figura 47- Espectros Raman das amostras crescidas com variação de tempo de crescimento, (a) CNT_5min, (b) CNT_10min, (c) CNT_15min, (d) CNT_20min, (e) CNT_25min e (f) CNT_30min.....	75
Figura 48– Razão I_D/I_G das amostras CNT_235sccm_700V em relação ao tempo de crescimento.....	76
Figura 49 – Representação das etapas de crescimento em função do tempo.	77
Figura 50 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min (a) topografia transversal (b) mapa de EDS.	78
Figura 51– Micrografia da superfície das amostras com variação no fluxo total de gases (a) CNT_700V_235sccm, (b) CNT_800V_235sccm, (c) CNT_700V_265sccm, (d) CNT_800V_265sccm, (e) CNT_700V_295sccm e (f) CNT_800V_295sccm.....	79

Figura 52- Espectros Raman das amostras crescidas com a variação de fluxo total de gases com 700 V por 15 minutos, (a) CNT_700V_235sccm, (b) CNT_700V_265sccm e (c) CNT_700V_295sccm.	81
Figura 53 – Espectros Raman das amostras crescidas com a variação de fluxo total de gases com 800 V por 15 minutos, (a) CNT_800V_235sccm, (b) CNT_800V_265sccm e (c) CNT_800V_295sccm.	82
Figura 54 – Razão I_D/I_G das amostras CNT_700V e CNT_800V em relação ao fluxo total de gases no crescimento.	83
Figura 55 – Espectros Raman dos CNTs sem e com incorporação de nitrogênio, (a) CNT_0N ₂ , (b) CNT_5N ₂ e (c) CNT_10N ₂	84
Figura 56 – Razão I_D/I_G das amostras CNT em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento.	85
Figura 57 – Composição elementar obtido por XPS, (a) varredura do espectro completo de composição elementar (Survey) e (b) percentual de nitrogênio em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento.	86
Figura 58 – Espectros de alta resolução C1s obtidos por XPS em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento, (a) CNT_0N ₂ , (b) CNT_5N ₂ e (c) CNT_10N ₂	87
Figura 59 – Espectros de alta resolução N1s obtidos por XPS em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento, (a) CNT_5N ₂ e (b) CNT_10N ₂	88
Figura 60 – (a) Diferença no espaço ocupado pelos CNTs e (b) Soluções aquosas dos CNTs após sonicação de 30 minutos.	89
Figura 61 – Absorbância comprimento de onda 260 nm para cada solução de CNTs.	91
Figura 62 – Gráficos de viabilidade utilizando células de fibroblastos murinos (L929) em amostras de CNT, CNT-N e Helix nas concentrações de 2,5, 5, 10, 20, 30 e 50 µg/mL. A amostra controle é referente as células semeadas diretamente na placa de cultura. (a) Comparação entre as concentrações amostrais de uma única produção de nanotubos. (b) Comparação entre as produções de nanotubos de uma única concentração amostral. Dados de significância estatística onde *p<0,01 e **p<0,001.	92
Figura 63 – (a) Mortalidade dos indivíduos pelas concentrações da amostra Helix e (b) Variação da massa dos indivíduos expostos ao Helix durante 14 dias.	94
Figura 64 – Inibição do crescimento das algas <i>R. subcapitata</i> em diferentes concentrações de CNTs, (a) Helix, (b) CNT e (c) CNT-N.	96
Figura 65 – Espectros Raman das amostras (a) CNT, (b) CNTs/DLC e (c) DLC.	97
Figura 66 – Gráfico de volume de desgaste em função das nanoestruturas obtidas.	98
Figura 67 – Calotas das amostras (a) substrato de níquel, (b) CNTs e (c) CNTs/DLC.	99

Figura 68 – Gráfico do coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio das nanoestruturas obtidas.....	100
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros pré-determinados do tratamento de crescimento dos CNTs.....	43
Tabela 2 - Parâmetros de tratamento com a variação da tensão no crescimento do CNT com 15 minutos.	43
Tabela 3 - Parâmetros de tratamento com a variação da tensão no crescimento do CNT com 30 minutos.	44
Tabela 4 - Parâmetros de tratamento com a variação do tempo no crescimento do CNT com 700 V.	44
Tabela 5 - Parâmetros de tratamento com a variação do fluxo no crescimento do CNT com 700 V por 15 minutos.	45
Tabela 6 - Parâmetros de tratamento com a variação do fluxo no crescimento do CNT com 800 V por 15 minutos.	45
Tabela 7 - Parâmetros de tratamento com a incorporação de nitrogênio no crescimento do CNT com 800 V por 30 minutos.	46
Tabela 8 – Rota das etapas de tratamento e parâmetros utilizados na obtenção da nanoestrutura híbrida de CNTs/DLC.	46
Tabela 9 – Relação dos estudos realizados com as caracterizações.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D	Zero dimensão
1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
AlN	Nitreto de Alumínio
Ar	Argônio
C ₂ H ₂	Acetileno
CC	Centros catalíticos
CH ₄	Metano
CNTs	Nanotubos de Carbono (<i>Carbon nanotubes</i>)
CNTs/DLC	Nanotubos de Carbono com Filme de carbono tipo diamante
CVD	Deposição química a vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DC	Corrente continua
DC-Pulsada	Corrente continua com pulso
DLC	Filme de carbono tipo diamante (<i>diamond-like carbon</i>)
DWCNT	Nanotubos de carbono de paredes duplas (<i>Double-Walled Carbon Nanotube</i>)
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (<i>Energy Dispersive X-ray Detector</i>)
ELISA	Leitoras de microplacas (<i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i>)
H ₂	Hidrogênio
Helix	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i>)
comercial	
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MTT	Ensaio colorimétrico para avaliar a viabilidade celular
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i>)
NMR	Ressonância magnética nuclear (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
PECVD	Deposição química a vapor assistida por plasma (<i>Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)
PVD	Deposição física a vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)

SAT	Solo artificial
sccm	Centímetros cúbicos padrão por minuto
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples (<i>Single-Walled Carbon Nanotube</i>)
TiN	Nitreto de Titânio
UV-Vis	Espectroscopia do Ultravioleta e Visível.
VLS	Mecanismo vapor-líquido-sólido
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X
XRD	Difração de raios X (<i>X-ray diffraction</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. JUSTIFICATIVA	3
3. OBJETIVO GERAL	6
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1 CARBONO	7
4.1.1. Alótropos de carbono	10
4.1.2. Nanotubos de Carbono (CNTs)	13
4.2 CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	18
4.2.1. Técnicas de síntese	18
4.2.2. Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma – PECVD	19
4.2.3. Mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono por PECVD	23
4.2.4. Catalisadores	27
4.2.5. Nanotubos de carbono obtidos por PECVD	28
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	31
4.3.1. Espectroscopia Raman	32
4.3.2. Microscopia eletrônica (MEV e MET)	34
4.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	35
4.4. BIOAPLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE CARBONO	36
5. MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1. SUBSTRATO	40
5.2. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD)	40
5.3. PROCESSOS DE TRATAMENTO	41
5.4. CRESCIMENTOS DOS NANOTUBOS DE CARBONO	42
5.4.1. Efeito da tensão no crescimento dos nanotubos de carbono	43
5.4.2. Efeito do tempo no crescimento dos nanotubos de carbono	44

4.4.3.	Efeito do fluxo total de gases no crescimento dos nanotubos de carbono	44
5.4.4.	Incorporação de nitrogênio no crescimento dos nanotubos de carbono	45
5.4.5.	Obtenção da nanoestrutura híbrida CNTs/DLC por PECVD	46
5.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
5.5.1.	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	48
5.5.2.	Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-x (XPS)	49
5.5.3.	Espectrometria Raman	49
5.5.4.	Microscopia eletrônica de transmissão – MET	49
5.5.5.	Desgaste Microabrasivo	50
5.5.6.	Teste de dispersão por UV/Vis	51
5.5.7.	Citotoxicidade por teste de MTT	51
5.5.8.	Ensaio de toxicidade aguda com bioindicador terrestre (<i>Eisenia andrei</i>)	52
5.5.9.	Ensaio de toxicidade aguda com bioindicador aquático (<i>Raphidocelis subcapitata</i>)	54
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO COMO CATALISADOR	56
6.2.	EFEITO DA TENSÃO NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO PARA OS TEMPOS DE 15 E 30 MINUTOS.	58
6.3	EFEITO DO TEMPO NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	71
6.4.	EFEITO DO FLUXO TOTAL DE GASES NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.	79
6.5.	INCORPORAÇÃO DE NITROGÊNIO NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	83
6.6.	ESTUDO DA SOLUBILIDADE E DISPERSÃO EM MEIO AQUOSO DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS	89
6.7.	ESTUDO DA CITOCOMPATIBILIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS	91

6.8. ESTUDO DA TOXICIDADE TERRESTRE DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS	93
6.9. ESTUDO DA TOXICIDADE AQUÁTICO DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS	95
6.10. OBTENÇÃO DA NANOESTRUTURA HÍBRIDA CNTs/DLC POR PECVD...	97
7. CONCLUSÕES.....	102
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
9. REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

Os desafios globais emergentes, como a poluição ambiental, a escassez de recursos naturais, as doenças e a produção agrícola e de alimentos, representam problemáticas que demandam novas soluções tecnológicas. A nanotecnologia, considerada a tecnologia do século XXI, surge como uma alternativa promissora para solucionar esses problemas globais. Essa expectativa depositada na nanotecnologia deve-se ao grande potencial das propriedades intrínsecas à escala nanométrica, que define essa área em constante desenvolvimento e ascensão mundial (Anzar *et al.*, 2020; Meyyappan, 2011).

Um dos grandes destaques da nanotecnologia são os nanomateriais a base de carbono, que possuem dimensões inferiores a 100 nm. Entre esse grupo promissor de nanoestruturas estão os nanotubos de carbono (CNTs), um alótropo da estrutura do carbono (Tasis *et al.*, 2006; Zarbin; Oliveira, 2013). Eles são constituídos por uma ou mais folhas de grafeno enroladas, formando um nanotubo com propriedades notáveis, como resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, inércia química, biocompatibilidade, entre outras (Polizu *et al.*, 2006).

Os CNTs, apresentando essas propriedades interessantes, têm sido aplicados positivamente em diversas áreas, como a liberação controlada de medicamentos (*drug delivery*), diagnóstico de doenças, tratamento de água, armazenamento de energia, sensores e biossensores, dispositivos eletrônicos, compósitos, entre outros (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

Até o momento, existe uma base concisa de literatura que aborda principalmente a síntese dos CNTs, bem como as primeiras tentativas de desenvolvimento de suas aplicações. Entretanto, ainda há muitas questões não respondidas e desafios a serem superados, como a produção em larga escala, o controle dos parâmetros, a qualidade, as propriedades e as aplicações (Meyyappan, 2011). Embora os CNTs possam ser sintetizados por diferentes técnicas, como descarga de arco, ablação a laser e deposição química a vapor (CVD), essas técnicas envolvem altas temperaturas, o que limita a produção (Anzar *et al.*, 2020). Por esse motivo, o plasma a baixa temperatura vem sendo considerado interessante para o crescimento e o processamento adicional de nanomateriais (Meyyappan, 2011).

O plasma é composto por elétrons, íons e espécies neutras que coexistem em um ambiente de não equilíbrio termodinâmico (Lieberman; Lichtenberg, 2005). A alta energia atribuída ao plasma origina-se dos elétrons, que iniciam um processo em cadeia de conversão dos gases precursores em uma mistura contendo íons, átomos reativos, moléculas e radicais livres. Essa conversão ocorre por meio de colisões inelásticas dos elétrons, que favorecem

processos como ionização, ionização dissociativa, excitação, dissociação, formação de ligações e ligações dissociativas (Meyyappan, 2011)

Nesse sistema, as reações químicas acontecem através de interações entre elétrons-íons, íon-íons e íon-espécies neutras. Além disso, os íons influenciam a química da superfície do substrato por meio do bombardeamento energético de íons (Meyyappan, 2009).

Dessa forma, a capacidade energética do plasma, que resulta na dissociação de espécies em baixa temperatura, despertou o interesse em sua utilização como técnica combinada à técnica CVD, originando a deposição química a vapor assistida por plasma (*Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD). Essa técnica é uma alternativa promissora para a síntese de nanomateriais carbonosos, como os CNTs (Hussain *et al.*, 2015; Meyyappan, 2009, 2011; Meyyappan *et al.*, 2003; Ren, 1998; Roy; Das, 2018).

A técnica PECVD para o crescimento de CNTs é considerada eficiente e de grande interesse tecnológico. Os CNTs crescidos por PECVD podem apresentar diferentes propriedades, dependendo dos parâmetros utilizados no processo, o que faz desta uma técnica com alto controle de parâmetros e grande versatilidade (Wunderlich, 2007).

2. JUSTIFICATIVA

Com o aumento da população mundial também aumentam o número de problemas emergentes, como as mudanças climáticas, escassez de água, energia por combustíveis fósseis, doenças e escassez de alimento, que são suscetíveis de solução com o desenvolvimento da nanotecnologia e nanomateriais (Chary *et al.*, 2022).

Dessa forma, o desenvolvimento de nanomateriais se faz tão importante para os avanços tecnológicos. Os alótropos de carbono são promissores para a obtenção de nanomateriais, como os nanotubos de carbono (CNTs), que representam cerca de 50% das publicações referidas aos nanomateriais. Os CNTs apresentam propriedades intrínsecas relevantes, porém, ainda possuem questões em sua síntese, propriedades e aplicações que ainda não foram elucidadas, necessitando de expansão nos estudos (Speranza, 2021).

Uma das técnicas mais importantes para a produção de CNTs é a deposição química a vapor (CVD), descoberta em 1996 e amplamente difundida desde então. Isso pode ser confirmado por um levantamento de publicações realizado entre 1996 e 2025 na base de dados “*ScienceDirect*”, utilizando as palavras-chave: *Carbon nanotubes*, *CVD*, *Chemical vapor deposition*. A busca identificou 24.034 publicações, abrangendo artigos, revisões, capítulos de livros, short communications e outros formatos.

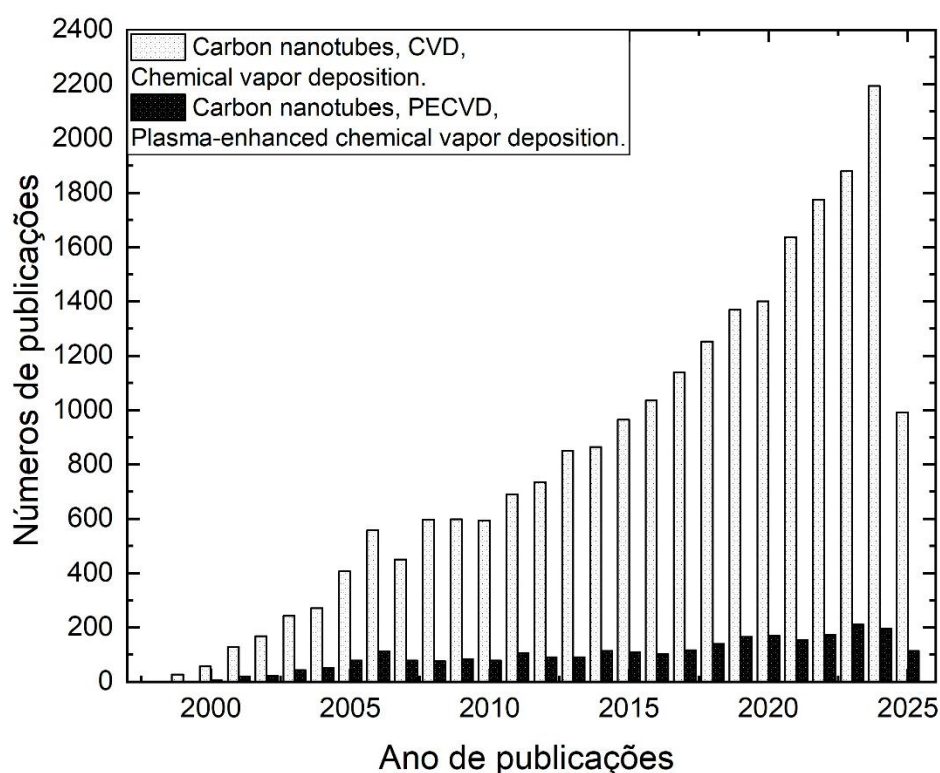
A técnica CVD possui a capacidade de produzir CNTs com menos defeitos estruturais, embora o processo alcance temperaturas de até 1000 °C. Essa temperatura elevada, no entanto, representa uma limitação, pois inviabiliza a aplicação em alguns tipos de substratos. Por esse motivo, o uso de plasma tem sido considerado como uma solução para auxiliar a técnica CVD, permitindo a realização do processo em temperaturas mais baixas. Foi nesse contexto que surgiu a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), amplamente estudada para a produção de CNTs em baixas temperaturas.

Entretanto, é uma técnica considerada nova ao ser comparada com as técnicas mais tradicionais, e ainda tem questões a serem solucionadas, assim, sendo necessário mais desenvolvimentos e estudos. Essa necessidade pode ser comprovada ao realizar um levantamento de publicações de 1998 até 2025 na base de dados “*ScienceDirect*”, com a pesquisa das palavras-chave: *Carbon nanotubes*, *PECVD*, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Essa busca resultou em 2.660 publicações ao longo desses anos, abrangendo artigos, artigos de revisão, capítulos de livros, short communications e outros.

Dessa forma, ao comparar as técnicas de CVD e PECVD para a produção de CNTs é notável a discrepância entre as publicações ao longo dos anos, como pode ser observado na

distribuição das publicações ao longo dos anos na Figura 1. A desigualdade entre as publicações demonstra a lacuna nos estudos da técnica de PECVD para a produção de nanoestruturas de carbono. Assim, mostrando a relevância de trabalhos que abordem o estudo dos parâmetros, do crescimento, das propriedades e das possíveis aplicações desses materiais obtidos por essa técnica promissora que envolve baixa temperatura e pressão.

Figura 1 - Número de publicações para cada ano, entre 1997 e 2025, obtido pela pesquisa da palavra “Carbon nanotubes, CVD, Chemical vapor deposition” e “Carbon nanotubes, PECVD, Plasma-enhanced chemical vapor deposition” na base de dados ScienceDirect.



Fonte: ScienceDirect.

Embora, os CNTs apresentam propriedades que favorecem a aplicação em diversas áreas de atuação, desde biomédica até eletrônica. Os nanotubos exibem baixa interação em meio aquosos, sendo uma limitação, devido à natureza gráfitica e as paredes do CNTs apresentarem característica hidrofóbica. Essa natureza hidrofóbica gera aglomerados de CNTs que são difíceis de separá-los numa dispersão estável em água ou na maioria de solventes. Desse modo, essa limitação pode ser resolvida funcionalizando a superfície dos CNTs. Esse processo de funcionalizar a superfície pode ser realizado gerando defeitos na estrutura ou adicionando

grupos funcionais, como os grupos oxigenados; mas muitas vezes esses processos de funcionalização são complexos e com muitas etapas de processo (Speranza, 2021).

Contudo, o presente trabalho estuda alternativa de incorporar nitrogênio durante o crescimento por PECVD dos CNTs, com a finalidade de melhorar a interação dos nanotubos em meios aquoso, que favorece a aplicação dos CNTs nas áreas biológica, médica e ambiental. O diferencial dessa rota de crescimento proposta é a eliminação de uma etapa posterior ao crescimento dos CNTs, sendo destacada a etapa adicional de funcionaliza dos nanotubos.

O diferencial deste trabalho foi a utilização da técnica PECVD para a produção de um nanomaterial carbonoso híbrido CNTs/DLC, que combina as propriedades térmicas, elétricas e a biocompatibilidade dos CNTs com as características dos filmes DLC, como elevada dureza e baixo coeficiente de atrito. Poucos estudos relatam a aplicação desse híbrido de carbono na área de eletrodos para biossensores (Sainio *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2014). No entanto, essas pesquisas se limitam exclusivamente a essa aplicação, negligenciando outras possíveis utilizações desse nanomaterial híbrido CNTs/DLC.

Embora as nanoestruturas de carbono apresentam grande potencial para bioaplicações, as preocupações relacionadas à biocompatibilidade ainda constituem um dos principais desafios associados aos CNTs. O potencial tóxico dos CNTs permanece como uma barreira significativa para sua utilização em bioaplicações e para sua introdução em produtos voltados à sociedade (de Andrade *et al.*, 2024), o que ressalta a importância de estudos focados no desenvolvimento de nanoestrutura de carbono de baixa toxicidade.

3. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo otimizar os parâmetros de crescimento a plasma dos nanotubos de carbono (CNTs) para o emprego em áreas de bioaplicação.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros de tratamento otimizados para o crescimento de CNTs, buscando uma boa relação entre qualidade e quantidade;
- Caracterizar os CNTs por um conjunto de técnicas, como espectrometria Raman, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), para a identificação de suas estruturas, morfologia e propriedades moleculares;
- Melhorar as propriedades de interação dos CNTs em meios biológicos, foi estudado o efeito do nitrogênio incorporado nos CNTs;
- Caracterizar dos CNTs, considerando sua aplicação no meio biológico, terrestre e aquático, além de avaliar seus efeitos toxicológicos;
- Propor a produção de um nanomaterial carbonoso híbrido, composto por duas estruturas: nanotubos de carbono (CNTs) e filme de carbono amorfo (DLC) obtido a plasma (CNTs/DLC), avaliar as propriedades tribológicas sinérgicas.

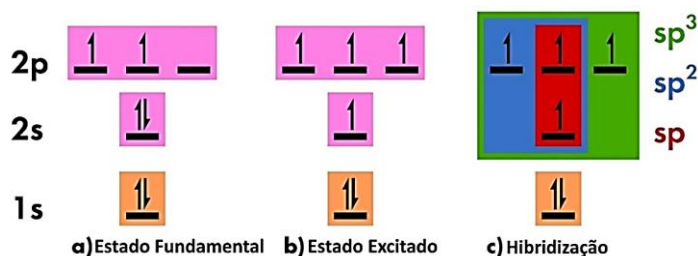
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CARBONO

A capacidade do carbono em se combinar consigo mesmo e com outros elementos químicos de diversas maneiras é o diferencial que atrai a atenção das pesquisas relacionadas a este elemento. Essa propriedade de alotropia proporciona ao carbono versatilidade química que origina uma diversidade de estruturas a base de carbono sólidas (McEnaney, 1999; Zarbin; Oliveira, 2013).

O átomo de carbono, em seu estado fundamental, possui configuração eletrônica ($1s^2$) ($2s^2 2p^2$). Dessa forma, o orbital $1s^2$, que possui dois elétrons fortemente ligados ao núcleo do átomo, não participa das ligações químicas com outros átomos. No entanto, os orbitais $2s^2$ e $2p^2$ possuem quatro elétrons restantes, localizados na camada de valência do átomo, estando assim disponíveis para realizar ligações químicas com outros átomos (McEnaney, 1999; Paura, 2014), como ilustrado na Figura 2 (a).

Figura 2 – Diagrama de configuração eletrônica pela energia para o átomo de carbono em seu estado (a) fundamental, (b) excitado e (c) hibridizado (sp – vermelho, sp^2 – azul e sp^3 – verde).



Fonte: Adaptado de Armano; Agnello, 2019.

No estado excitado, um dos quatro elétrons disponíveis na camada de valência é promovido do orbital $2s$ para o último orbital livre $2p$, conforme mostrado na Figura 2 (b). Dessa forma, dois ou quatro elétrons podem se apresentar disponíveis para formar ligações. Contudo, ao considerar o estado hibridizado, ilustrado na Figura 2 (c), a previsão de que apenas dois ou quatro elétrons livres estão disponíveis para formar ligações não se confirma. Isso ocorre devido às constatações experimentais relacionadas tanto ao número de ligações quanto às orientações destas. Por essa razão, o comportamento observado no átomo de hidrogênio não

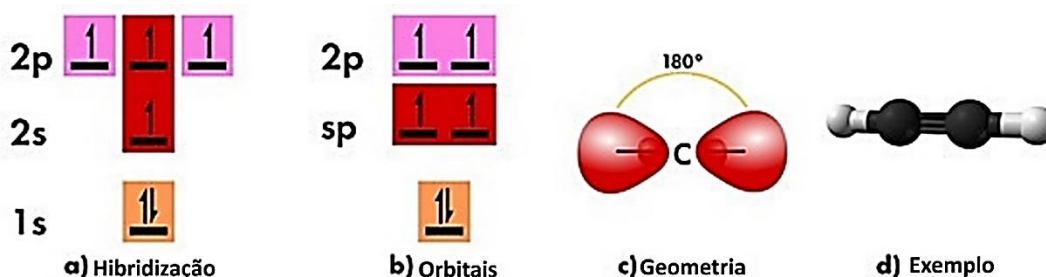
é válido para descrever o comportamento do átomo de carbono (Armano; Agnello, 2019; Contreras, 2004; McEnaney, 1999).

Portanto, a descrição que pode ser considerada para o átomo de carbono é a existência de combinações de orbitais para os elétrons de valência. Assim, esse comportamento pode ser definido como uma mistura de vários orbitais atômicos simples, que é possibilitada pela energia entre eles terem uma pequena diferença (Armano; Agnello, 2019; Contreras, 2004; McEnaney, 1999).

Desta forma, os quatros elétrons livres também podem realizar ligações covalentes com outros átomos de carbono, formando então estruturas alotrópicas do carbono. A formação das estruturas alotrópicas do carbono é diretamente dependente da hibridização do orbital do tipo s com um, dois ou três orbitais do tipo p. Portanto, o carbono pode apresentar três hibridizações diferentes a sp , sp^2 e sp^3 (Contreras, 2004; McEnaney, 1999).

A hibridização sp consiste no envolvimento do orbital $2s$ e um orbital de $2p$, como apresentado na Figura 3 (a). Contudo, os dois orbitais híbridos sp possuem energia intermediária como mostrado na Figura 3 (b), além, da geometria ser caracterizada por lóbulos assimétricos, devido a contribuição dos orbitais $2p$. Os lóbulos são alinhados em somente um eixo formando 180° entre eles, logo, caracterizando uma geometria linear apresentada na Figura 3(c). Os orbitais sp possuem a tendencia de formar uma ligação tripla junto com os dois orbitais restantes do tipo $2p$, quando formam ligações moleculares como no caso da molécula etino apresentada na Figura 3 (d). No caso particular do etino, a molécula é formada por dois átomos de carbono que compartilham o elétron de um orbital sp para formar uma ligação sigma (σ) e os elétrons restantes do orbital $2p$ para formar uma ligação pi (π) (Armano; Agnello, 2019; McEnaney, 1999).

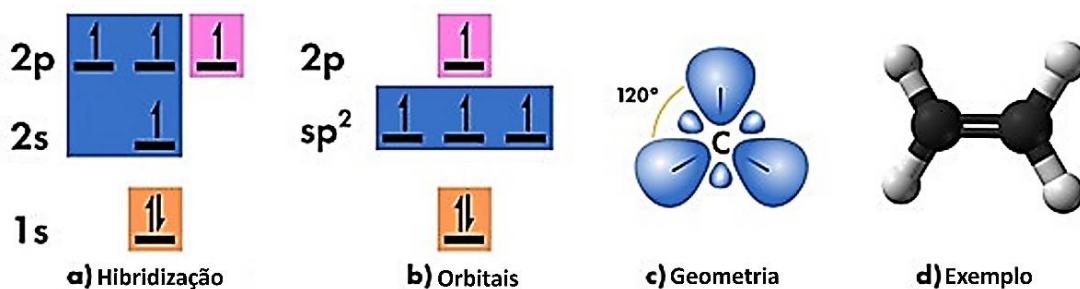
Figura 3 – Esquema de (a) hibridização sp , (b) configuração eletrônica resultante com orbitais híbridos, (c) geometria de orbitais sp e (d) exemplo de hibridização sp na molécula de etino.



Fonte: Adaptado de Armano; Agnello, 2019.

O envolvimento que ocorre na hibridização sp^2 é com o orbital 2s e dois orbitais 2p apresentado na Figura 4 (a). Como na hibridização sp , na hibridização sp^2 os três orbitais também são de energia intermediária como apresentado na Figura 4 (b). A geometria também é caracterizada por lóbulos assimétrico, devido a contribuição do orbital 2p, como na hibridização sp , mas para a hibridização sp^2 os lóbulos são distribuídos por três eixos diferentes, caracterizando uma geometria triangular plana com um ângulo de 120° entre as ligações, como pode ser observado na Figura 4 (c). O carbono com hibridização sp^2 ao realizar ligações moleculares favorece a formação de ligações dupla como orbital 2p restante, como apresentado pela molécula de eteno na Figura 4 (d), que é formada por dois átomos de carbono que compartilham um elétron do orbital sp^2 para realizar uma ligação σ e com o elétron restante do orbital 2p é realizada uma ligação π (Armano; Agnello, 2019; McEnaney, 1999).

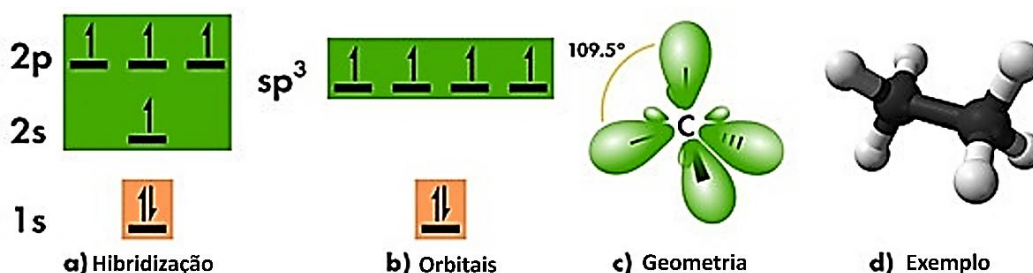
Figura 4 - Esquema de (a) hibridização sp^2 , (b) configuração eletrônica resultante com orbitais híbridos, (c) geometria de orbitais sp^2 e (d) exemplo de hibridização sp^2 na molécula de eteno.



Fonte: Adaptado de Armano; Agnello, 2019.

A hibridização sp^3 consiste na mistura do orbital 2s com todos os orbitais 2p, como mostrado na Figura 5 (a). Como nas outras hibridizações do carbono os três orbitais são de energia intermediária apresentado na Figura 5 (b). Também como nas outras hibridizações a geometria da hibridização sp^3 é caracterizada por lóbulos assimétricos, devido a contribuição do orbital 2p. No entanto, na geometria da hibridização sp^3 os lóbulos estão distribuídos por quatro eixos diferentes, logo, formando uma geometria tetraédrica, com uma angulação de $109,5^\circ$ entre as ligações, como apresentada na Figura 5 (c). O carbono ao realizar ligações moleculares do tipo hibridização sp^3 apresenta a tendência de formar ligação simples, como a molécula de etano que está representada na Figura 5 (d). A molécula de etano é formada por dois átomos de carbono que compartilham somente o elétron de um orbital sp^3 para realizar uma ligação σ (Armano; Agnello, 2019; McEnaney, 1999).

Figura 5 - Esquema de (a) hibridização sp^3 , (b) configuração eletrônica resultante com orbitais híbridos, (c) geometria de orbitais sp^3 e (d) exemplo de hibridização sp^3 na molécula de etano.



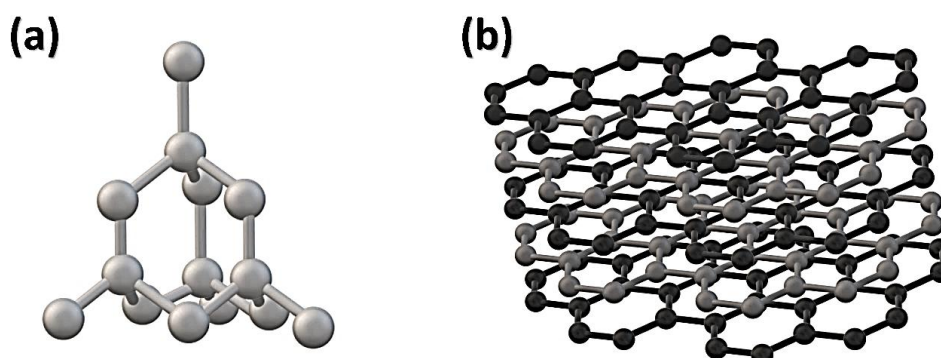
Fonte: Adaptado de Armano; Agnello, 2019.

4.1.1. Alótropos de carbono

Dentre as hibridizações possíveis realizadas pelo carbono, as hibridizações sp^2 e sp^3 são as mais importantes para a formação das diversas estruturas a base de carbono. O carbono possui dois alótropos macroscópicos que são bem conhecidos: o diamante e o grafite (Armano; Agnello, 2019).

As estruturas do diamante e do grafite são representadas na Figura 6. O diamante é um material formado por átomos de carbonos que apresentam hibridizações sp^3 , com geometria tetraédrica, como apresentada na Figura 6 (a). O grafite também é um material formado por átomos de carbonos, mas que apresentam hibridizações sp^2 , com geometria hexagonal bidimensional, que são empilhados uma rede sobre outra e são interligadas por interações fracas de Van der Waals, representado na Figura 6 (b). Dessa forma, o grafite pode ser considerado como várias camadas de grafeno de forma empilhadas (Armano; Agnello, 2019).

Figura 6 – Representação das estruturas (a) diamante e (b) grafite.



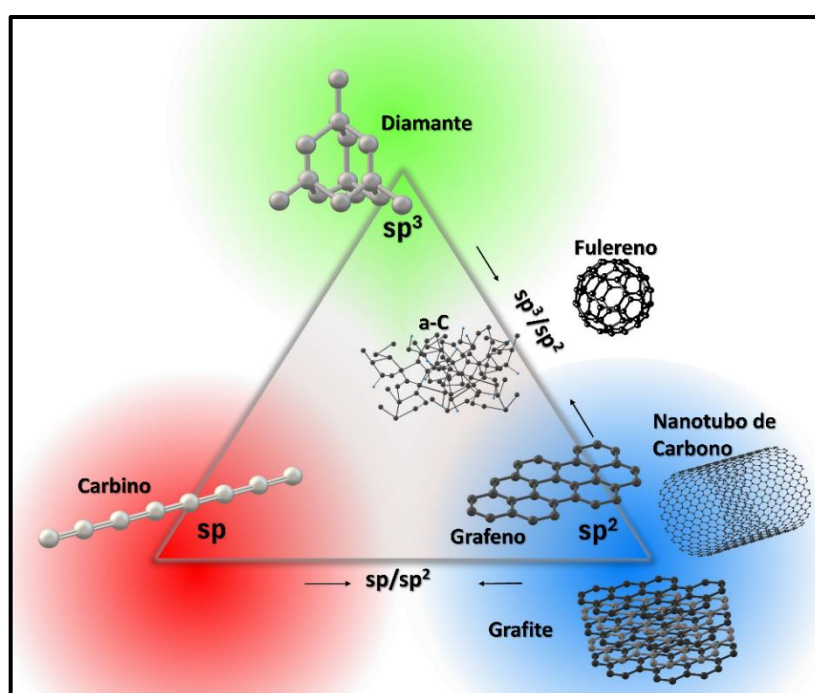
Fonte: Adaptado de Armano; Agnello, 2019.

Apesar do fato de que o diamante e o grafite possuem apenas carbono em suas estruturas, é notável apresentarem propriedades tão distintas entre eles. Essa diferença nas propriedades dos dois materiais a base de carbono é consequência do tipo de hibridização que cada um deles apresenta, dando origem a estruturas diferentes, logo resultando em propriedades diferentes. O grafite apresenta baixa dureza em comparação com a dureza elevado do diamante, explicada pelas interações fracas entre as camadas empilhadas, que permitem o cisalhamento das camadas, tornando um material dúctil, com baixo coeficiente de atrito (Lee, Jiat Xin *et al.*, 2019).

No entanto, esse empilhamento de camadas favorece a condução de elétrons de forma longitudinal ao longo da camada, dando origem a condutividade elétrica do grafite, enquanto o diamante se apresenta como um isolante, com um *band gap* de 5,5 eV. Consequentemente, o diamante apresenta transparência a luz visível, e ao mesmo tempo o grafite apresenta uma constância no espectro de absorção, fato que caracteriza a sua coloração preta (Armano; Agnello, 2019).

Além do carbono formar o grafite e o diamante que são alótropos de escala macroscópica, o carbono pode formar alótropos na nanoescala. Os nanomateriais a base de carbono possui uma grande família de estruturas, as principais estruturas são apresentadas no diagrama de fase ternário na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama de fase ternário $sp - sp^2 - sp^3$, que apresenta a formação dos alótropos de carbono.



Fonte: Adaptado de Heimann; Evsyukov; Koga, 1997.

O diagrama de fase ternário dos alótropos de carbono consiste em um triângulo, onde cada vértice corresponde a um único estado de hibridização, enquanto os lados e dentro do triângulo correspondem de dois a três estados de hibridização formando a estrutura (Sundqvist, 2021).

O carbono majoritariamente apresenta alótropos formados por hibridizações sp^2 , sp^2 e sp^3 ou apenas sp^3 , porém, também pode formar estrutura somente com ligação sp , como o carbino, apresentado no campo do vértice do lado esquerdo inferior do diagrama, apresentado na Figura 7. Essa estrutura é formada por átomos de carbono que realizam ligações triplas entre si, obtendo uma geometria linear unidimensional. Essa estrutura foi encontrada em um meteorito que caiu na terra, mas o carbino também foi investigado a obtenção em laboratório, pelas técnicas de sublimação de grafite, deposição física a vapor (PVD) e deposição química a vapor (CVD). O material obtido por essas técnicas apresenta coloração branca e características de um material cristalino, no entanto, até o momento o carbino não é bem definido na literatura e faltam evidências definitivas da sua existência, como também de suas propriedades (Yang, 2022).

No campo do vértice do lado direito inferior do diagrama, correspondem exclusivamente ao estado de hibridização sp^2 , cuja estrutura mais representativa é o grafeno, apresentado na Figura 7. Em 2004, Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram isolar, com sucesso, apenas uma camada de grafite, caracterizando o grafeno. Esse avanço experimental rendeu aos autores o Prêmio Nobel de Física em 2010, uma conquista significativa, pois comprovou, pela primeira vez, a existência dessa nanoestrutura, que já vinha sendo estudada de forma empírica desde 1947. Essa descoberta impulsionou um desenvolvimento significativo na área de nanotecnologia (Chakraborty, 2010).

O grafeno é uma estrutura de duas dimensões (2D), que é caracterizada por uma única folha de átomos de carbono ligados por ligações sp^2 , com uma geometria hexagonal formando uma rede semelhante a um favo de mel. Essa geometria característica da hibridização sp^2 e em escala nanométrica favorece propriedades elétricas, térmicas, mecânicas, entre outras, que despertam grande interesse do desenvolvimento desse nanomaterial (Worku; Ayele, 2023).

Observa-se no diagrama de fase ternário de alótropos de carbono que os lados e dentro do diagrama representam as nanoestruturas que possuem dois a três estados de hibridizações. Como a estrutura do fulereno, que foi uma das primeiras nanoestruturas relatadas na literatura, é o terceiro alótropo mais estável do carbono, que é caracterizado como um sistema esférico nanométrico de carbono com dimensão zero (0D). Essa estrutura é baseada em uma única camada de átomos de carbono distribuídos formando poliedros ordenados, mas podendo formar

pentágonos e hexágonos, similar a uma bola de futebol. Os fulerenos possuem ligações C-C com hibridizações sp^2 e sp^3 (Santos *et al.*, 2010).

Outro alótropo do carbono que ligações com hibridizações sp^2 e sp^3 é o carbono amorfo (a-C), como o nome já diz é uma estrutura não-cristalina, que possui uma variedade de tipos diferentes dentro dessa classe de carbono amorfo. Uma das mais conhecidas é o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), também denominado de carbono tipo diamante (*diamond-like carbon* (DLC)). As propriedades dessas nanoestruturas estão diretamente relacionadas com a proporção de ligações sp^2 e sp^3 , como também ocorre com a quantidade de hidrogênio presente na estrutura, assim, determinando o tipo de carbono amorfo relacionando com as propriedades de cada estrutura. Os filmes DLC apresentam propriedades como elevada dureza e resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito e inércia química (Robertson, 2002).

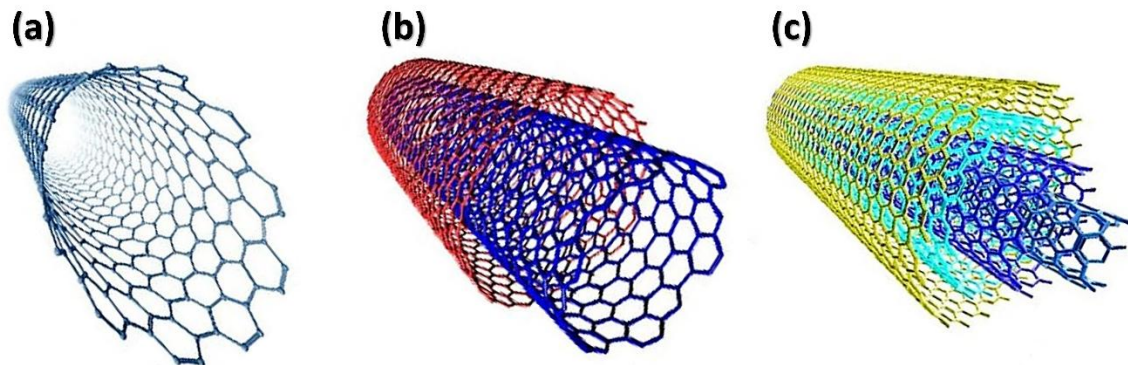
Dentre as estruturas apresentadas no diagrama de fase, os nanotubos destacam-se como um grupo essencial de nanomateriais à base de carbono, sendo uma das nanoestruturas principal para o desenvolvimento da nanotecnologia. Os nanotubos de carbono (CNTs) consistem em uma ou mais camadas concêntricas de grafeno, com diâmetros que variam de 0,4 nm a dezenas de nanômetros. Em 1991, os nanotubos foram descobertos por Iijima, que, por meio de observação experimental utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET), identificou um material com estrutura alongada e extremidades semelhantes a metade de um fulereno (Anzar *et al.*, 2020; Iijima, 1991).

4.1.2. Nanotubos de Carbono (CNTs)

Os nanotubos de carbono (CNTs) são, essencialmente, folhas de grafeno enroladas que formam cilindros, com diâmetros de aproximadamente 100 nm e comprimentos na escala de micrômetros. Os CNTs podem ser considerados uma estrutura derivada das fibras de carbono e do fulereno (Anzar *et al.*, 2020).

Os CNTs podem se apresentar em três formas diferentes, que são classificados considerando o número de folhas de grafeno enroladas nesses tubos. Os nanotubos de parede única (*Single-walled carbon nanotubes* – *SWCNTs*) consistem em uma folha de grafeno enrolada com diâmetro entre 0,4 e 2 nm, com apresentado na Figura 8 (a). Já os nanotubos de paredes dupla (*Double-walled carbon nanotubes* – *DWCNTs*) consistem em duas folhas de grafeno circundadas, apresentam morfologia e propriedades semelhantes ao dos SWCNTs, como pode ser observado na Figura 8 (b).

Figura 8 – Esquema das formas diferentes de CNTs (a) SWCNT, (b) DWCNT e (c) MWCNT.



Fonte: Adaptado de Rafique *et al.*, 2016.

Os nanotubos de paredes múltiplas (*Multi-walled carbon nanotubes – MWCNTs*) consistem em mais de duas folhas de grafeno, majoritariamente com muitas folhas, pela presença de muitas folhas de grafeno enroladas esses nanotubos apresentam diâmetros maiores em comparação com as outras formas de CNTs, o diâmetro pode ser aproximadamente entre 3 e 30 nm (Anzar *et al.*, 2020; Aqel *et al.*, 2012), como apresentada na Figura 8 (c). Os MWCNTs podem ser considerados como vários SWCNTs concêntricos com uma certa distância entre eles, cerca de 3,3 Å, além de diâmetros diferentes. Como o diâmetro e o comprimento se diferem dos SWCNTs, logo, as propriedades também serão diferenciadas (Aqel *et al.*, 2012).

Os CNTs podem ser relatados como estruturas quase unidimensionais (1D) devido à alta relação comprimento/diâmetro. A estrutura dos CNTs consiste em ligações sp^2 em uma rede contínua, com cada átomo de carbono ligado com os três átomos de carbono vizinhos, como no grafeno. As propriedades dos CNTs são diretamente relacionadas com como a estrutura é orientada ao se enrolar (Aqel *et al.*, 2012).

Dessa forma, a orientação da estrutura pode ser definida por um vetor, que é denominado como vetor quiral, definindo como a folha de grafeno é enrolada formando o nanotubo. Esse vetor é definido pelos índices n e m , e na folha de grafeno são determinados dois átomos, um deles é usado como ponto de origem. Isso resulta em um vetor quiral (C), que parte do primeiro átomo em direção do segundo átomo, indicando a direção que ocorrerá o enrolamento da folha, que é definida pela eq. (1) (Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus; Saito, 1995):

$$C = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

onde, o C é o vetor quiral, o n e m são os índices e o a_1 e a_2 são os vetores relacionados com a célula unitária da rede bidimensional que é formada pela folha de grafeno. A direção determinada pelo vetor C , que é a direção do eixo do CNT é perpendicular a este vetor (Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus; Saito, 1995).

Outro parâmetro que pode ser estimado é a circunferência do CNT, sendo igual ao comprimento do vetor quiral (C), que é possível ser estimado pela eq. (2).

$$c = |C| = a \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (2)$$

onde, c é a circunferência do CNT, o valor de a é o comprimento do vetor da célula unitária a_1 e a_2 , que está diretamente relacionando com o comprimento da ligação carbono-carbono (a_{c-c}), que é dado pela eq. (3).

$$a = |a_1| = |a_2| = a_{c-c} \sqrt{3} \quad (3)$$

A ligação carbono-carbono na estrutura do grafite é igual a 0,1421 nm, esse valor é frequentemente utilizado para os CNTs (Wildöer *et al.*, 1998). No entanto, considerando a curvatura do nanotubo, o valor deve ser relativamente maior, com uma ligação carbon-carbono igual a 0,144 nm, assim obtendo uma melhor aproximação da estrutural real dos nanotubos de carbono (Jorio *et al.*, 2001; Murakami *et al.*, 2003; Saito; Dresselhaus, 2000).

Dessa forma, com o conhecimento da circunferência do CNT é possível estimar o diâmetro desse CNT, pela eq. (4).

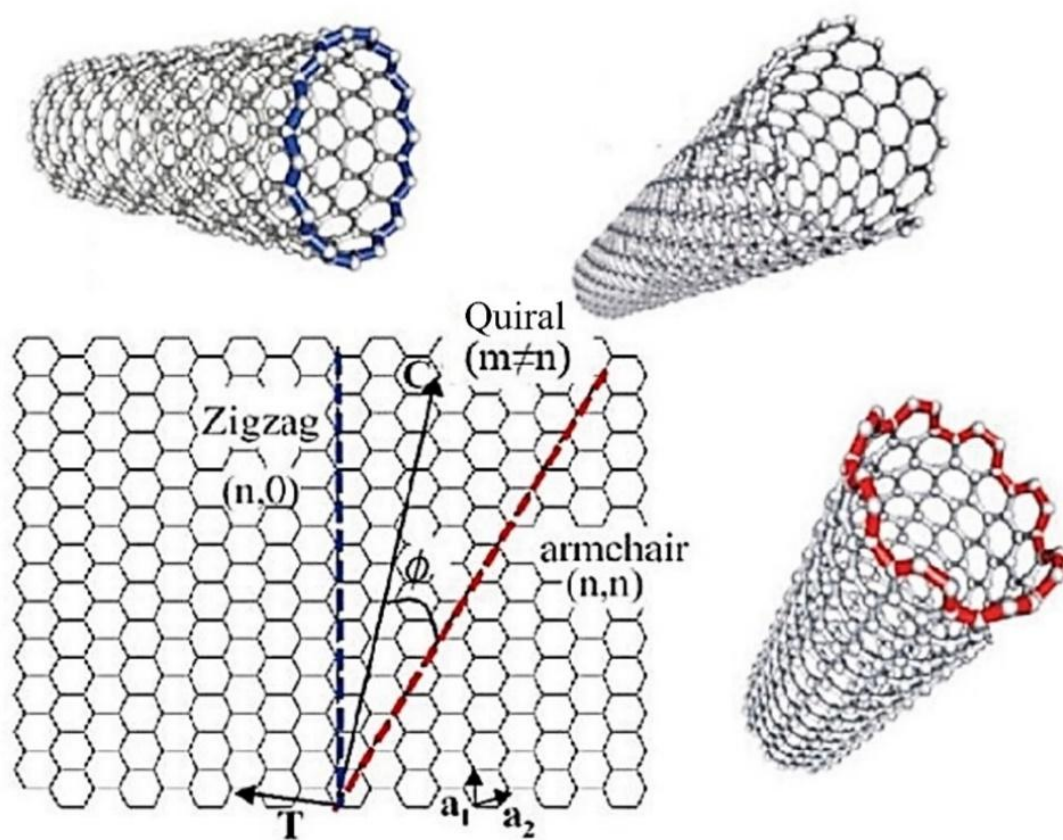
$$d = \frac{c}{\pi} \quad (4)$$

Contudo, os CNTs podem ser descritos pelos índices (n,m) , que pode ser diretamente relacionado com o vetor quiral. Portanto, os CNTs apresentam três tipos de orientação da estrutura enrolada, levando em consideração os índices já descritos. As estruturas armchair e zig-zag apresentam alto grau de simetria, referindo-se à orientação dos hexágonos da folha de grafeno que é enrolada. Porém, a estrutura quiral em prática é mais comumente obtida (Aqel *et al.*, 2012).

Assim temos:

- Se $m=0$, os tubos se apresentam em zig-zag com ângulo (θ) de 30° ;
- Se $n=m$, os tubos se apresentam em armchair (poltrona ou cadeira) com ângulo (θ) de 0° ;
- Se $n \neq m$, os tubos se apresentam em quiral com ângulo (θ) de $0^\circ < \theta < 30^\circ$, como apresentado na Figura 9.

Figura 9- Estruturas de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) em função de sua quiralidade (zig-zag, poltrona e quiral).



Fonte: Adaptado de Tîlmaciu; Morris, 2015.

A quiralidade dos CNTs afeta diretamente as propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas. Os CNTs podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, relacionado com os índices (n,m) . Dessa forma, os CNTs com índices $(10,10)$ apresentam propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas semelhantes às de um metal. Já os CNTs com índices $(10,0)$ apresentam comportamento de um semicondutor em relação as propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas (Aqel *et al.*, 2012; Tîlmaciu; Morris, 2015).

As propriedades superficiais dos CNTs fornecem informações das características e outras propriedades da estrutura. Peigney *et al.* (2001) relataram a aplicação de cálculos

geométricos para determina a área superficial específica teórica dos CNTs. Para os SWCNTs o valor obtido é igual a $1315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, já para os MWCNTs a área superficial específica teórica teve uma redução, o valor foi igual a $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Essa redução mostra que a número de paredes dos nanotubos influenciam diretamente na área superficial específica dos CNTs, com o aumento das camadas aumenta a área, mas o peso também aumenta, logo, proporcionando essa redução na área superficial específica teórica dos CNTs (Peigney *et al.*, 2001).

Além dessas propriedades, os CNTs apresentam elevada resistência mecânica, sendo mais resistente que o aço e o Kevlar. Essa resistência elevada se deve a estrutura de grafeno ser formada por hibridizações sp^2 , que são mais fortes que as hibridizações sp^3 , como também favorece o módulo de Young. Para os SWCNTs o valor estimado é de 1000 GPa até 1800 GPa, já o aço tem o seu valor estimado de 210 GPa, que em comparação ao CNT se apresenta 20 vezes mais resistente que o aço. Esses valores elevados de propriedades mecânicas despertam o interesse dos CNTs para aplicações, como ponteiros de sondas de microscopia (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

Os CNTs também apresentam propriedades elétricas elevadas comparadas aos metais que são bons condutores, e ele apresenta uma densidade de fluxo de corrente elétrica de $4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$ superior a apresentada pelo cobre (Dai *et al.*, 2006). Essa elevada condutividade elétrica apresenta pelos CNTs favorece a condutividade térmica deles, cuja propriedade é chamada de condução balística, que é definida pela supercondutividade em temperaturas inferiores a 20 K (aproximadamente -253° C), fenômeno que se deve as fortes ligações carbono-carbono da rede estrutural do grafeno. Essa característica proporciona uma elevada rigidez que não permitem as deformações axiais. O resultado é a capacidade dos CNTs de transmitir até $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em temperatura ambiente superior ao transmitido pelo cobre, que é de $385 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Pop *et al.*, 2006).

As propriedades ópticas dos CNTs são diretamente relacionadas com a sua estrutura ser considerada unidimensional (1D), como também é dependente dos índices (n, m). Os CNTs apresentam uma absorção óptica sobreposta as janelas de 1550 nm, propriedades que são importante para a aplicações tecnológicas, como as usada em fibras ópticas (Kataura *et al.*, 1999).

As propriedades químicas dos CNTs são adquiridas e aprimoradas no momento da síntese do nanotubos. A reatividade química dos CNTs influenciadas pelas características das estruturas, como o diâmetro do nanotubos, assim, pode relacionar que quanto maior o diâmetro do nanotubo, menor a reatividade química. Dessa forma, é possível controlar parâmetros como

a dissolubilidade e reatividade dos CNTs com o controle da estrutura deles (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

A desvantagem dos CNTs tem sido a dispersão em meio aquosos, devido a essas propriedades químicas apresentadas por eles. Isso limita a aplicação desses CNTs na área biológicas e biomédicas. Para sanar essa limitação, o processo de funcionalização usado como solução, devido a incorporação de diferentes moléculas, por absorção, interação eletrostática ou ligações covalentes, aumenta a propriedade hidrofílica dos CNTs (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

4.2 CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

4.2.1. Técnicas de síntese

Os nanotubos de carbono foram sintetizados pela primeira vez por Iijima em 1991, utilizando a técnica de evaporação por descarga de arco, técnica semelhante ao utilizada para obtenção de fulerenos. Essa técnica apresenta uma taxa de rendimento de superior que 75%, e alta temperatura de crescimento, acima de 1700° C, porém os nanotubos obtidos apresentam menos defeitos ao ser comparados com nanotubos obtidos por outras técnicas. A técnica de evaporação por descarga de arco consiste em uma câmara com um cátodo de grafite, com o aquecimento do sistema moléculas de carbono são evaporadas, e se depositam no ânodo, onde se encontra o catalisador metálico (cobalto, níquel e ferro) (Ebbesen; Ajayan, 1992; Iijima, 1991).

A descoberta dos CNTs impulsionou as pesquisas de técnicas para a obtenção dessas nanoestruturas. Em 1996, Thess *et al.* (1996) utilizou a técnica de ablação a laser para o crescimento de nanotubos com um rendimento de 70%, e uma quantidade limitada de metais catalisadores. O laser com os gases de hélio ou de argônio tem como objetivo a evaporação do grafite a 1200 °C dentro da câmara de quartzo, com pressão constante. Os parâmetros que regem a técnica, como a potência, composição química e estrutural do alvo, fluxo, pressão, gás e temperatura, influenciam diretamente nas propriedades dos CNTs produzidos, como o diâmetro dos tubos (Thess *et al.*, 1996).

O ano de 1996 também foi marcado pela descoberta da técnica de deposição química a vapor (*Chemical vapor deposition – CVD*) para a síntese de nanotubos de carbono. Essa técnica despertou interesse devido suprir limitações apresentadas pelas outras técnicas, como a alta temperatura, baixa produção e a necessidade de muitas etapas de filtração para a purificação dos nanotubos. A técnica de CVD consiste em aquecer o substrato até 1000 °C, com a adição

gradual de hidrocarboneto, podendo ser metano, acetileno ou etileno, e são adicionados os gases de argônio e hidrogênio, que são os gases transportadores. Essa técnica apresenta rendimento de 90% com alta pureza, devido a dissociação as moléculas de carbono, que se deposita na borda do substrato, onde os nanotubos iniciam o crescimento (Choudhary; Hwang; Choi, 2014).

Alguns trabalhos relatam uma modificação na técnica de CVD, que é denominada crescimento em fase de vapor. Dessa forma, nessa técnica modificada o catalisador é o ferroceno, que passa por dois fornos com diferença de temperaturas. Ao longo do processo, pequenas partículas catalisadoras são formadas no primeiro forno, e ao passarem para o segundo forno as moléculas de carbono são aceleradas ao encontro das partículas catalisadoras pelo mecanismo de difusão ocorrendo a conversão em CNTs sem a presença de substrato (Lee *et al.*, 2002).

Outra técnica capaz de produzir CNTs é a técnica de síntese por chama, que literalmente é utilizando uma chama, como energia fornecida para as espécies químicas. Essa chama tem como combustível gases de hidrocarbonetos com um oxidante, obtendo uma mistura gasosa de dióxido de carbono (CO_2), vapor de água, monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e hidrocarbonetos insaturados e saturados. Apesar de esse método ser comparado com os outros, este é um processo autotérmico, em que fornece temperatura para atingir a condição necessária para síntese. O catalisador vaporizado pode ser injetado diretamente na chama, que também é utilizando comercialmente para obter outras estruturas de carbono, como negro de fumo. O mecanismo de crescimento dos CNTs nessa técnica é semelhante ao apresentado pela técnica de CVD convencional (Gore; Sane, 2011).

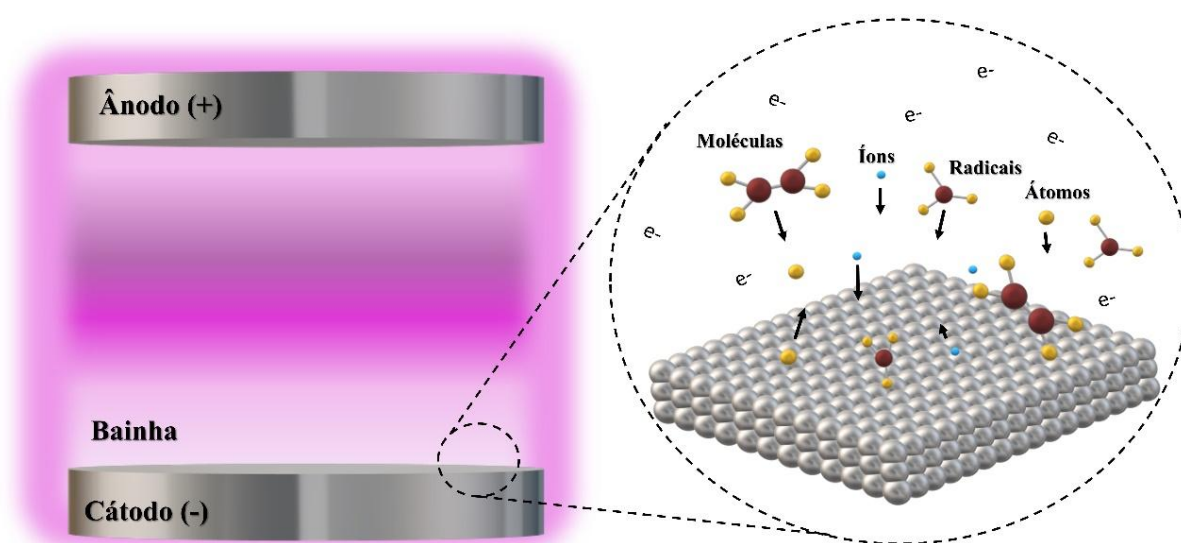
As técnicas de síntese dos CNTs geralmente utilizam temperaturas elevadas para o crescimento dessas nanoestruturas de carbono. No entanto, a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (*Plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD*), que é uma variação da técnica de CVD, possui a vantagem de produção de CNTs em temperaturas inferiores as técnicas convencionais. A técnica PECVD tem como destaque a redução da temperatura de crescimento e um alto controle dos parâmetros no crescimento dos CNTs. Nessa técnica, a dissociação do gás precursor (hidrocarboneto) é obtida pela energia gerada pelo plasma (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

4.2.2. Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma – PECVD

O plasma de baixa pressão é uma técnica bem difundida, utilizando reações de baixa temperaturas e extremamente versátil para a obtenção de materiais, abrangendo deposições de

filmes finos, ataque químico, funcionalização e ativação de superfícies, limpeza, endurecimento de superfícies, oxidação e outros tratamentos. Esse processo a baixa temperatura são possibilitados devido a ionização parcial de um gás pelos elétrons primários, que são acelerados pelo campo elétrico aplicado, resultando em colisões inelásticas, que levam a formação de radicais livres, espécies neutras, íons e elétrons livres, logo, ocorrendo reações de dissociação de espécies (Ostrikov, 2008), como apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Plasma típico e seus principais constituintes que contribuem para as interações da superfície do plasma e especificamente para o crescimento dos CNTs.



Fonte: Adaptado de Neyts, 2012.

O bombardeamento dos íons no cátodo propicia o aquecimento do substrato, e os elétrons favorecem as reações químicas na fase plasma, que envolvem radicais altamente reativos como também frações do gás precursor não dissociado, que podem se depositar no substrato localizado no cátodo (Neyts, 2012).

O campo eletromagnético do plasma também é um dos fenômenos que podem afetar o processo de deposição. Esse campo eletromagnético gerado pelo plasma pode promover o alinhamento de nanotubos, quando empregamos a técnica de plasma para o crescimento de CNTs. Em comparação, a técnica CVD convencional necessita de temperaturas de crescimento de aproximadamente 1000 °C ou até mesmo superior, para obter energia suficiente para que as reações químicas ocorram. Como é possível verificar, na técnica PECVD a principal vantagem

é o plasma fornecer a energia suficiente para que ocorram as reações químicas, mas sem requerer altas temperaturas de crescimento (Neyts, 2012; Ostrikov, 2008).

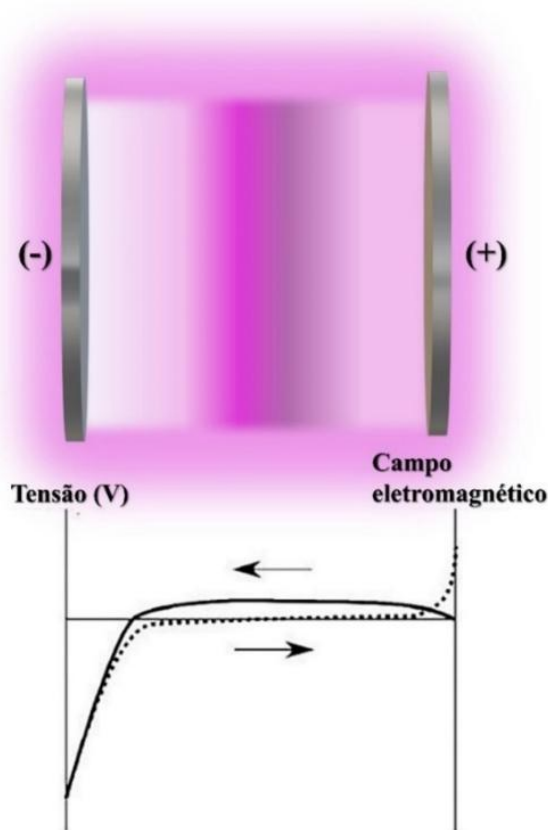
Com a técnica PECVD a temperatura do substrato pode ser controlada pelos parâmetros de tratamentos. Porém, a temperatura real do substrato pode ser diferente da temperatura controlada pelos parâmetros, devido aos efeitos do aquecimento do plasma. Os parâmetros como pressão e tensão aplicada podem controlar o aumento da temperatura. Por isso, quando aplicadas tensões elevadas ocorre um aumento do bombardeamento iônico na região entre a bainha e o substrato, que pode acarretar degradação do material depositado (Neyts, 2012).

A técnica PECVD tem sido considerada para a produção de CNTs, sendo como uma alternativa ou complementar a técnica de CVD térmico convencional (Meyyappan, 2009). Esse interesse é devido ao plasma fornece elétrons de alta energia ao sistema permitindo que os hidrocarbonetos precursores se dissociem na fase plasma em baixa temperatura (Meyyappan, 2011).

Chen *et al.* (1998) relatou uns dos primeiros estudos que indicam a aplicação de plasmas de baixa temperatura para a produção de CNTs (Chen *et al.*, 1998). A partir desse momento, vários estudos foram relatados com a utilização de diferentes formas de plasma, como utilizando fontes de radiofrequência (RF) (Delzeit *et al.*, 2002), corrente contínua (DC) (Cojocar *et al.*, 2006; Ramos *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2009) e micro-ondas (Tsai *et al.*, 1999) para o crescimento de CNTs.

Ao considerar a técnica de PECVD para o crescimento de CNTs, observa-se que grande parte dos estudos explora o uso de fonte de corrente contínua (DC), sendo esta uma das mais utilizadas no processo de crescimento de CNTs a plasma (Neyts, 2012). Na Figura 11, é apresentado um esquema da geração de plasma por uma fonte DC. A operação dessa fonte baseia-se na aplicação de uma tensão entre dois eletrodos, que geralmente estão dispostos em paralelo, gerando um diferencial de potencial que provoca a quebra do gás presente na câmara. Íons e elétrons são acelerados em direção ao cátodo, gerando novos elétrons e, consequentemente, mantendo o plasma ativo (Neyts, 2012; Ostrikov, 2008).

Figura 11- Plasma gerado por uma fonte DC e sua distribuição de potencial e campo elétrico.



Fonte: Adaptado de Neyts, 2012.

Na Figura 11, observa-se que o plasma apresenta uma região localizada próxima ao eletrodo negativo (cátodo), conhecida como bainha. Nessa região, ocorre uma queda abrupta de potencial em uma curta distância.

O tipo de fonte de geração do plasma é uma das formas de classificar os reatores de PECVD. Uma das fontes mais comuns no crescimento a plasma dos CNTs é a fonte de corrente contínua (DC) (Meyyappan, 2009). De forma geral, o reator de plasma-DC consiste dois eletrodos em paralelo alocados dentro de uma câmara de vácuo. Na maioria dos reatores um dos eletrodos é conectado a fonte de alimentação DC e o outro é aterrado. A bomba mecânica é usada para manter a atmosfera da câmara em vácuo, e o reator também possui um sistema de inserção dos gases para o crescimento (Meyyappan, 2009, 2011).

O aquecimento pode ser obtido por meio do plasma ou por fontes externas de aquecimento. Também pode ser implementado um sistema de resfriamento sob o substrato, permitindo um maior controle da temperatura durante o processo (Meyyappan, 2009, 2011). O reator de plasma-DC pode ser combinado com uma fonte pulsada, com taxas entre 1 e 100 kHz.

O pulso favorece um aquecimento do substrato de resposta mais rápida, com uma taxa de aquecimento de 300 °C/min. Essa taxa de aquecimento permite que a nanopartículas de catalisador se formem mais rapidamente, sem fornecer tempo para que as nanopartículas cresçam formando aglomerados. Essa resposta de aquecimento mais rápida, também favorece a transição rápida de temperatura necessária para formação do catalisador para a temperatura necessária para o crescimento dos nanotubos (Meyyappan, 2009).

O processo para o crescimento de nanotubos de carbono pela técnica PECVD é extremamente complexo, envolvendo muitos fenômenos, como a química do plasma, reações neutras e iônicas, química da superfície, crescimento catalisado, agregação/segregação/migração de partículas catalisadoras, aquecimento do plasma, efeito do campo elétrico, bombardeio de íons, transferência de massa e de calor, fluxo de reações químicas e dentre outros fenômenos. Desta forma, os parâmetros influem nas características do crescimento, incluindo o tipo do precursor, os diluentes como H₂, Ar e N₂, taxa de fluxo, a fonte de energia do plasma, potência do plasma, pressão, temperatura do substrato, natureza do catalisador e como ele é aplicado e a tipo do pré-tratamento do catalisador (Meyyappan, 2009).

Apesar de ser uma técnica complexa e dependente de diversos parâmetros, a PECVD é extremamente interessante e desperta grande interesse em estudos devido às suas vantagens, como a baixa temperatura de processo e a alta energia envolvida. A aplicação da técnica PECVD é bastante ampla, abrangendo desde a indústria de semicondutores até o campo da nanotecnologia (Meyyappan, 2011).

4.2.3. Mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono por PECVD

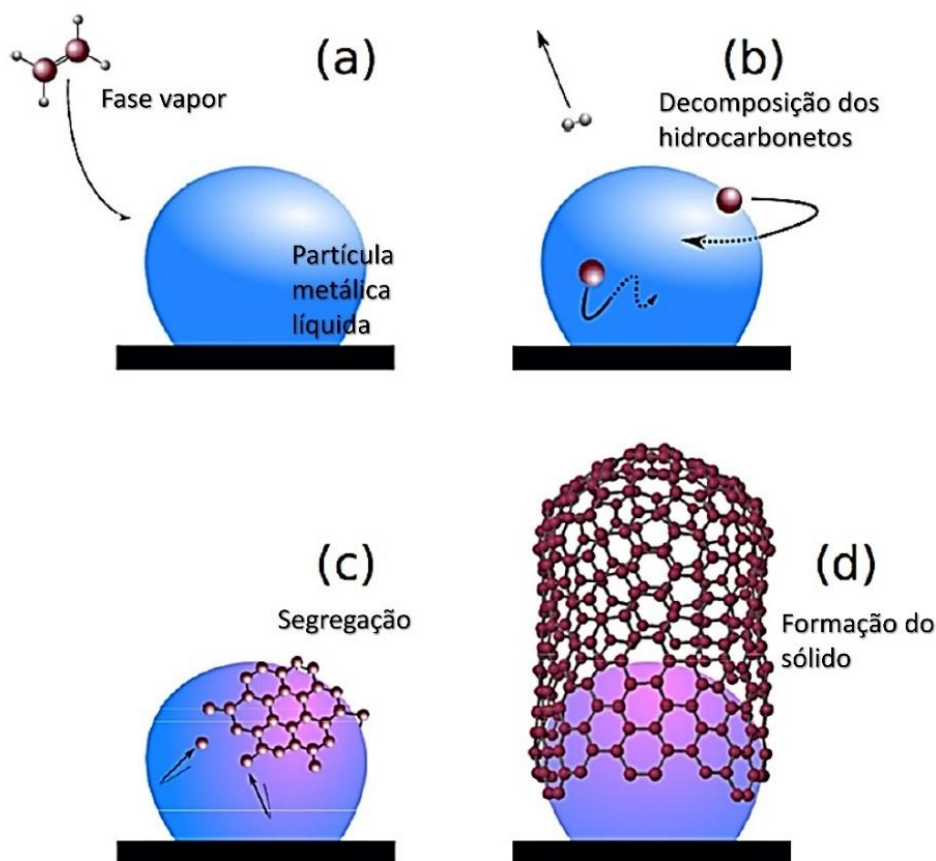
Como a técnica PECVD envolve muitos fenômenos é importante o entendimento do mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono. Um dos primeiros mecanismos propostos para o crescimento de nanotubos de carbono é o mecanismo de Scooter, que foi concebido para o crescimento de CNTs a arco e por ablação a laser (Thess *et al.*, 1996). Com desenvolvimento dos estudos da técnica PECVD outros mecanismos foram propostos, mas um mecanismo amplamente aceito é o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS), que foi proposto a partir do crescimento de silício (Charlier; Amara, 2007).

O mecanismo VLS foi adaptado para o crescimento tubular de carbono por Baker *et al.* (1972), e a adaptação consiste em moléculas de hidrocarbonetos na fase vapor serem adsorvidas em nanopartículas de metal líquido. Essa nanopartícula se decompõe a molécula de

hidrocarboneto de forma catalítica, resultando em átomos de carbono únicos, que são adsorvidos na partícula metálica que está na fase líquida (Baker *et al.*, 1972).

A partícula metálica supersatura de carbono, e então uma rede sólida de carbono se forma por segregação da superfície da partícula metálica, subsequentemente ocorre a formação dos CNTs na fase sólida, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Mecanismo VLS do crescimento dos CNTs (a) adsorção de espécies de hidrocarbonetos em fase vapor na partícula; (b) decomposição catalítica em átomos de carbono e dissolução no volume líquido; (c) segregação superficial do carbono com formação de um precipitado sólido; (d) formação de uma estrutura cristalina sólida.



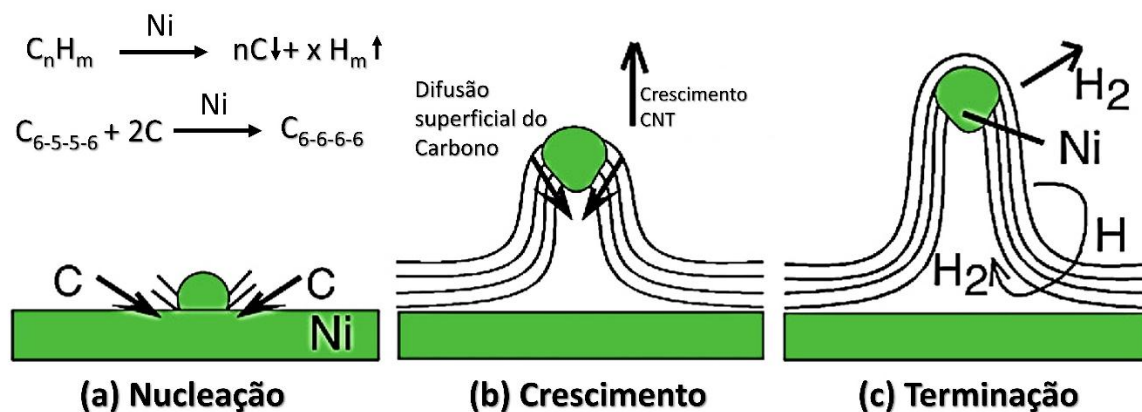
Fonte: Adaptado de Neyts, 2012.

No entanto, a técnica PECVD não atinge temperaturas tão elevadas quanto a técnica de CVD. Dessa forma, no crescimento de CNTs por PECVD, as partículas de catalisador permanecem na fase sólida durante o processo, ao contrário do que ocorre no CVD, onde as partículas estão na fase líquida (Neyts, 2012).

Por esse motivo, um outro mecanismo foi proposto por Hofmann *et al.* (2005) que considera o transporte de carbono ocorrendo por difusão superficial sobre a partícula metálica sólida, diferentemente da partícula líquida que o transporte é por difusão em massa. O fenômeno de difusão em massa em um catalisador de níquel que ocorre no crescimento de CVD, apresenta uma energia de ativação típica de 1,2 eV, já para a técnica PECVD apresentou uma energia de ativação de 0,23 eV, essa diferença nos valores de energia de ativação pode ser explicada pela diferença entre os processos de difusão das técnicas (Hofmann *et al.*, 2005).

Dessa forma, o crescimento dos CNTs por PECVD consiste no efeito catalítico do substrato metálico, que decompõe o hidrocarboneto precursor em carbono e hidrogênio, com a reação intensificada por plasma, como mostrado na Figura 13 (a). O carbono dissociado forma ligações com outros carbonos, que são principais para a nucleação de carbono na partícula superficial do substrato. Essa nucleação pode ser prejudicada pela presença da camada de oxido natural do substrato metálico, por isso o bombardeamento iônico do pré-tratamento do substrato se faz tão importante para a remoção dessa camada (Wunderlich, 2007).

Figura 13 – Representação do mecanismo de crescimento dos CNTs por PECVD.



Fonte: Adaptado de Wunderlich, 2007.

Na grande maioria dos casos os CNTs são elevados por uma partícula metálica liberada por plasma, assim, a difusão do carbono na superfície do metal favorece a separação da nanopartícula com o metal (Wunderlich, 2007), representação apresentada na Figura 13 (b).

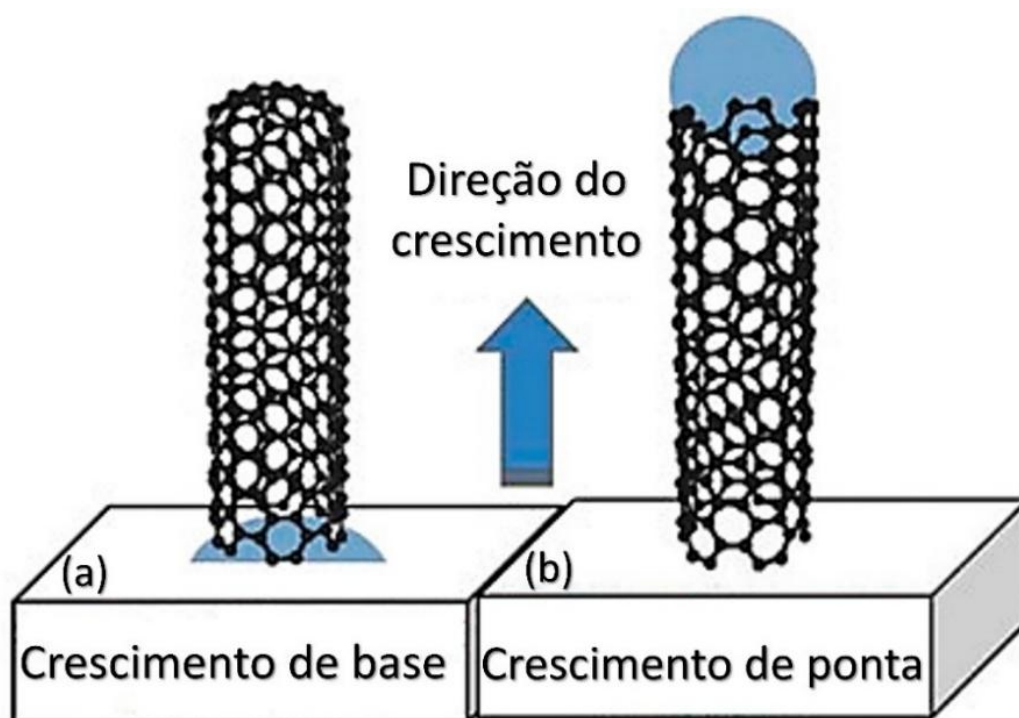
Com base na relação entre temperatura e taxa de crescimento durante o plasma, a energia de ativação para o crescimento dos CNTs é de 0,23 eV. Esse valor se correlaciona bem com a energia de difusão superficial do carbono no níquel, estimada em 0,30 eV, sendo

consideravelmente inferior aos valores observados na técnica CVD convencional (Wunderlich, 2007).

A partícula metálica que eleva o CNT atua como uma "tampa" e é saturada por ligações pendentes na borda do nanotubo. Os átomos de carbono difundem-se ao longo do tubo, formando as paredes dentro do embrião do CNT (Wunderlich, 2007), como na representação da Figura 13 (c).

Quando a difusão superficial do carbono no substrato de níquel ocorre de forma mais rápida do que na partícula metálica (tampa), a partícula permanece na superfície do substrato devido à forte interação entre ambos. Nesse caso, a decomposição dos hidrocarbonetos e a difusão do carbono seguem um mecanismo semelhante ao já descrito. No entanto, a nucleação dos CNTs não é suficiente para elevar a partícula metálica em direção à ponta. O crescimento, então, emerge a partir do topo da partícula metálica, que permanece fortemente ligada ao substrato. Esse mecanismo é conhecido como crescimento de base, conforme representado na Figura 14 (a). Por outro lado, quando a interação entre a partícula metálica e o substrato é fraca, a nucleação dos CNTs é capaz de elevar a partícula metálica em direção à ponta do nanotubo. Esse mecanismo é denominado crescimento de ponta, como ilustrado na Figura 14 (b).

Figura 14 - Mecanismos de crescimento para CNTs (a) modelo de crescimento de base e (b) modelo de crescimento de ponta.



Fonte: Adaptado de He *et al.*, 2018.

4.2.4. Catalisadores

O crescimento dos nanotubos de carbono por PECVD só é possível pela presença de catalisadores, que normalmente são metais de transição. No entanto, em alguns casos particulares de dependendo dos parâmetros do plasma e da superfície, os metais de transição podem ser substituídos por carbono amorfo ou diamante. Para que o crescimento dos CNTs ocorra de forma eficaz, o catalisador no substrato deve apresentar a forma de partículas (em forma de esferoides) em vez de filmes lisos e contínuos (Meyyappan *et al.*, 2003). Efetivamente, muitos estudos correlacionam o tamanho das partículas catalíticas com o diâmetro dos nanotubos (Cantoro *et al.*, 2012; Choi *et al.*, 2000; Ho *et al.*, 2001; Meyyappan *et al.*, 2003; Wei *et al.*, 2001).

Os catalisadores comumente utilizados atualmente incluem metais como níquel (Ni), ferro (Fe), cobalto (Co) e molibdênio (Mo). Esses metais podem ser depositados utilizando algumas técnicas físicas. Além disso, substratos com a composição desses metais catalisadores também podem ser utilizados, mas é necessário submetê-los a um processo de preparação que envolve aquecimento em forno por horas. Esse aquecimento ativa a superfície e remove contaminantes inorgânicos, deixando o substrato/catalisador preparado para o crescimento dos CNTs (Meyyappan *et al.*, 2003).

As técnicas mais aplicadas para a preparação de catalisadores são aquelas baseadas em soluções contendo esses metais, que envolvem etapas como dissolução, agitação, precipitação, refluxo, separação, resfriamento, formação de gel, redução, secagem, recozimento, calcinação, entre outras. Essas etapas são, em geral, complexas e demoradas. Em alguns casos, procedimentos de recozimento podem levar até 12 horas. Outra desvantagem é a dificuldade em confinar o catalisador em pequenos padrões. Técnicas como evaporação térmica e pulverização catódica por magnetron também são utilizadas para deposição. No entanto, nessas técnicas, o tamanho do grão nos filmes depositados nem sempre é garantido, o que exige etapas adicionais de preparação para alcançar o tamanho desejado do grão. Uma alternativa promissora é a utilização da técnica PECVD, na qual o plasma de um gás inerte ou de hidrogênio gera partículas devido ao bombardeamento iônico (Okai *et al.*, 2005).

Particularmente para os CNTs obtidos por PECVD, as partículas do catalisador suprem cinco finalidades: adsorção e decomposição catalítica de gases de hidrocarbonetos, transporte de massa do carbono por difusão superficial, nucleação do nanotubo, fornecer um molde estruturado para o crescimento unidimensional e auxiliar na correção de defeitos na rede de carbono. O plasma pode afetar o estado das partículas de catalisador antes do crescimento, por

isso, a exposição dessas partículas ao plasma pode evitar a aglomeração das partículas, e também auxilia na reestruturação das partículas durante o processo de crescimento dos CNTs (Cantoro *et al.*, 2012; Neyts, 2012).

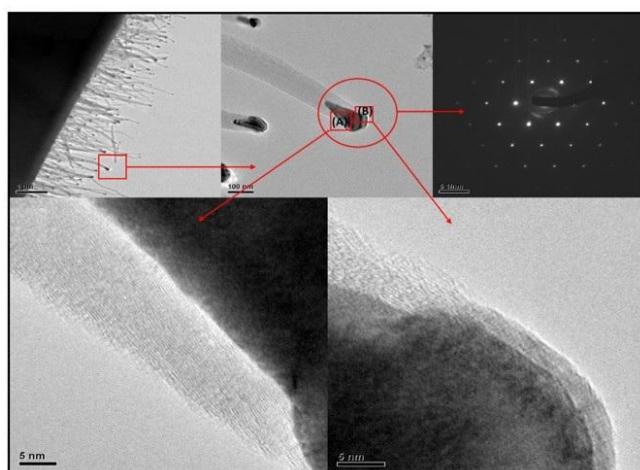
4.2.5. Nanotubos de carbono obtidos por PECVD

O potencial de operação em baixa temperatura da técnica PECVD levou ao interesse de alguns grupos de pesquisa utilizarem essa técnica para o crescimento de nanotubos de carbono. Os estudos relatam que os gases precursores mais utilizados são acetileno (C_2H_2) e o metano (CH_4), e como catalisadores o níquel, ferro e cobalto, preparados por inúmeras abordagens físicas e químicas para a deposição.

Dessa forma, Lui *et al.* (2019) relatou a obtenção de nanotubos de carbono utilizando o substrato de silício com diferentes catalisadores. No silício foram depositados um filme de nitreto de titânio TiN e na sequência um filme de níquel com partículas < 100 nm. O outro catalisador foi o silício com a deposição de um filme de a-C (carbono amorfo) e na sequência um filme de níquel. Essas deposições foram realizadas com um processo de eletrodeposição. O crescimento dos CNTs foi pelo processo de PECVD utilizando uma fonte de ressonância ciclotron eletrônica (ERC) composta por um micro-ondas de 2,45 GHz a 150 W.

Os CNTs obtidos por Lui *et al.* (2019) foram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) com o tipo de crescimento de ponta (Liu; He; Luo, 2019), como pode ser verificado na Figura 15.

Figura 15 – Micrografia dos MWCNT/TiN por MET, mostrando o mecanismo de crescimento tipo de crescimento de ponta.

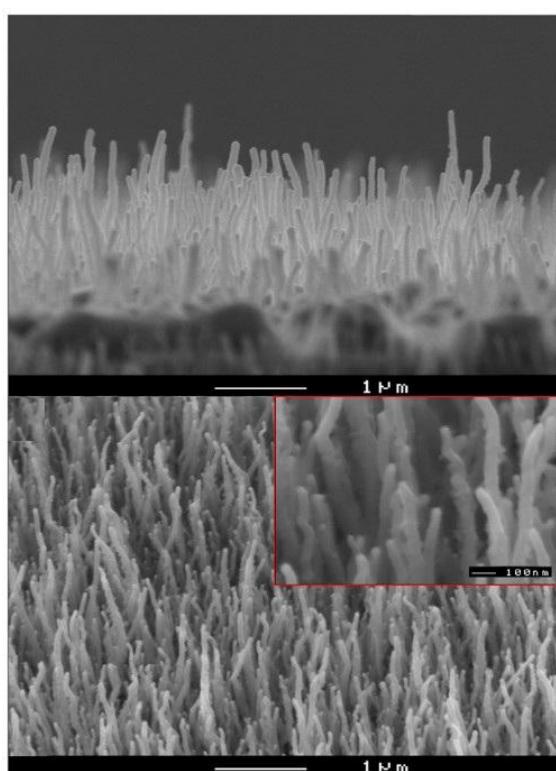


Fonte: Adaptado de Liu; He; Luo, 2019.

Verificou-se também que o crescimento realizado em filme de carbono amorfo com as partículas de níquel apresentaram uma taxa de crescimento 2 vezes mais rápida que o crescimento em filme de TiN com as partículas de níquel (Liu; He; Luo, 2019).

Tailleur *et al.* (2012) produziu nanotubos de carbono de paredes múltiplas em temperatura de aproximadamente 600 °C em substrato de silício com partículas de níquel como catalisador (Tailleur *et al.*, 2012), como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Micrografia dos CNTs por MEV, crescidos por ECR-PECVD.



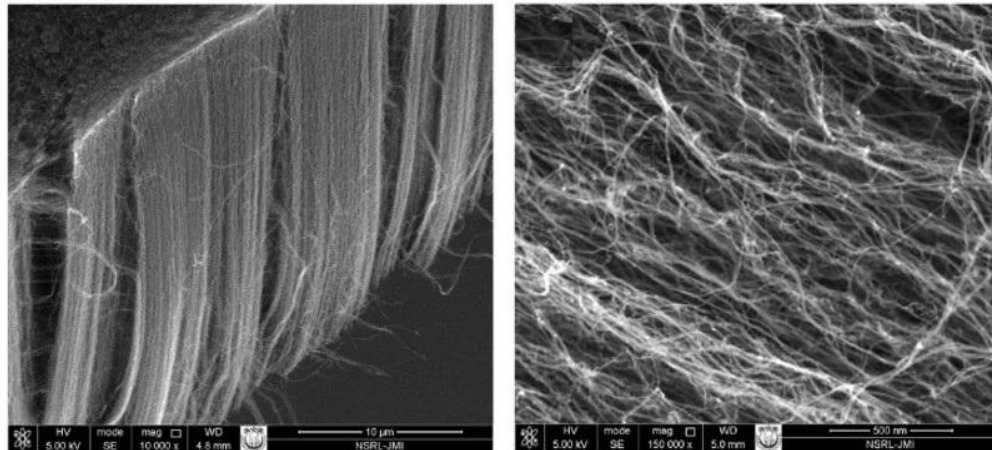
Fonte: Adaptado de Tailleur *et al.*, 2012.

Após o crescimento dos CNTs foi realizado uma eletrodeposição de um filme de nitreto de alumínio AlN. Os resultados mostram a obtenção de MWCNTs orientados verticalmente, e os CNTs cresceram pelo mecanismo de ponta. Os MWCNTs com revestimento de AlN apresentaram estrutura semelhante a de uma couve-flor formando um filme fino nano composto (Tailleur *et al.*, 2012).

Lone *et al.* (2017) utilizou a técnica PECVD com fonte de rádio frequência (RF) para o crescimento de nanotubos de carbono sobre o substrato de silício com partículas de ferro, com uma temperatura de aproximadamente 550 °C. Os resultados mostraram que a técnica foi eficaz para a obtenção de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) de forma alinhada

verticalmente, como pode ser verificado na Figura 17. Lone *et al.* (2017) também verificou que os SWCNTs são promissores para a aplicação em sensores de gás (Lone *et al.*, 2017).

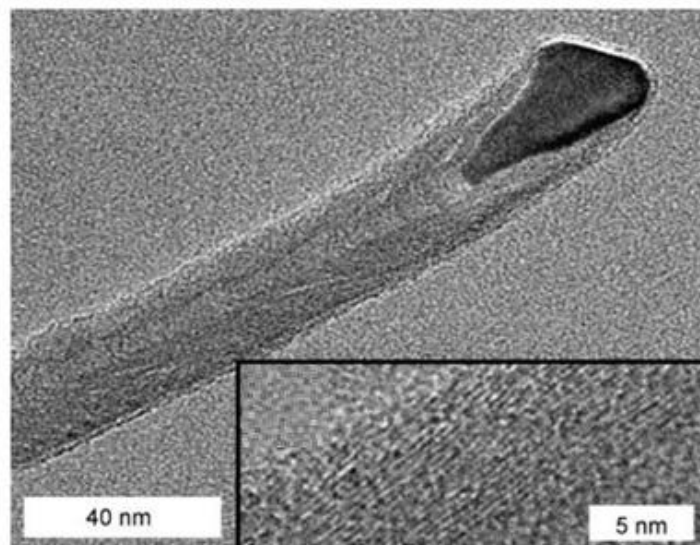
Figura 17 – Micrografia dos SWCNTs por MEV- Alta resolução, crescidos em substrato de silício.



Fonte: Adaptado de Lone *et al.*, 2017.

Duy *et al.* (2009) estudou o crescimento de nanotubos de carbono em substrato de aço inoxidável revestido com níquel. O crescimento foi utilizando a técnica de PECVD com uma fonte de corrente contínua (DC). Os resultados indicaram a obtenção de CNTs com diâmetros próximos de 30 nm e comprimentos de aproximadamente 1,2 µm, apresentando uma crescimento de ponta (Duy *et al.*, 2009), como mostrado na Figura 18.

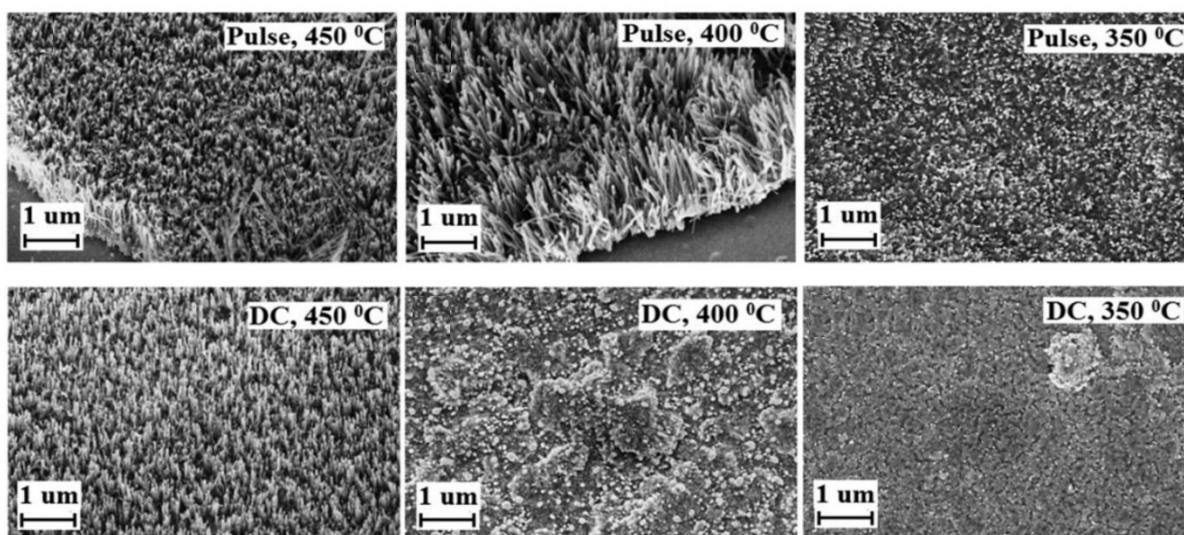
Figura 18 – Micrografia dos CNTs por MET, crescidos em substrato de aço inoxidável com revestimento de níquel.



Fonte: Adaptado de Duy *et al.*, 2009.

Baro *et al.* (2014) obteve nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) utilizando a técnica de PECVD com fonte DC-pulsada. Os CNTs foram crescidos em substrato de silício com um filme de níquel depositado por pulverização catódica por magnetron de 10 a 40 nm de espessura. Os resultados mostraram que a taxa de crescimento da fonte DC pulsada é duas vezes maior do que a taxa de crescimento da fonte DC. Observou-se também que com o pulso os CNTs são crescimentos em temperaturas mais baixas, entre 350 e 450 °C, como pode observar na Figura 19. Dessa forma, concluindo que o plasma com descarga DC pulsada tem melhor desempenho em relação a taxa de crescimento e baixa temperatura (Baro *et al.*, 2014).

Figura 19 – Micrografia dos MWCNTs por MEV – Alta resolução, crescidos em substrato de silício com um filme de níquel obtido por PECVD com fonte DC-pulsada e DC em diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Baro *et al.*, 2014.

Esses estudos evidenciam a versatilidade da técnica PECVD com a utilização de vários tipos de fontes que alimentam o plasma. Além de produzir nanoestruturas de boa qualidade e em baixa temperatura.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (CNTs) podem ser produzidos por diversas técnicas, cada uma com suas particularidades. A produção de CNTs ainda é uma ciência em constante desenvolvimento, com desafios a serem superados para atingir materiais de alta qualidade. Entre as diferenças decorrentes das técnicas de produção, destacam-se alterações no diâmetro,

comprimento, quiralidade, pureza, catalisadores, além da presença de impurezas e defeitos estruturais.

Dessa forma, a caracterização dos CNTs por meio de técnicas adequadas torna-se essencial, pois fornece informações sobre a quantidade, a qualidade e as propriedades dos nanotubos produzidos. Essas informações são fundamentais para otimizar os processos de produção e para determinar as possíveis aplicações dos CNTs (Aqel *et al.*, 2012).

As técnicas de caracterização para os CNTs mais eficazes são espectroscopia Raman, as microscopias eletrônicas, ressonância magnética nuclear (NMR), difração de raios-X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e outras (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

4.3.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais poderosas para a caracterização de materiais carbonosos, como os nanotubos de carbono, devido a todas as formas alotrópicas do carbono serem ativas na espectroscopia Raman, apresentando modificações na posição, largura e intensidade relativa das bandas de acordo com cada material de carbono (Dresselhaus, *et al.*, 2005; Saito *et al.*, 2011). Essa técnica não exige preparação específica da amostra, possui uma análise rápida e não destrutiva (Aqel *et al.*, 2012).

A obtenção de um espectro Raman baseia-se nos modos vibracionais associados ao estiramento das ligações carbono-carbono, identificados na forma de bandas. A análise Raman utiliza um laser com comprimento de onda definido que incide sobre o material. Detectores medem o espalhamento da luz irradiada pela estrutura, que pode ser dispersa ou absorvida (Ferrari; Basko, 2013).

A modificação no caminho da luz espalhada pela molécula ou estrutura é denominada espalhamento inelástico, o qual gera um espectro com comprimentos de onda provenientes de diferentes fontes de radiação. Assim, a análise do espectro obtido permite acessar uma ampla gama de informações sobre o material analisado, como o tipo de ligação química, modificações químicas, entre outras propriedades (Ferrari; Basko, 2013).

De modo geral, as características de um espectro Raman obtido analisando uma amostra de CNTs são:

- 1) Um modo respiratório A_{1g} : Uma banda de baixa frequência $< 200 \text{ cm}^{-1}$, característica dos CNTs, essa frequência é diretamente relacionada com o diâmetro do nanotubo (Jorio *et al.*, 2003);

2) Banda D (banda de desordem): uma banda atribuída a rede estrutural do grafite com distorção, podendo ser relacionada com a presença de defeitos (1340 cm^{-1}) (Ferrari; Robertson, 2004);

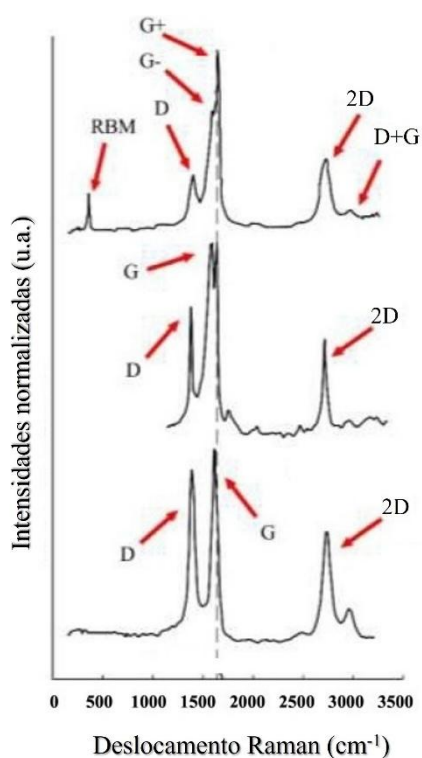
3) Banda G: Uma banda de alta frequência, posicionada entre 1500 e 1600 cm^{-1} , que correspondem a um modo de estiramento E_{2g} do grafite (Ferrari; Robertson, 2004).

4) Um modo é observado entre 2450 e 2650 cm^{-1} , atribuído a um modo de segunda ordem ao primeiro harmônico do modo D (Thapliyal *et al.*, 2022);

5) Um modo é observado entre 2775 e 2950 cm^{-1} , atribuído a combinação das bandas D e G (Thapliyal *et al.*, 2022).

Essas bandas características são apresentadas nos espectros característicos de CNTs na Figura 20.

Figura 20 - Espectros Raman característicos de (a) SWCNTs semicondutores, (b) SWCNTs metálicos e (c) MWCNTs.



Fonte: Adaptado de Thapliyal *et al.*, 2022.

Os CNTs modificam a intensidade e posição das bandas em comparação com o grafeno. Os espectros Raman dos CNTs apresentam bandas D mais intensas e bandas G são deslocadas para frequências mais altas, entre 1590 e 1595 cm^{-1} . Os nanotubos de parede única (SWCNTs)

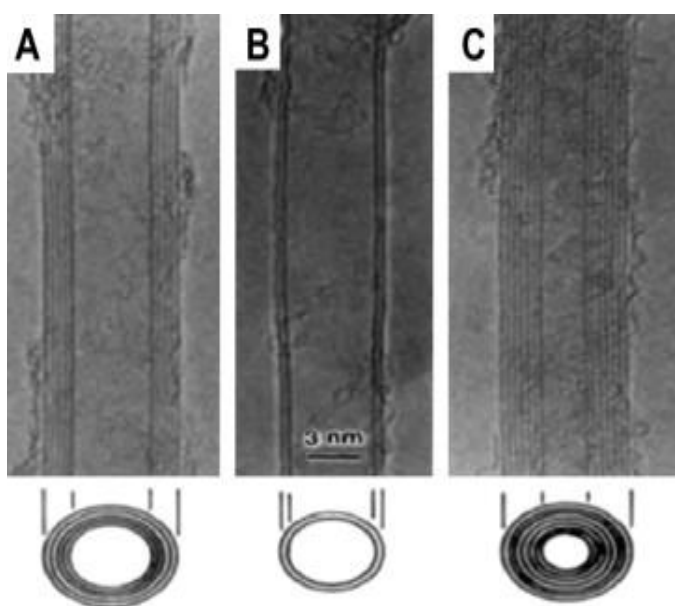
apresenta a banda G dividida em duas bandas, G- e G+, que estão posicionados em 1569 e 1590 cm^{-1} , respectivamente, além da banda G se apresentar mais intensa com o aumento da temperatura de crescimento (Jorio *et al.*, 2003), como apresentado na Figura 20 (a). Para os SWCNTs metálicos a banda G é mais intensa em comparação com a banda G dos SWCNTs semicondutores (Li-pook-than; Finnie, 2015), como apresentado na Figura 20 (b).

Os MWCNTs geralmente apresentam bandas D de maior intensidade associadas a múltiplas folhas de grafeno e os possíveis defeitos da rede hexagonais, como mostrado na Figura 20 (c). A divisão da banda G apresentada no espectro dos SWCNTs desaparece para os MWCNTs, devido ao modo de respiração radial ser ausente, como esses CNTs possuem muitas folhas o movimento dos tubos é restrito (Thapliyal *et al.*, 2022).

4.3.2. Microscopia eletrônica (MEV e MET)

A microscopia eletrônica (de varredura ou de transmissão) é uma importante ferramenta para a caracterização de qualquer nanoestrutura. Essa análise microscópica fornece uma observação direta da estrutura, da forma e do tamanho das nanoestruturas (Aqel *et al.*, 2012). A primeira caracterização e identificação dos CNTs foi por microscopia eletrônica, como apresentado na Figura 21.

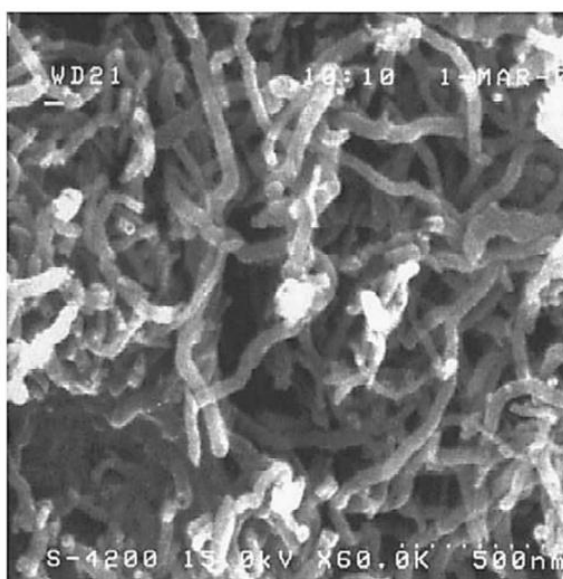
Figura 21 - Micrografias eletrônicas obtidas no primeiro relato de CNTs (a) Tubo composto por cinco folhas de grafite, (b) Tubo de duas folhas e (c) Tubo de sete folhas.



Fonte: Adaptado de Iijima, 1991.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também fornece informações dos os CNTs, como mostrado na Figura 22, que comprova a uniformidade do diâmetro ao longo dos nanotubos, como também a forma não alinhada dos CNTs (Zhang *et al.*, 2002). Essa análise pode verificar a forma dos nanotubos sobre um substrato, assim, as análises de MEV e MET são complementares para a caracterização dos CNTs.

Figura 22 - Imagem MEV dos MWCNTs cultivados de forma catalítica pela decomposição de CH₄.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2002.

4.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) permite caracterizar os CNTs com base em sua estrutura química. Os dados obtidos por essa análise revelam modificações na estrutura das paredes dos CNTs, resultantes de interações químicas com outros compostos.

A estrutura química dos CNTs foi investigada por meio da técnica de XPS para avaliar a incorporação de nitrogênio nos nanotubos. Observou-se que o espectro de alta resolução de C1s apresentou um deslocamento no pico antes e depois da incorporação. Essa alteração é atribuída ao caráter polar da ligação carbono-nitrogênio, evidenciando a incorporação de nitrogênio nas paredes dos CNTs (Droppa Jr *et al.*, 2002).

Outra aplicação do XPS é o estudo da funcionalização dos CNTs, que concluiu que o espectro de alta resolução C1s dos CNTs não funcionalizados apresentaram três componentes o carbono sp^2 (284,3 eV) e carbono sp^3 (285 eV), já os CNTs funcionalizados apresentaram outra componente que está relacionado ao oxigênio (carboxila) (288,5 eV) (Kharlamova; Paukov; Burdanova, 2022). Dessa forma, o XPS é uma análise para se obter a composição elementar e a informação estrutural dos CNTs.

4.4. BIOAPLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Apesar de os nanotubos de carbono (CNTs) terem sido descobertos há mais de três décadas, muitos avanços foram alcançados em um curto período. Até o momento, a maioria dos nanomateriais de carbono ainda está em fase de pesquisa e desenvolvimento. Embora alguns alótropos de carbono já estejam disponíveis como produtos para a sociedade, os CNTs ainda não estão totalmente desenvolvidos para competir com materiais tradicionais (Anzar *et al.*, 2020).

Mesmo com as propriedades promissoras que despertam o interesse da indústria, é necessário intensificar os esforços para suprir as lacunas relacionadas à produção, propriedades e aplicações dos CNTs. Essas nanoestruturas possuem um grande potencial de aplicação nas áreas biomédica, biológica e biotecnológica. No entanto, o perfil de toxicidade para células e sistemas biológicos ainda não foi suficientemente explorado, e a produção em larga escala continua sendo um grande desafio (Anzar *et al.*, 2020).

Com a expansão das aplicações dos CNTs, a tendência é que haja um aumento na liberação dessas nanopartículas no meio ambiente e em organismos vivos, destacando a necessidade de estudos para compreender os potenciais riscos associados a esses nanomateriais. Alguns trabalhos científicos avaliam o comportamento e os mecanismos de toxicidade dos nanomateriais de forma geral. No entanto, esses estudos concluem que são necessários mais esforços para melhorar a caracterização desses materiais e avaliar sua exposição (Jackson *et al.*, 2013).

Apesar da existência de normas e regulamentações relacionadas aos nanomateriais, como a ABNT ISO/TR 16196, que aborda a preparação de amostras e a dosagem de nanomateriais construídos e manufaturados, além de aspectos ecológicos, biológicos e toxicológicos (ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2024), essas diretrizes ainda estão em desenvolvimento em muitos países. A União Europeia e outras nações também têm

iniciativas voltadas para regulamentar o uso e a segurança dos nanomateriais, considerando seus potenciais riscos e benefícios (Hankin; Caballero, 2014).

A consolidação dessas normas é fundamental para garantir a segurança e eficácia no uso de nanomateriais em diferentes aplicações. Nesse contexto, é essencial promover estudos que avaliem a toxicidade em sistemas biológicos e no meio ambiente.

Embora os estudos científicos sobre os efeitos dos CNTs na toxicidade humana estejam relativamente avançados (Aschberger *et al.*, 2010), ainda existem lacunas na avaliação dos efeitos da exposição e da toxicidade ambiental dos CNTs.

A toxicidade dos CNTs pode ser influenciada por inúmeros fatores, como a técnica de crescimento, propriedades superficiais, químicas e de solubilidade. Assim, a presença de resíduos provenientes da síntese, da funcionalização ou até mesmo a presença de defeitos estruturais pode alterar a toxicidade dos CNTs (Scown; Van Aerle; Tyler, 2010).

Dessa forma, novas pesquisas devem se concentrar na produção de CNTs atóxicos para o meio ambiente e os seres vivos, além de otimizar o crescimento dos CNTs, buscando maior produtividade com o menor custo possível. O desenvolvimento da funcionalização dos CNTs também deve ser priorizado, pois essa técnica representa uma abordagem promissora para ampliar as aplicações dos CNTs em meios biológicos, expandindo sua utilização no campo dos biomateriais (Anzar *et al.*, 2020).

Os CNTs possuem uma ampla gama de aplicações devido as propriedades que tornam a nanoestrutura promissoras para as aplicações biomédicas e biológicas, por serem mais biocompatíveis em comparação as outras nanoestruturas de carbono, alta transferência de elétrons, peso ultraleve, inércia química, alta resistência a tração, podem conter grupos funcionais expostos e outras propriedades. Os CNTs também podem apresentar propriedades metálicas e semicondutoras que favorece a aplicações em diagnóstico clínico, segurança alimentar e monitoramento ambiental. Além, dos CNTs desempenharem um papel significativo na fabricação de sensores para a detecção de bactérias patogênicas e doenças, e também podem auxiliar no tratamento do câncer (Smart *et al.*, 2006).

Na fabricação de um biossensor, o material deve apresentar propriedades como cinética rápida de transferência de elétrons, alta biocompatibilidade, capacidade de imobilização de proteínas, elevada área superficial, inércia química, entre outras. Essas propriedades são encontradas nos CNTs, tornando-os promissores para a produção de biossensores, bem como de sensores eletroquímicos (Anzar *et al.*, 2020; Aqel *et al.*, 2012). Além disso, os CNTs destacam-se como uma alternativa promissora para a fabricação de sensores destinados à

detecção e ao monitoramento de gases tóxicos liberados no meio ambiente (Di Francia; Alfano; La Ferrara, 2009; Ong *et al.*, 2010; Zhang, Wei De; Zhang, 2009).

Estudos demonstram a aplicação de CNTs no tratamento de águas residuais provenientes de fontes domésticas, industriais e agrícolas, para a remoção de contaminantes como íons de metais pesados (Gao *et al.*, 2009; Stafiej; Pyrzynska, 2008; Xu *et al.*, 2008), diclorobenzeno (Peng *et al.*, 2003) e dioxina (Long; Yang, 2001; Peng *et al.*, 2003). Esses contaminantes são substâncias não degradáveis, altamente tóxicas e cancerígenas, capazes de causar danos ao sistema nervoso, câncer e envenenamento acumulativo.

A eficiência na remoção desses contaminantes depende diretamente do comportamento superficial dos CNTs. No entanto, os CNTs têm demonstrado alta capacidade de sorção e elevada eficiência na remoção de contaminantes, superando até mesmo o carvão ativado em alguns casos (Ong *et al.*, 2010).

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) são amplamente empregados no direcionamento controlado de medicamentos, conhecido como *drug delivery*. Nessa forma de liberação controlada, os CNTs são utilizados para distribuir o agente terapêutico, devido à sua propriedade de hidrofobicidade, que lhes permite permanecer no sistema circulatório por um longo período (Che; Çagin; Goddard, 2000; Khan *et al.*, 2016).

Além disso, os CNTs têm sido aplicados no *drug delivery* devido à sua suscetibilidade a estímulos magnéticos, elétricos e térmicos, o que proporciona maior controle na liberação do medicamento (Che; Çagin; Goddard, 2000; Khan *et al.*, 2016).

Os MWCNTs estão sendo aplicados no diagnóstico e no tratamento do câncer. Em 2014, Wang *et al.* estabeleceu que os MWCNTs com diâmetro médio de 9,2 nm exibem uma melhor afinidade com os tecidos em comparação aos MWCNTs com diâmetro maior (diâmetro médio de 39,5 nm). Os autores concluíram que uma menor quantidade de MWCNTs pode ser benéfica para aplicações biológicas devido à maior acumulo de CNT nos tecidos (Servant *et al.*, 2012).

As células tumorais malignas podem ser direcionadas de forma ativa ou passiva por meio dos CNTs. O direcionamento passivo baseia-se nas propriedades de permeabilidade e retenção características de tecidos malignos. Por outro lado, o direcionamento ativo por CNTs depende da utilização de ligantes específicos, como anticorpos, que são direcionados aos tumores para promover a absorção intracelular dos CNTs (Chary *et al.*, 2022).

Chary *et al.* (2023) apresentou uma revisão concisa que aborda a aplicação de nanotubos de carbono no tratamento de diferentes tipos de câncer, destacando as vias de internalização celular e as características farmacocinéticas. Assim, os CNTs, quando combinados com fármacos e técnicas intracelulares, demonstram um grande potencial para contribuir na terapia

do câncer, minimizando os efeitos colaterais nas células saudáveis. Contudo, embora já existam muitos estudos nessa direção, ainda são necessários mais avanços e desenvolvimento nessa área (Chary *et al.*, 2023).

5. MATERIAIS E METÓDOS

O crescimento dos nanotubos de carbono necessita de um catalisador para a eficácia do processo. Dessa forma, o crescimento e as caracterizações foram realizados em substrato metálico que atua como catalisador para o crescimento dos CNTs pela técnica de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD).

Um estudo da influência dos parâmetros de crescimento foi realizado, variando o tipo de gás, do tempo de crescimento, de fluxo e da tensão. Dessa forma, pode-se estudar os parâmetros otimizados do crescimento a plasma, com o objetivo de obter CNTs considerando qualidade, quantidade e tempo.

5.1. SUBSTRATO

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o substrato de níquel com 99,8% de pureza, como suporte para o crescimento dos nanotubos de carbono. O substrato de níquel foi adquirido em forma de chapas nas dimensões de 100x200x0,3 mm.

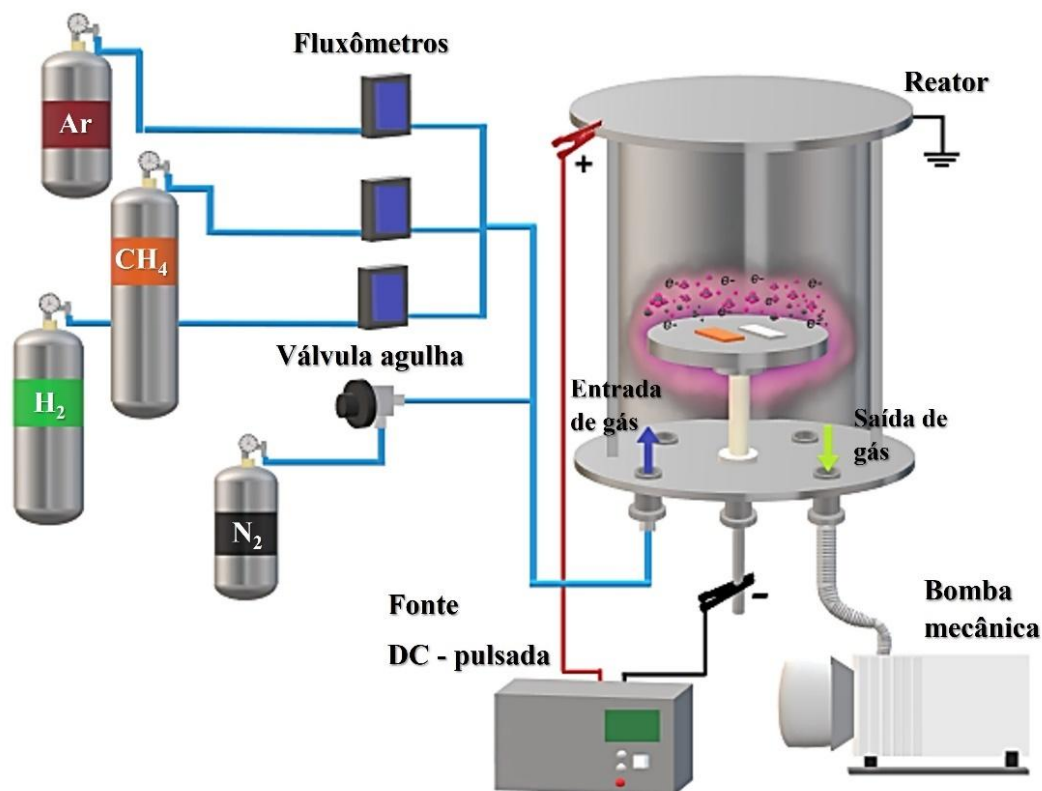
O substrato metálico foi cortado nas dimensões 10x20 mm, as amostras passaram por lixamento e polimento utilizando pasta de óxido de cromo e pasta de diamante 3 μm . Após, as amostras foram submetidas a uma limpeza com álcool isopropílico utilizando ultrassom por 300 segundos e secas com secador térmico. Essa etapa é necessária para a remoção de impurezas provenientes da preparação dos substratos.

5.2. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD)

Os nanotubos de carbono foram crescidos no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície (LabTES), localizado na Faculdade de Tecnologia “José Crespo Gonzales”, Fatec Sorocaba. O sistema utilizado, representado na Figura 23, é composto por uma câmara cilíndrica de aço inox, uma fonte DC-pulsada e uma bomba mecânica de palheta rotativa para obtenção de vácuo. Dentro da câmara, há uma haste onde é fixado o eletrodo ou porta-amostras, conjunto que é isolado do restante do sistema. Nesse arranjo, o eletrodo funciona como cátodo, alimentado pelo polo negativo (-), enquanto a carcaça da câmara atua como ânodo, conectada ao polo positivo (+) e aterrada. Os gases utilizados no processo são fornecidos por cilindros individuais e introduzidos no reator por meio de fluxômetros digitais e/ou válvulas agulha. A

pressão do sistema é monitorada por um sensor Pirani, e a temperatura do processo é determinada por um multímetro acoplado a um termopar tipo K, posicionado no prato do reator (porta-amostras ou cátodo) (Cruz *et al.*, 2018).

Figura 23 - Sistema de tratamento por PECVD utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.



Fonte: Própria.

Os substratos metálicos de níquel, que é um metal catalisador de CNTs, foram devidamente preparados e limpos, inseridos e posicionados no eletrodo inferior do reator (cátodo), e a câmara de tratamento foi evacuada. Seguiram-se os passos do tratamento, que foram: ablação, crescimento e resfriamento.

5.3. PROCESSOS DE TRATAMENTO

Os tratamentos dos crescimentos dos CNTs foram realizados de forma contínua, com a câmara em vácuo e a bombada mecânica em funcionamento do início ao final. Com as etapas

do processo sendo iniciada pelo processo de ablação a plasma, seguido do crescimento dos CNTs e o resfriamento, como mostrado da Figura 24.

Figura 24 – Esquema das etapas do tratamento para a obtenção dos CNTs.



Fonte: Própria.

A etapa de ablação atua como um pré-tratamento, realizando uma limpeza para a remoção de óxidos e impurezas da superfície dos substratos metálicos, como também é obtido o aquecimento do substrato. O bombardeamento iônico que ocorre durante o processo de ablação, cria partículas do metal catalisador (níquel), gerando centros catalíticos que são importantes para o crescimento dos nanotubos (Okai *et al.*, 2005).

Desse modo, o presente trabalho teve como proposta através do plasma realizar um pré-tratamento, para criar as partículas catalisadoras a partir do próprio substrato de níquel, sem a necessidade de se produzir o catalisador com outras técnicas de deposição adicionais.

Os parâmetros desse pré-tratamento (ablação) foram os mesmos para todos os tratamentos, com 80% de argônio e 20% de hidrogênio, com uma pressão de trabalho de 266,6 Pa, por 1 hora e com tensão de 350 V (Almeida *et al.*, 2020). Essa condição promove a remoção de impurezas superficiais de forma eficaz. Assim, de forma subsequente foram realizados o processo de crescimento dos CNTs.

5.4. CRESCIMENTOS DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os parâmetros utilizados para os crescimentos dos CNTs foram definidos com base no estudo realizado anteriormente por Almeida (2021), os parâmetros determinados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros pré-determinados do tratamento de crescimento dos CNTs.

Amostra	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Nanotubos de carbono	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	700	15	± 450

Fonte: Adaptado de Almeida 2021.

5.4.1. Efeito da tensão no crescimento dos nanotubos de carbono

Para avaliar a influência da tensão no crescimento dos CNTs, foram realizados experimentos com tensões de 500, 600, 700 e 800 V, durante 15 minutos de crescimento (Almeida, Larissa Solano de, 2021). Os parâmetros utilizados no estudo sobre a influência da tensão no crescimento dos CNTs estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de tratamento com a variação da tensão no crescimento do CNT com 15 minutos.

Amostras	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
CNT_15min_500V	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	500	15	± 450
CNT_15min_600V		600		
CNT_15min_700V		700		
CNT_15min_800V		800		

Fonte: Própria.

Para avaliar a influência da tensão no crescimento dos CNTs em um tempo maior de crescimento, foram realizados crescimentos com tensão de 500, 600, 700 e 800 V, com 30 minutos de crescimento. Os parâmetros usados para o estudo da influência da tensão no crescimento dos CNTs são descritos nas Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de tratamento com a variação da tensão no crescimento do CNT com 30 minutos.

Amostras	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
CNT_30min_500V	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	500	30	± 450
CNT_30min_600V		600		
CNT_30min_700V		700		
CNT_30min_800V		800		

Fonte: Própria.

5.4.2. Efeito do tempo no crescimento dos nanotubos de carbono

O efeito do tempo no crescimento dos CNTs foi avaliado por crescimentos realizados com tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, utilizando uma tensão de 700 V. Os parâmetros utilizados no estudo sobre a influência do tempo no crescimento dos CNTs estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de tratamento com a variação do tempo no crescimento do CNT com 700 V.

Amostras	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
CNT_5min	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	700	5	± 450
CNT_10min			10	
CNT_15min			15	
CNT_20min			20	
CNT_25min			25	
CNT_30min			30	

Fonte: Própria.

4.4.3. Efeito do fluxo total de gases no crescimento dos nanotubos de carbono

A influência do fluxo total de gases foi avaliada realizando crescimentos com os fluxos de 235, 265 e 295 sccm, com 700 V por 15 minutos. Os parâmetros usados para o estudo da influência do fluxo total no crescimento dos CNTs são descritos nas Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de tratamento com a variação do fluxo no crescimento do CNT com 700 V por 15 minutos.

Amostras	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
CNT_700V_235sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	700	15	± 450
CNT_700V_265sccm	67,6 CH ₄ + 33,9 H ₂ + 163,5 Ar			
CNT_700V_295sccm	75,2 CH ₄ + 37,8 H ₂ + 182 Ar			

Fonte: Própria.

A influência do fluxo total de gases também foi avaliada realizando crescimentos com os fluxos de 235, 265 e 295 sccm, com 800 V por 15 minutos. Os parâmetros usados para o estudo da influência do fluxo total no crescimento dos CNTs são descritos nas Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de tratamento com a variação do fluxo no crescimento do CNT com 800 V por 15 minutos.

Amostras	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
CNT_800V_235sccm	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	800	15	± 450
CNT_800V_265sccm	67,6 CH ₄ + 33,9 H ₂ + 163,5 Ar			
CNT_800V_295sccm	75,2 CH ₄ + 37,8 H ₂ + 182 Ar			

Fonte: Própria.

5.4.4. Incorporação de nitrogênio no crescimento dos nanotubos de carbono

O efeito do nitrogênio no crescimento dos CNTs foi avaliado realizando crescimento com a adição de nitrogênio, com os fluxos N₂ entre 0 e 10 sccm, com 800 V por 30 minutos, sem alterar as proporções dos gases de CH₄ e Ar, apenas retirando do gás de H₂ e adicionando N₂. Os parâmetros usados para o estudo da incorporação de N₂ no crescimento dos CNTs são descritos nas Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de tratamento com a incorporação de nitrogênio no crescimento do CNT com 800 V por 30 minutos.

Amostra	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
CNT_0N ₂	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar + 0 N ₂	800	30	± 450
CNT_5N ₂	60 CH ₄ + 25 H ₂ + 145 Ar + 5 N ₂			
CNT_10N ₂	60 CH ₄ + 25 H ₂ + 145 Ar + 10 N ₂			

Fonte: Própria.

5.4.5. Obtenção da nanoestrutura híbrida CNTs/DLC por PECVD

A obtenção da nanoestrutura híbrida foi realizada pela técnica PECVD, tanto o crescimento dos CNTs, quanto o filme DLC (carbono amorfo). O filme DLC foi previamente estudado em trabalhos do grupo de pesquisa, a deposição foi realizada com o gás de metano (CH₄)(Almeida *et al.*, 2020). A rota das etapas realizadas, como também os parâmetros são descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Rota das etapas de tratamento e parâmetros utilizados na obtenção da nanoestrutura híbrida de CNTs/DLC.

Amostra: CNT/DLC				
Etapas	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
(1) Pré-tratamento (ablação)	1200 Ar + 50 H ₂	350	60	± 450
(2) Crescimento dos CNTs	60 CH ₄ + 30 H ₂ + 145 Ar	800	30	
(3) Deposição do filme DLC (a-C:H)	27 CH ₄ + 3 Ar	600	60	

Fonte: Própria.

5.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O substrato de níquel sem tratamento foi caracterizado superficialmente por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV), analisando a morfologia da superfície apenas preparada e limpa, sem qualquer tipo de tratamento.

O substrato de níquel com pré-tratamento (ablação a plasma) também foi caracterizado superficialmente por MEV, avaliando a morfologia da superfície após a exposição ao plasma.

As amostras obtidas nos estudos dos parâmetros realizados foram caracterizadas separadamente por diferentes técnicas, de acordo com as necessidades específicas de cada

estudo. A descrição detalhada de cada técnica de caracterização utilizada para as amostras está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Relação dos estudos realizados com as caracterizações.

Estudo	Amostras	Técnica de caracterização
5.3.1. Efeito da tensão no crescimento dos nanotubos de carbono.	CNT_15min_500V	Raman e MEV
	CNT_15min_600V	Raman, MEV e MET
	CNT_15min_700V CNT_15min_800V	
	CNT_30min_500V CNT_30min_600V CNT_30min_700V CNT_30min_800V	Raman e MEV
5.3.2. Efeito do tempo no crescimento dos nanotubos de carbono.	CNT_5min CNT_10min CNT_15min CNT_20min CNT_25min CNT_30min	Raman e MEV
5.3.3. Efeito do fluxo total de gases no crescimento dos nanotubos de carbono.	CNT_700V_235sccm CNT_700V_265sccm CNT_700V_295sccm	Raman e MEV
	CNT_800V_235sccm CNT_800V_265sccm CNT_800V_295sccm	Raman e MEV
5.3.4. Incorporação de nitrogênio no crescimento dos nanotubos de carbono.	CNT_0N ₂ CNT_5N ₂ CNT_10N ₂	Raman e XPS
5.3.5. Estudo da solubilidade e dispersão em meio aquoso dos nanotubos de carbono obtidos por PECVD comparado com	CNT CNT-N Helix	Avaliação visual das soluções e

nanotubos de carbono comerciais		Espectrofotometria UV/Vis
5.3.6. Estudo da citotoxicidade dos nanotubos de carbono obtidos por PECVD comparado com nanotubos de carbono comerciais	CNT CNT-N Helix	Citotoxicidade com a linhagem L929
5.3.7. Estudo da toxicidade terrestre dos nanotubos de carbono obtidos por PECVD comparado com nanotubos de carbono comerciais	CNT CNT-N Helix	Ensaio de toxicidade aguda com bioindicador terrestre (<i>Eisenia andrei</i>)
5.3.8. Estudo da toxicidade aquática dos nanotubos de carbono obtidos por PECVD comparado com nanotubos de carbono comerciais	CNT CNT-N Helix	Ensaio de toxicidade aguda com bioindicador aquático (<i>R. subcapitata</i>)
5.3.9. Obtenção da nanoestrutura híbrida CNTs/DLC por PECVD	CNT CNTs/DLC	Raman e Desgaste microabrasivo

Fonte: Própria.

Os estudos de solubilidade e dispersão em meio aquoso, citotoxicidade, toxicidade em meio terrestre e toxicidade em meio aquático foram realizados utilizando as amostras CNT_0N₂ e CNT_10N₂, renomeadas como CNT e CNT-N, respectivamente. Para fins de comparação, os estudos também incluíram os nanotubos de carbono da marca Helix®, comercializados pela empresa Helix Material Solutions, Inc. – Texas – EUA. Os nanotubos Helix são nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs) produzidos pela técnica de CVD.

5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Os nanotubos de carbono crescidos por PECVD foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com canhão a emissão por campo, o equipamento é da marca FEI, modelo quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com

espectroscopia por energia dispersiva (EDS) de SDD (*silicon drift detectors*), da marca Bruker, modelo Quantax EDS, detector XFlash 5010. O equipamento está localizado no Laboratório de Microscopia do PPG em Ciência e Engenharia dos Materiais – Universidade Federal do Piauí – UFPI, em Teresina.

5.5.2. Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-x (XPS)

Os nanotubos de carbono crescidos por PECVD com a incorporação de nitrogênio foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), onde se determinou composição elementar das nanoestruturas de carbono. O equipamento utilizado foi do modelo K-Alpha da marca Thermo Scientific, com fonte de raios-X (Al K α) com janela 50-400 micrômetros, analisador hemisférico com 128 canais sensíveis a posição, com janela de sensibilidade (energia cinética) de 5-1500 eV. O modo de análise foi o de varredura, foto e mapeamento. As dimensões máxima das amostra foram de 60mm x 60mm x 20mm. O equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, na Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP Cidade Universitária Zeferino Vaz.

5.5.3. Espectrometria Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada em todas as nanoestruturas crescidas por PECVD, para obter informações estruturais do material. Para tanto, utilizou-se laser com comprimento de onda de 532 nm, potência total de 100% e 5 μ m de diâmetro do spot do laser, com 10 acumulações e um tempo de aquisição de 4 segundos. O equipamento utilizado na análise foi o espectrômetro LabRAM HR Evolution, da marca Horiba Scientific, do Departamento de Física na Universidade Federal do Piauí – UFPI em Teresina. Os espectros obtidos foram deconvoluídos pelo software Fityk 0.9.8 e os dados extraídos foram analisados.

5.5.4. Microscopia eletrônica de transmissão – MET

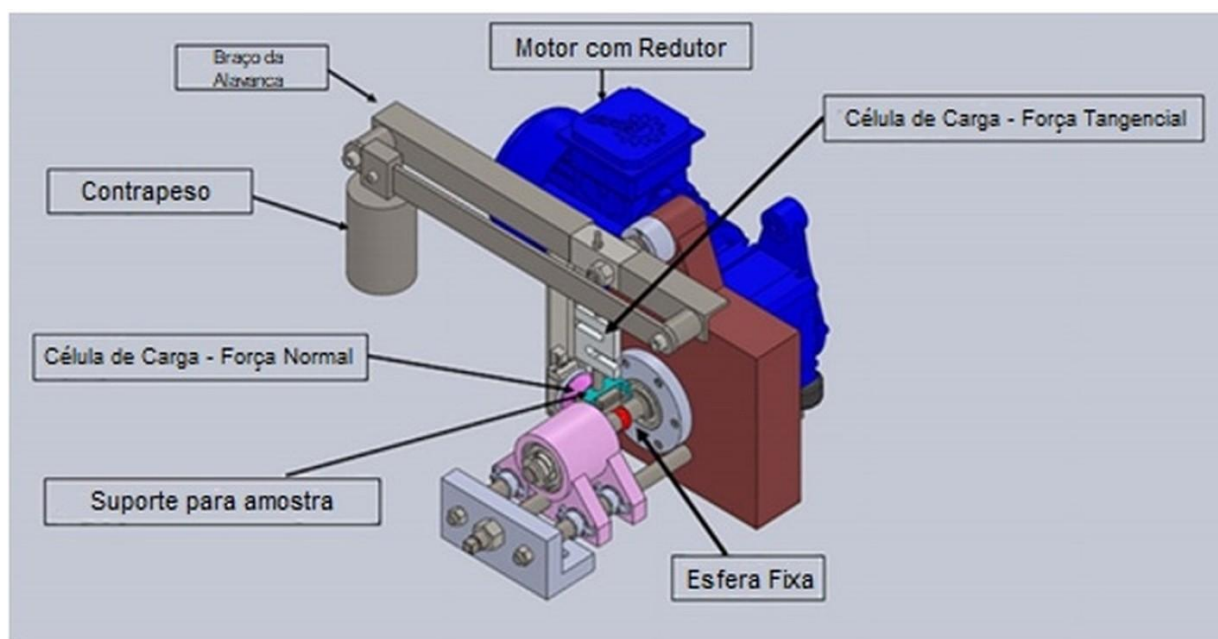
As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas nas amostras CNT_15min_700V, CNT_15min_800V, CNT_30min_700V e CNT_30min_800V. O equipamento utilizado foi o FEI Tecnai G² F20 HRTEM, que é um MET FEG operando a 200 kV, com uma imensa capacidade analítica. Este microscópio permite a realização de imagens

de MET convencional e imagens de alta resolução (HRTEM), com detectores de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) e EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), sendo uma poderosa ferramenta analítica. O equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

5.5.5. Desgaste Microabrasivo

Os ensaios de desgaste microabrasivo foram realizados no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfícies – LabTES, da FATEC-Sorocaba, em um equipamento baseado no trabalho (Gee *et al.*, 2003), como mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Esquema do equipamento de desgaste microabrasivo.



Fonte: Danelon *et al.*, 2020.

O ensaio de desgaste consiste em colocar a superfície da amostra em contato com uma esfera de aço AISI 52100 com 25,4 mm de diâmetro. As amostras são submetidas a uma carga normal durante todo o ensaio. O dispositivo utilizado conta com uma célula de carga normal e uma célula de carga tangencial. No ensaio, é produzida uma impressão em formato esférico, gerando uma calota. Com o diâmetro dela, é possível determinar o volume de desgaste, assim como a taxa de desgaste. Além do monitoramento das células de carga, é possível estimar o

coeficiente de atrito entre a amostra e a esfera, já que o coeficiente de atrito é determinado pela carga tangencial dividida pela carga normal. Os parâmetros de ensaio utilizados foram 2N de carga normal, 40Hz (160RPM) de rotação e 600 segundos de duração. Foram realizados dois ensaios por amostra para a confirmação da repetibilidade do ensaio.

5.5.6. Teste de dispersão por UV/Vis

O teste de dispersão dos nanotubos de carbono em meio aquoso foi realizado com um espectrofotômetro UV-Vis, que mede a quantidade de luz absorvida ou transmitida por um determinado material. A técnica de UV-Vis consiste na interação do material com uma luz de comprimento de onda conhecido. A luz passa através do meio e um detector mede a quantidade de luz absorvida, possibilitando o uso da lei de Beer-Lambert, que define a relação entre a quantidade de luz absorvida por uma solução e a concentração do soluto, sendo que a quantidade de energia absorvida por uma solução é proporcional à concentração.

Dessa forma, foram preparadas dispersão com 5 mg de CNTs em 10 mL de água ultrapura, com uma concentração de 500 mg/L. As dispersões foram preparadas para as amostras CNT, CNT-N e Helix. Todas as dispersões foram sonicadas por 30 minutos em banho ultrassônico. Em seguida, foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (mono feixe) modelo UV-M51 da marca BEL Engineering, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus Sorocaba. As leituras foram realizadas entre os comprimentos de onda de 190 e 500 nm, com interesse na região próxima de 260 nm, característica dos nanotubos de carbono (CNTs).

5.5.7. Citotoxicidade por teste de MTT

A citotoxicidade por MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2il)-2,5-difenil brometo de tetrazolina) é uma técnica colorimétrica realizada para avaliar a proliferação e viabilidade celular de uma determinada linhagem. Com o teste de MTT, é possível quantificar o número de células viáveis em uma cultura. Essa quantificação é possível devido ao mecanismo de incubação do MTT com as células vivas, ocorrendo a quebra do MTT por enzimas mitocondriais, transformando assim o MTT em formazan, que é um composto de cor roxa. A mudança de coloração possibilita a quantificação de células vivas e mortas no meio de cultura, devido à quantidade de formazan formada após a incubação do MTT estar diretamente relacionada ao número de células

metabolicamente ativas no meio de cultura (de Paula *et al.*, 2020; Magalhães; Thá; Leme, 2018).

A citotoxicidade *in vitro* por MTT foi realizada de acordo com a norma ISO 10993-5:2009. As células L929 foram semeadas em placas de 96 poços a concentração de 1×10^4 e mantidas em incubadora a 37 °C e 5% de CO₂ por período de 24 h para confluência adequada. Após o período de confluência as células foram expostas as amostras CNT, CNT-N e Helix, em diferentes concentrações 2,5, 5, 10, 20, 30 e 50 µg/mL. Novamente as células foram incubadas a 37 °C e 5% de CO₂. Com o findar período das células expostas realizou-se o teste de citotoxicidade. Onde foi retirado todo o meio de cultura com o material, cada poço foi lavado com PBS estéril, para assim retirar todo o resquício do SFB e das nanopartículas excedentes. O MTT foi dissolvido em meio de cultura DMEM sem SFB na concentração de 1 mg/ml. Cada poço recebeu 200 µl da solução de MTT e as placas foram incubadas a 37 °C e 5% de CO₂ por 1 h. Então, a solução de MTT foi descartada e 100 µl de DMSO P.A. (Synth) forma adicionados em cada poço e a placa foi brevemente agitada. A leitura do conteúdo foi realizada em leitor de microplacas com o filtro de 570 nm. Os dados coletados foram plotados em gráficos de viabilidade celular utilizando-se da Eq. (5).

$$Viabilidade (\%) = \frac{DOa}{DOc} \times 100 \quad (Eq.5)$$

Onde, DOa é o valor médio da densidade óptica das amostras submetidas a tratamento e DOc é o valor médio da densidade óptica das amostras do controle negativo.

As análises estatísticas para determinar a significância estatística das diferenças entre os grupos experimentais durante os ensaios quantitativos, foi avaliado por análise de variância unidirecional ANOVA, com pos-hoc Tukey. Os dados com $p < 0,05$ serão considerados como evidência estatística. A análise será realizada no software GraphPad Prism 8 (GraphPad Software Inc, CA, EUA).

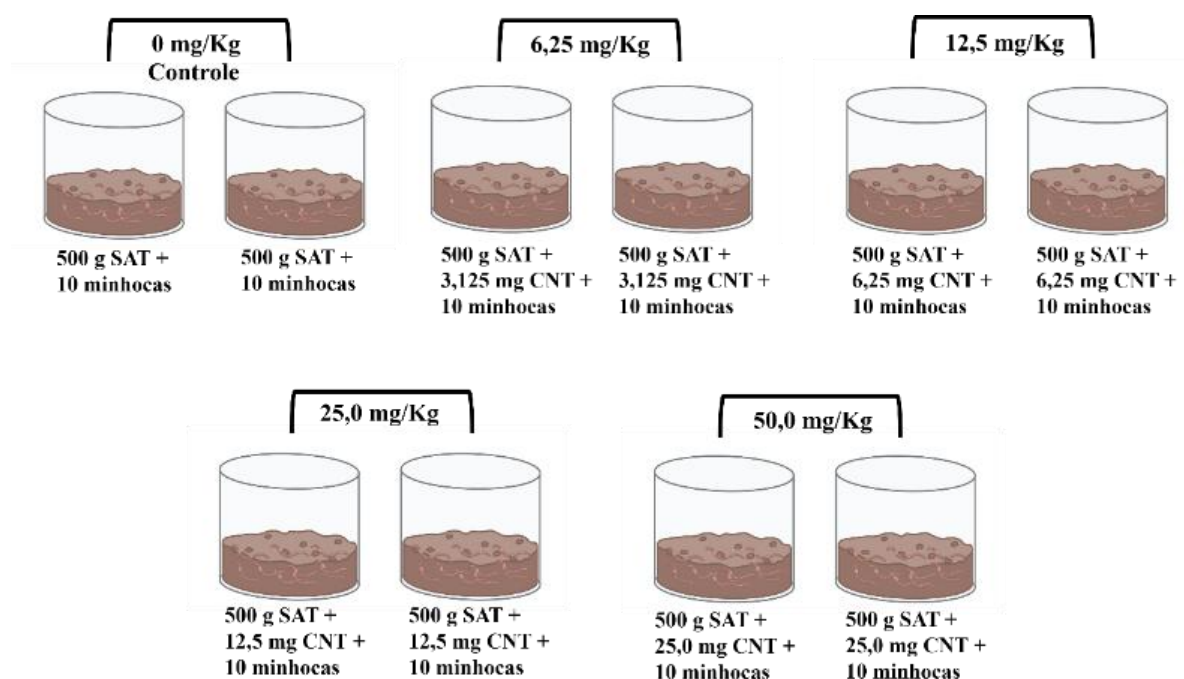
5.5.8. Ensaio de toxicidade aguda com bioindicador terrestre (*Eisenia andrei*)

O ensaio de toxicidade aguda (letalidade) com bioindicador terrestre é padronizado conforme a norma ABNT NBR 15537:2014. Este ensaio é conduzido mantendo os indivíduos adultos (minhocas) confinados em substrato tratado com concentrações conhecidas da substância-teste, por um período de 14 dias. Após esse período, é determinada a taxa de mortalidade dos organismos expostos à substância-teste. Além disso, é possível avaliar

alterações no peso corporal, morfologia e comportamento dos organismos expostos (ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014). Os resultados obtidos com a exposição dos organismos nos solos-teste são comparados com os resultados do solo-controle (não contaminado).

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados com 100 organismos-teste de minhocas adultas da espécie *Eisenia andrei*, com um peso médio de $0,2051 \text{ g} \pm 0,0548$. Todos os organismos foram pesados individualmente e separados em grupos de 10 minhocas. A preparação do solo artificial (SAT) foi realizada em recipientes de 500 g, contendo 70% de areia, 20% de argila branca e 10% de fibra de coco (matéria orgânica, como alimento). A montagem do experimento foi descrita na Figura 26.

Figura 26 – Montagem do ensaio de toxicidade aguda com *E. andrei*.



Fonte: Própria.

Essa montagem de ensaio foi realizada com as amostras CNT, CNT-N e os nanotubos de carbono comerciais Helix. Após um período de exposição de 14 dias, os organismos de cada recipiente foram retirados do solo e pesados individualmente, permitindo a comparação entre os dados iniciais e finais do experimento. Além disso, foi analisada a mortalidade dos organismos.

As análises estatísticas para determinar a significância estatística das diferenças entre os grupos experimentais durante os ensaios quantitativos, foi avaliado por análise de variância unidirecional ANOVA, com pos-hoc Tukey. Os dados com $p < 0,05$ serão considerados como evidência estatística. A análise será realizada no software GraphPad Prism 8 (GraphPad Software Inc, CA, EUA).

5.5.9. Ensaio de toxicidade aguda com bioindicador aquático (*Raphidocelis subcapitata*)

Os ensaios de toxicidade aguda com bioindicador aquático foram baseados na norma Canadense Report. EPS 1/RM/25 (1992), que consiste em expor as algas a amostras em meio aquoso contendo a substância-teste em determinadas concentrações. Essa exposição pode resultar na inibição do crescimento das algas no meio de cultura, permitindo a contagem de células vivas e a comparação com a contagem de células da cultura controle (sem a presença da substância-teste) (Irazusta *et al.*, 2021).

Os ensaios foram realizados utilizando como bioindicador aquático a alga da espécie *Raphidocelis subcapitata*. As culturas das algas foram preparadas a partir de um inóculo intermediário contendo $2,56 \times 10^5$ células algais/mL em água tamponada (NaHCO_3 15 mg/L). A partir dos nanotubos de carbono analisados (substância-teste), foram preparadas soluções de 5 mg de CNT para 50 mL de água ultrapura, formando uma solução matriz com concentração de 100 mg/L. Essa solução matriz foi preparada para as amostras CNT e CNT-N, bem como para os nanotubos de carbono comercial Helix.

Em seguida, as dispersões matrizes foram sonicadas em banho ultrassônico por 30 minutos e diluídas nas concentrações de 0,10 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L e 50 mg/L. Com essas soluções obtidas a partir das soluções matrizes de cada CNT analisado, 2,4 mL de cada solução foram transferidos para um tubo de ensaio, que na sequência recebeu 100 μL do inóculo intermediário. Todas as amostras foram analisadas em triplicata (3 tubos de ensaio para cada concentração e cada amostra). O controle foi preparado com 2,4 mL de água tamponada e 100 μL do inóculo intermediário. Todos os tubos foram submetidos à agitação por 72 horas. Após esse período, foi realizada a contagem das células de cada tubo de ensaio através de um microscópio óptico na lente objetiva de 400X, utilizando a câmara de Neubauer.

As análises estatísticas para determinar a significância estatística das diferenças entre os grupos experimentais durante os ensaios quantitativos, foi avaliado por análise de variância unidirecional ANOVA, com pos-hoc Tukey. Os dados com $p < 0,05$ serão considerados como

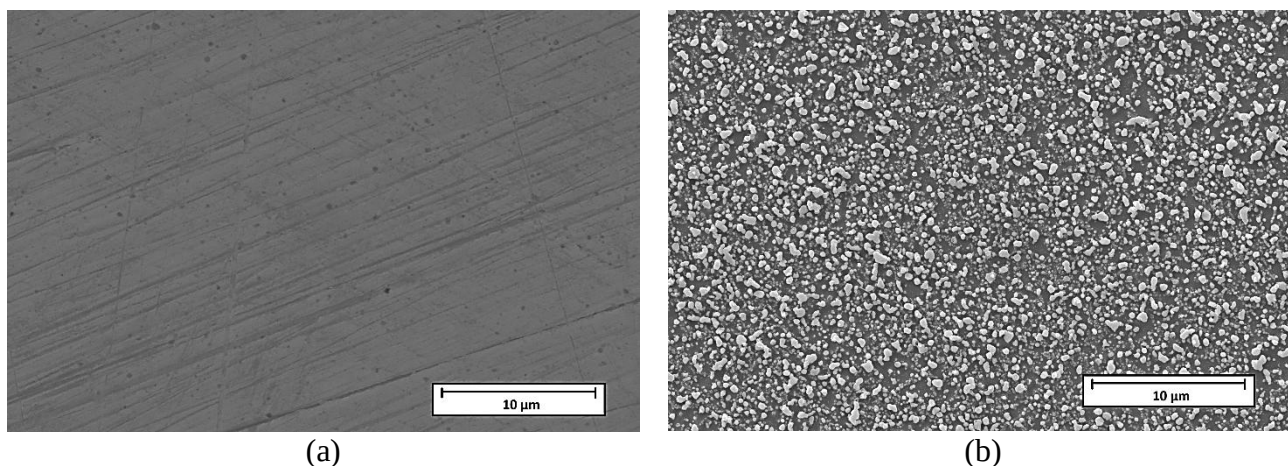
evidência estatística. A análise será realizada no software GraphPad Prism 8 (GraphPad Software Inc, CA, EUA).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO COMO CATALISADOR

Os substratos de níquel foram caracterizados via MEV (Figura 27), sendo um deles submetido apenas à preparação metalográfica (lixamento, polimento e limpeza), apresentado na Figura 27(a) e o outro ao pré-tratamento a plasma (ablação), apresentado na Figura 27(b), com o objetivo de verificar a eficácia dessa etapa na produção de centros catalíticos no substrato de níquel. A morfologia diferenciada das duas superfícies pode ser então evidenciada pela análise superficial das amostras após os dois diferentes processos os quais o substrato foi submetido.

Figura 27 – Micrografia da superfície das amostras (a) substrato de níquel apenas preparado e (b) substrato de níquel submetido ao pré-tratamento a plasma (ablação).



Fonte: Própria.

Observa-se na Figura 27 (a) que o substrato de níquel submetido apenas à preparação metalográfica apresentou uma superfície uniforme e lisa, com a presença de riscos não removidos durante o polimento, característicos de uma superfície metálica. Por outro lado, na Figura 27 (b), verifica-se uma superfície com partículas distribuídas uniformemente, apresentando uma topografia granular. Essa modificação superficial pode ser atribuída à exposição ao plasma.

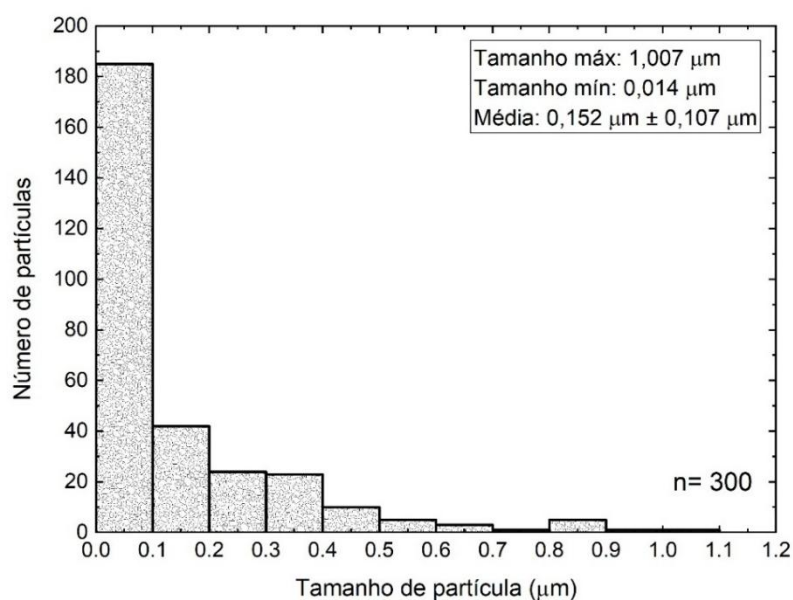
Estudos indicam que o bombardeio de íons de gases inertes ou hidrogênio auxilia na formação de partículas, gerando uma nanotopografia na superfície (Benčina *et al.*, 2021; Meyyappan *et al.*, 2003; Okai *et al.*, 2005; Tsai *et al.*, 1999). Além disso, o plasma de Ar e H₂ é eficaz na remoção de óxidos e contaminantes de superfícies metálicas, resultante dos

processos físicos e químicos envolvidos no plasma (Almeida *et al.*, 2020; Hsieh *et al.*, 1999). Assim, pode-se concluir que o pré-tratamento a plasma (ablação) provocou alterações significativas na superfície do substrato de níquel.

Como já mencionado, os catalisadores são indispensáveis para o crescimento dos nanotubos de carbono. Estudos destacam que catalisadores em forma de partículas são mais eficazes para o crescimento de CNTs do que filmes lisos e contínuos (Choi *et al.*, 2000; Ho *et al.*, 2001; Wei *et al.*, 2001). Além disso, o tamanho das partículas catalisadoras está diretamente relacionado ao diâmetro dos nanotubos de carbono, sendo que partículas menores resultam em nanotubos de menor diâmetro (Aksak; Selamet, 2010; Ho *et al.*, 2001).

Os tamanhos das partículas presentes no substrato de níquel submetido ao pré-tratamento foram estimados com base na micrografia apresentada na Figura 27 (b). A partir dos valores obtidos, foi gerado um histograma da distribuição dos tamanhos das partículas, como apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Histograma do tamanho de partículas do substrato de níquel com pré-tratamento.



Fonte: Própria.

Observa-se que o pico dos dados relacionados aos tamanhos das partículas está em até 0,1 μm, enquanto a dispersão dos dados é inferior a 1,1 μm. O histograma demonstra que o substrato contém partículas maiores, chegando a 1,007 μm, embora a maioria apresente tamanhos inferiores a 0,014 μm.

De maneira geral, o pré-tratamento a plasma com gases de argônio e hidrogênio promoveu uma modificação nanotopográfica na superfície, resultando na formação de partículas catalisadoras, conhecidas como centros catalíticos (CC), essenciais para o crescimento dos nanotubos de carbono (Il'in *et al.*, 2019).

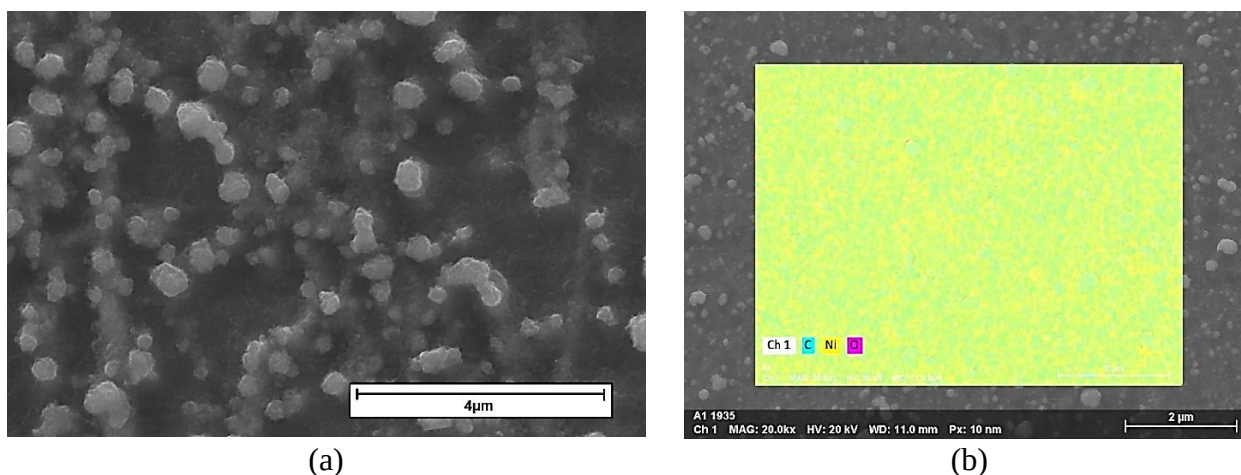
Os CNTs crescem de forma eficaz a partir dessas partículas catalisadoras, também conhecidas como centros catalíticos, que iniciam o mecanismo de crescimento, como demonstrado na Figura 14. Estudos indicam que o crescimento dos CNTs é preferencialmente favorecido em superfícies que possuem essas partículas, as quais desempenham um papel crucial no processo de crescimento.

A interação dessas partículas com a superfície é determinante para a forma final dos nanotubos, influenciando o tipo de crescimento que os CNTs irão apresentar, seja ele do tipo "de ponta" ou "de base", conforme ilustrado na Figura 14.

6.2. EFEITO DA TENSÃO NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO PARA OS TEMPOS DE 15 E 30 MINUTOS.

O efeito da tensão no crescimento dos nanotubos de carbono foi avaliado variando a tensão aplicada no processo entre 500 e 800 V. O estudo foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Na Figura 29, é apresentada a micrografia da superfície da amostra CNT_15min_500V, produzida sob uma tensão de 500 V durante 15 minutos.

Figura 29 – Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_500V (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

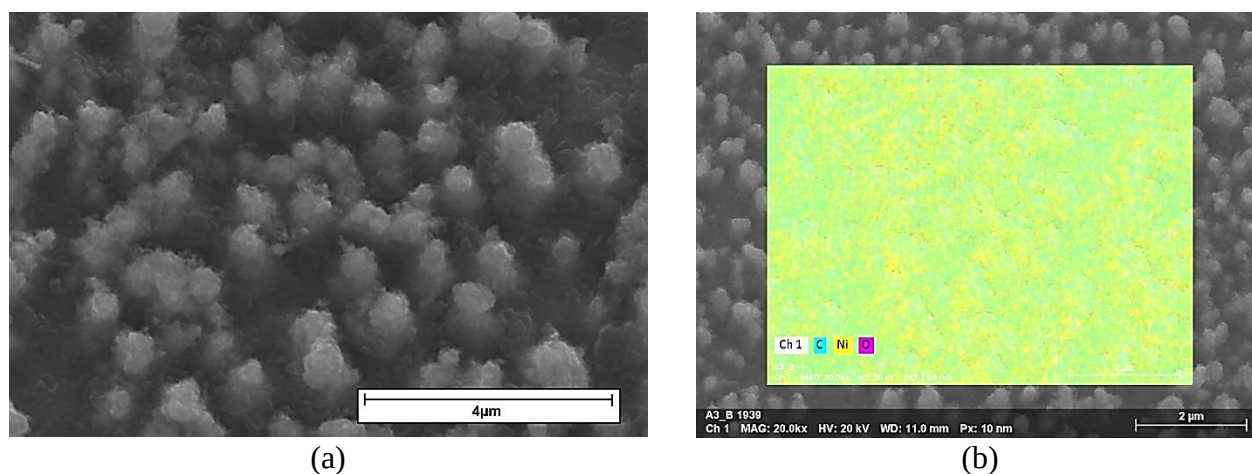
A amostra CNT_15min_500V apresentou o crescimento de estruturas em forma de partículas, conforme observado na Figura 29 (a). A análise de EDS revelou que essas estruturas são compostas por carbono (representado pela coloração azul), conforme mostrado na Figura 29 (b). Por outro lado, fora dessas partículas, foi identificada a predominância de níquel (representado pela coloração amarela).

O mapeamento de EDS foi realizado de forma semiquantitativa, indicando que o carbono apresentou $58,16\% \pm 2,56$, o níquel $39,46\% \pm 1,90$ e o oxigênio $2,38\% \pm 0,20$. Assim, a análise de mapeamento por EDS sugere a presença de carbono na superfície, o que pode indicar a nucleação de carbono nos centros catalíticos do substrato (Wunderlich, 2007).

Por outro lado, os resultados indicam que a tensão de 500 V fornece energia inferior à necessária para o crescimento das nanoestruturas de carbono para 15 minutos. Como relatados na literatura, para um crescimento eficiente dos CNTs é necessário que o plasma apresente uma energia suficiente para gerar um campo elétrico na região da bainha e assim favorecendo o crescimento direcionado dos nanotubos (Abdi; Arzi; Mohajerzadeh, 2008; Bell *et al.*, 2006).

A amostra CNT_30min_500V, crescida sob uma tensão de 500 V durante 30 minutos, é apresentada na Figura 30.

Figura 30 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_500V (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

Na Figura 30 (a), observa-se uma estrutura muito semelhante à da amostra CNT_15min_500V, em forma de partículas. No entanto, percebe-se um crescimento dos esferoides, o que pode ser explicado pelo maior tempo de crescimento. Na Figura 30 (b), é apresentado o mapeamento de EDS, onde é possível identificar uma região mais extensa

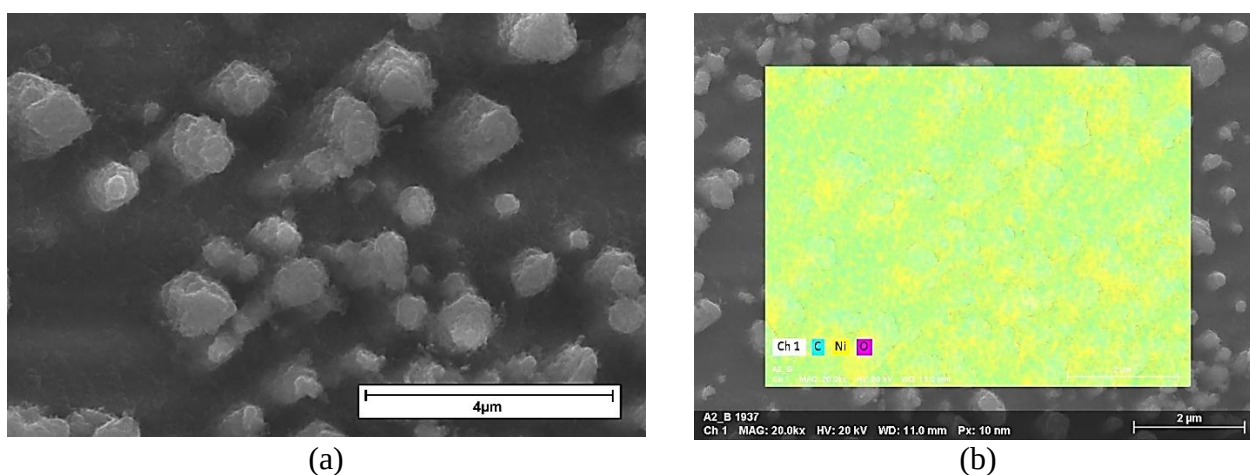
contendo carbono em comparação com a amostra crescida por 15 minutos, também justificável pelo aumento no tempo de crescimento.

O mapeamento de EDS foi quantificado de forma semiquantitativa, indicando que o carbono apresentou $68,11\% \pm 3,41$, o níquel $28,76\% \pm 1,64$ e o oxigênio $3,13\% \pm 0,29$.

Como observado nas amostras CNT_15min_500V e CNT_30min_500V a tensão de 500 V não foi suficiente para fornecer a energia necessária para o crescimento dos CNTs, mas apresenta energia suficiente para catalisar e nuclear carbono na superfície dos substratos. Observa-se também que o aumento do tempo não influencia na energia para o crescimento dos nanotubos. No entanto, o aumento do tempo de tratamento favoreceu o aumento do tamanho das partículas e na porcentagem de carbono presente na superfície.

O aumento da tensão de 500 V para 600 V foi realizado nas amostras CNT_15min_600V e CNT_30min_600V. A amostra CNT_15min_600V tem a sua análise por MEV apresentada na Figura 31.

Figura 31 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_600V (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

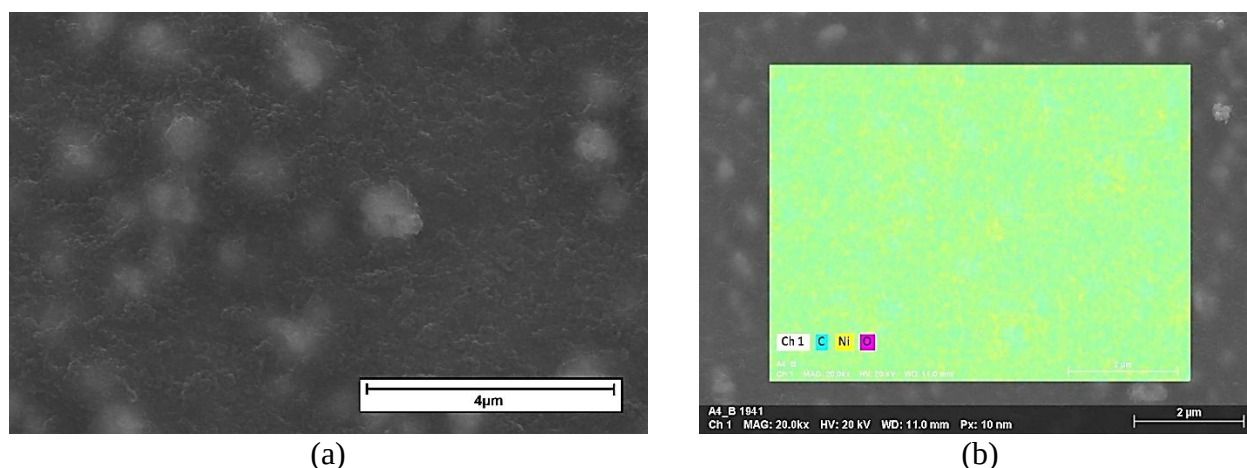
Na Figura 31 (a), observa-se uma estrutura semelhante à encontrada nas amostras obtidas com 500 V, caracterizada por uma formação em forma de partículas. No entanto, com 600 V, é possível verificar que, além do crescimento das partículas, ocorreu também um crescimento vertical aparente. Isso indica que a tensão de 600 V forneceu mais energia em comparação à de 500 V, promovendo a transição do mecanismo de catálise e nucleação para o início do crescimento vertical (Abdi; Arzi; Mohajerzadeh, 2008; Wunderlich, 2007).

O mapeamento de EDS, apresentado na Figura 31 (b), foi quantificado de forma

semiquantitativa, o carbono apresentou $65,17\% \pm 3,11$, o níquel apresentou $33,06\% \pm 1,78$ e o oxigênio apresentou $1,78\% \pm 0,18$. Esses resultados mostram que a CNT_15min_600V apresentou maior quantidade de carbono que a amostra CNT_15min_500V, indicando que a tensão influenciou na quantidade de carbono na estrutura formada, podendo ser explicado pelo aumento da energia do plasma, aumentando a quantidade de radicais de carbono livres para realizar ligações na estrutura (Meyyappan *et al.*, 2003).

Na Figura 32 é apresentada a análise de MEV da amostra CNT_30min_600V. Observa-se que, ao dobrar o tempo de crescimento de 15 para 30 minutos, ocorreu a estruturação de um filme, tornando as partículas menos evidentes, conforme mostrado na Figura 32 (a).

Figura 32- Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_600V (a) topografia (b) mapa de EDS.



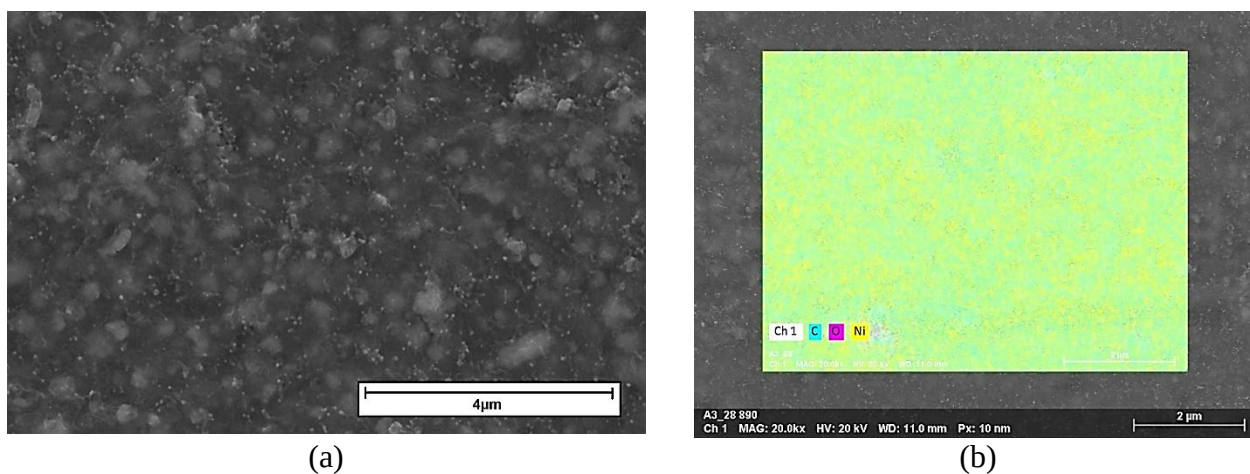
Fonte: Própria.

O mapeamento de EDS, apresentado na Figura 32 (b), revela uma área de coloração azul correspondente ao carbono, maior em comparação com as outras amostras. Isso indica uma maior quantidade de carbono na estrutura, o que é confirmado pela quantificação da composição: o carbono apresentou $79,71\% \pm 5,16$, o níquel $19,47\% \pm 1,50$ e o oxigênio $0,81\% \pm 0,14$.

Esse aumento na porcentagem de carbono pode ser explicado tanto pelo aumento da tensão, em comparação com a amostra CNT_30min_500V, quanto pelo aumento do tempo de crescimento, em relação à amostra CNT_15min_600V.

Os crescimentos realizados com a tensão de 700 V foram analisados por MEV, como apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_700V (a) topografia (b) mapa de EDS.

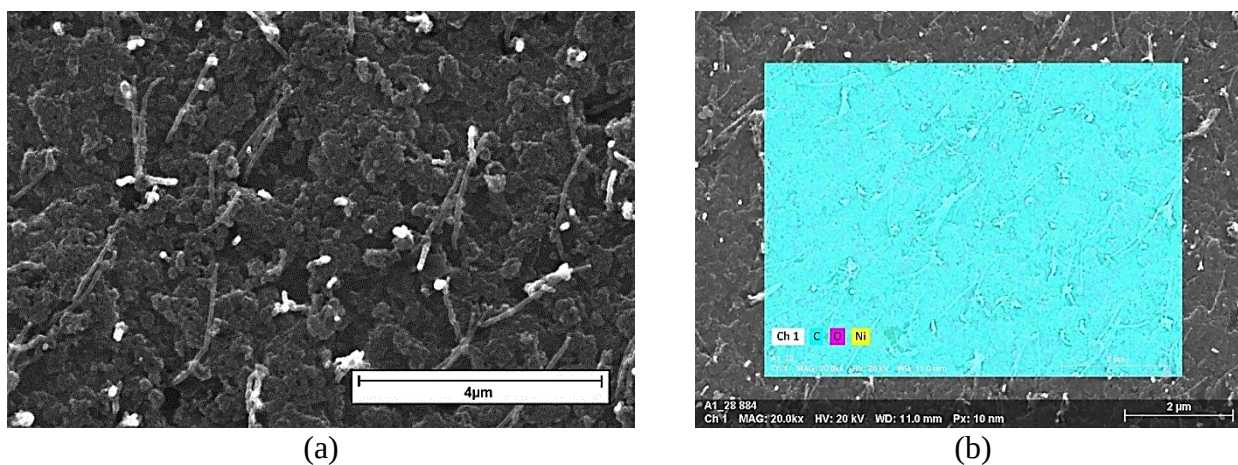


Fonte: Própria.

Observa-se na Figura 33 (a) a formação de pequeno e finos nanotubos de carbono, e eles não apresentam uma direção preferencial de crescimento. O mapeamento de EDS, mostrado na Figura 33 (b), foi quantificado, o carbono apresentou $75,76,11\% \pm 4,44$, o níquel apresentou $23,20\% \pm 1,60$ e o oxigênio apresentou $1,05\% \pm 0,15$. Com o aumento de tensão foi possível observar que 700 V forneceu energia suficiente ao plasma favorecendo o crescimento dos CNTs, que apresentaram diâmetros menores aos apresentados pelos centros catalíticos, e comprimentos curtos.

Na Figura 34 são apresentadas as análises de MEV e mapa de EDS da amostra CNT_30min_700V. Com o aumento do tempo de crescimento, foi observado que os CNTs apresentaram um aumento no diâmetro e no comprimento, além de uma redução na quantidade de CNTs superficiais, conforme ilustrado na Figura 34 (a). Essa dependência do diâmetro e do comprimento em relação ao tempo foi relatada por Il'in et.al (2019), que verificaram que, com o aumento do tempo, o diâmetro e o comprimento crescem de forma linear, assim como ocorre a desorientação dos CNTs com o aumento do tempo de crescimento (Il'in *et al.*, 2019). Na Figura 34 (b) é apresentado o mapeamento de EDS, no qual a coloração azul, correspondente ao carbono, é predominante, indicando uma maior quantidade de carbono na superfície. Essa observação é confirmada pela quantificação da composição, que revelou $96,19\% \pm 9,75$ de carbono, $0,87\% \pm 0,14$ de níquel e $2,94\% \pm 0,60$ de oxigênio.

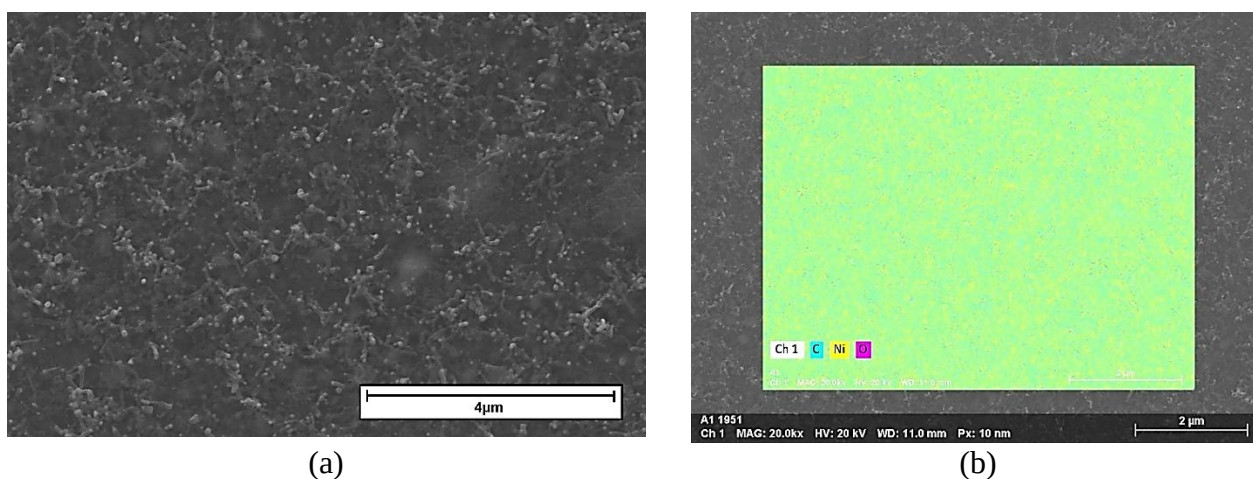
Figura 34 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_700V (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

O crescimento com aumento da tensão para 800 V é apresentado na Figura 35, que inclui a micrografia e o mapeamento de EDS.

Figura 35 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min_800V (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

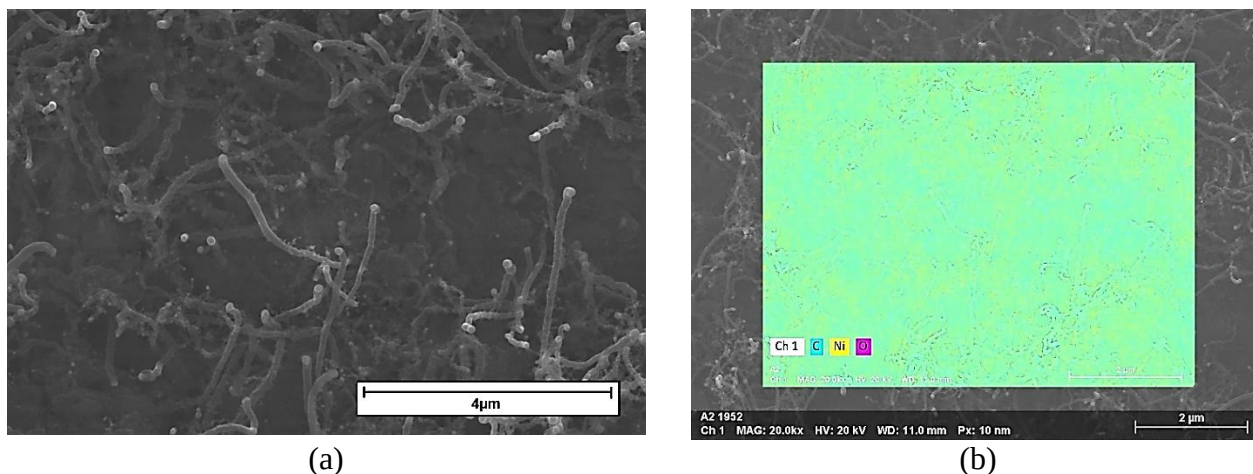
A superfície, ilustrada na Figura 35 (a), mostra a formação de CNTs com diâmetros semelhantes aos encontrados na amostra CNT_15min_700V. No entanto, para a amostra CNT_15min_800V, observa-se uma quantidade maior de nanotubos. Embora a tensão de 700 V já tenha fornecido energia suficiente para a formação dos nanotubos, o aumento da tensão

para 800 V influencia os centros catalíticos do substrato, promovendo sua reestruturação e redistribuição (Sankaran, 2011).

Na Figura 35 (b) é apresentado o mapa de EDS, onde observa-se uma maior distribuição de coloração azul, correspondente ao carbono semelhante aos apresentados pelas outras amostras. O mapeamento foi quantificado apresentando carbono com $78,87\% \pm 4,75$, o níquel apresentou $20,25\% \pm 1,44$ e o oxigênio apresentou $0,65\% \pm 0,14$.

Para o aumento do tempo de crescimento de 15 para 30 minutos, foi observado que os CNTs apresentaram um aumento em seu diâmetro e em seu comprimento, como pode ser observado na Figura 36.

Figura 36 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min_800V (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

Na Figura 36 (a) observa-se também que em relação a amostra CNT_30min_700V os CNTs apresentaram uma quantidade, diâmetro e comprimentos maiores. Na Figura 36 (b) é apresentado o mapeamento de EDS, que é observado a coloração azul de forma distribuída pela superfície, que é cor correspondente ao carbono, que pode ser quantificado a composição, o carbono apresentou $88,63\% \pm 7,26$, o níquel apresentou $10,99\% \pm 1,11$ e o oxigênio apresentou $0,39\% \pm 0,11$, indicando o carbono como elemento predominante na superfície.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, fornecendo informações sobre as estruturas formadas, como a presença de estruturas ordenadas ou desordenadas, densidade de defeitos e níveis de dopagem em materiais à base de carbono. As principais bandas características do espectro de CNTs são as bandas D, G e 2D. A banda G é localizada em aproximadamente 1585 cm^{-1} , representando um modo de vibração de primeira ordem (com

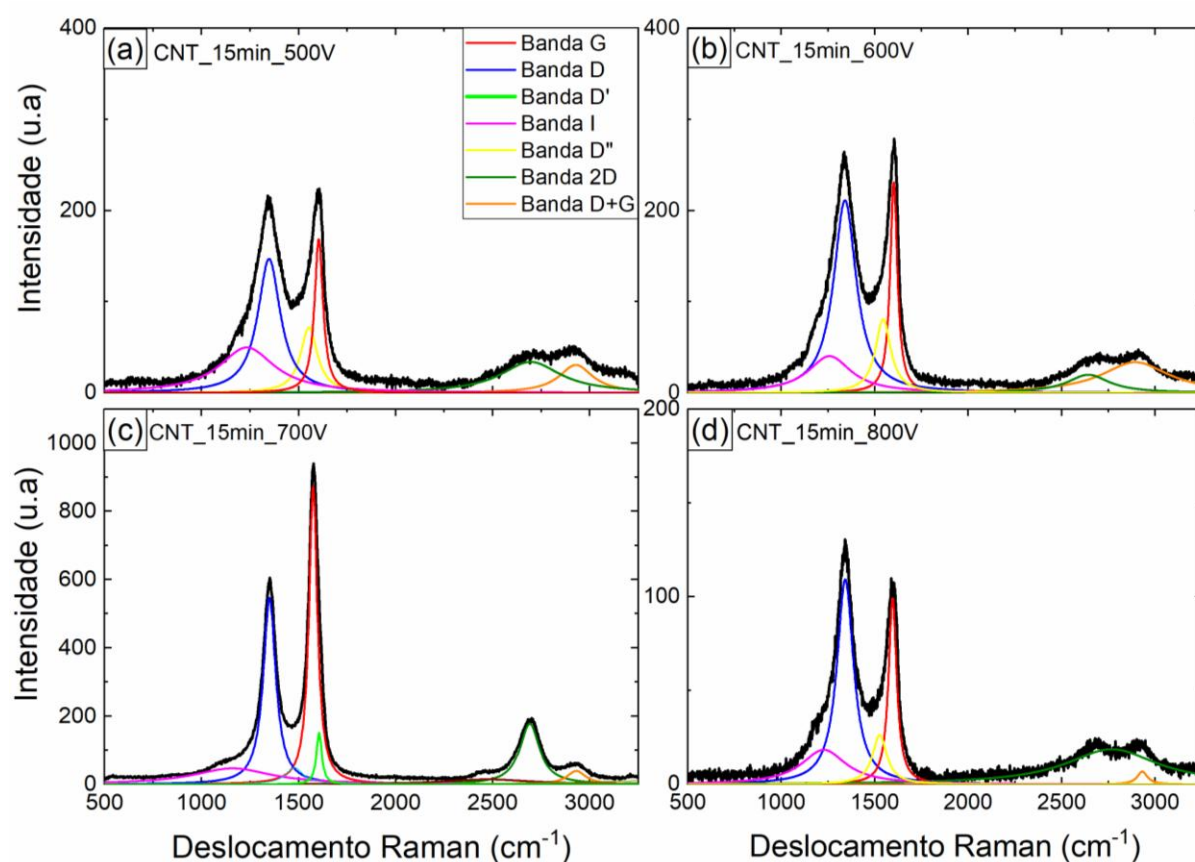
simetria E2g), associado ao alongamento da ligação C-C em camadas gráficas altamente ordenadas, com predominância de estrutura de hibridização sp^2 (Ferrari; Basko, 2013).

A banda D em aproximadamente 1340 cm^{-1} , resulta de um modo de segunda ordem, processos envolvendo dupla ressonância, que geram o modo de respiração dos átomos no anel de grafeno, e pode ser diretamente relacionada com a presença de defeitos na estrutura, como também a presença de hibridização sp^3 , devido a distorção da rede sp^2 com a presença dessa hibridização, criando desordem na estrutura (Ferrari; Robertson, 2004).

A banda 2D também está relacionada com um processo de segunda ordem, envolvendo o espalhamento de dois fótons. Porém, para essa banda a sua presença não está relacionado com defeitos ou desordem, como ocorre para a banda D (Ferrari; Basko, 2013).

Na Figura 37 apresenta os espectros Raman das amostras com a variação de tensão crescidas por 15 minutos de crescimento.

Figura 37 – Espectros Raman das amostras crescidas com variação de tensão por 15 minutos, (a) CNT_15min_500V, (b) CNT_15min_600V, (c) CNT_15min_700V e (d) CNT_15min_800V.



Fonte: Própria.

Observa-se que os espectros obtidos com a variação de tensão apresentaram características típicas de estruturas carbonosas, em todas as tensões dos espectros Raman apresentaram as bandas D, G e 2D, que são as bandas características do grafeno. Como os CNTs são folhas de grafeno enroladas, é esperado no espectro característico a presença dessas bandas principais. Além dessas bandas principais os espectros também apresentaram as bandas D', D'', I e D+G; a banda D' é localizada adjacente a banda G, também é um modo de ressonância dupla ativados pelos defeitos (Ferrari; Basko, 2013; Zdrojek *et al.*, 2004). Já a banda D'' é encontrada em aproximadamente em 1500 cm^{-1} , que correspondem a uma estrutura amorfa da ligação sp^2 do carbono (Choi; Min; Jeong, 2013). A banda I também é relacionada a estrutura desordenada dos nanotubos de carbono, localizada em 1180 cm^{-1} (Angoni, 1993; Sharifi *et al.*, 2012). A banda D+G também é um modo de segunda ordem, combinando as ressonâncias da banda D e da banda G; essa banda D+G costuma ter baixa intensidade (Thapliyal *et al.*, 2022; Zdrojek *et al.*, 2004).

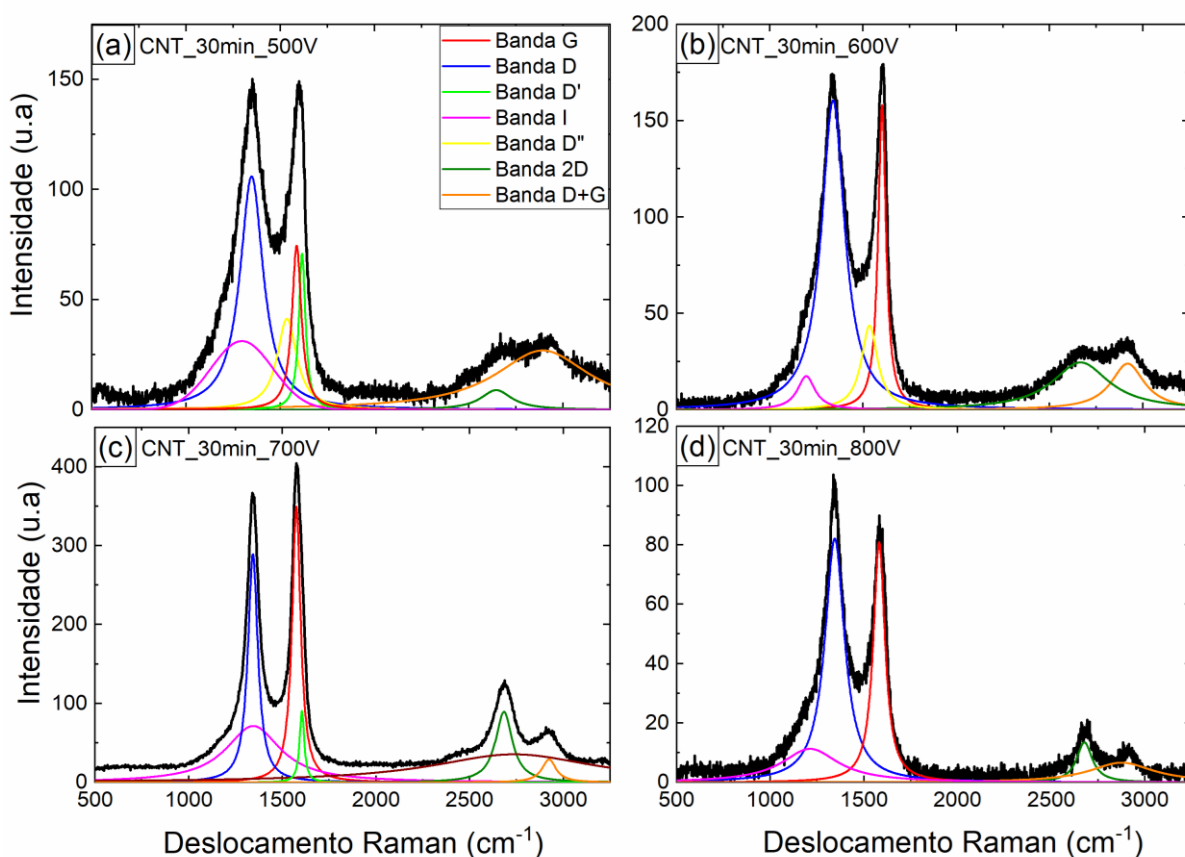
As amostras CNT_15min_500V (Figura 37 (a)) e CNT_15min_600V (Figura 37 (b)) apresentaram bandas I e D'', que estão relacionadas a desordem e a presença de carbono amorfo (Angoni, 1993; Choi; Min; Jeong, 2013; Sharifi *et al.*, 2012). Essas bandas observadas e as micrografias das superfícies via MEV sem a formação de nanotubos de carbono aparentes, evidenciam a influência da tensão na catalise dos nanotubos de carbono por plasma. Por outro lado, a amostra CNT_15min_800V (Figura 37 (d)), também apresenta essas bandas I e D'', porém na micrografia da superfície via MEV é observado a presença de nanotubos de carbono pela superfície, indicando que a tensão de 800V é suficiente para que ocorra a catalise dos nanotubos, no entanto com uma densidade de desordem maior em comparação com a amostra CNT_15min_700V (Figura 37 (c)).

A amostra CNT_15min_700V (Figura 37 (c)) apresenta espectro característico de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), conforme descrito por Thapliyal *et al.* (2022). O autor destaca algumas diferenças fundamentais entre os SWCNTs (nanotubos de carbono de parede única) e os MWCNTs, como a presença de apenas uma banda G nos MWCNTs, ao contrário das duas bandas G- e G+ observadas nos SWCNTs. Além disso, os MWCNTs exibem uma baixa intensidade da banda 2D, característica que pode ser atribuída à quantidade de camadas de grafeno na estrutura. Quanto mais larga for a banda 2D, maior será o número de camadas presentes, sendo estas uma marca distintiva dos MWCNTs (Dresselhaus, Millie S. *et al.*, 2005; Thapliyal *et al.*, 2022).

Ao dobrar o tempo de tratamento do crescimento dos CNTs, os espectros Raman apresentados são semelhantes aos encontrados para os crescimentos com 15 minutos e com a

presença das mesmas bandas características, como observado na Figura 38, em que os espectros com a variação de tensão no crescimento por 30 minutos são apresentados.

Figura 38 – Espectros Raman das amostras crescidas com variação de tensão por 30 minutos, (a) CNT_30min_500V, (b) CNT_30min_600V, (c) CNT_30min_700V e (d) CNT_30min_800V.



Fonte: Própria.

As amostras CNT_30min_500V (Figura 38 (a)) e CNT_30min_600V (Figura 38 (b)) apresentam espectros semelhantes aos obtidos nas amostras CNT_15min_500V e CNT_15min_600V, evidenciando que para essas tensões o tempo não apresenta influência significativa na catalise dos CNTs a plasma, corroborando com as características das micrografias das superfícies via MEV, onde não é observado a formação de nanotubos de carbono. Dessa forma, pode-se sugerir que nas tensões de 500 e 600V não fornece energia suficiente ao plasma para que ocorra a catalise e crescimento dos CNTs independente do tempo de tratamento.

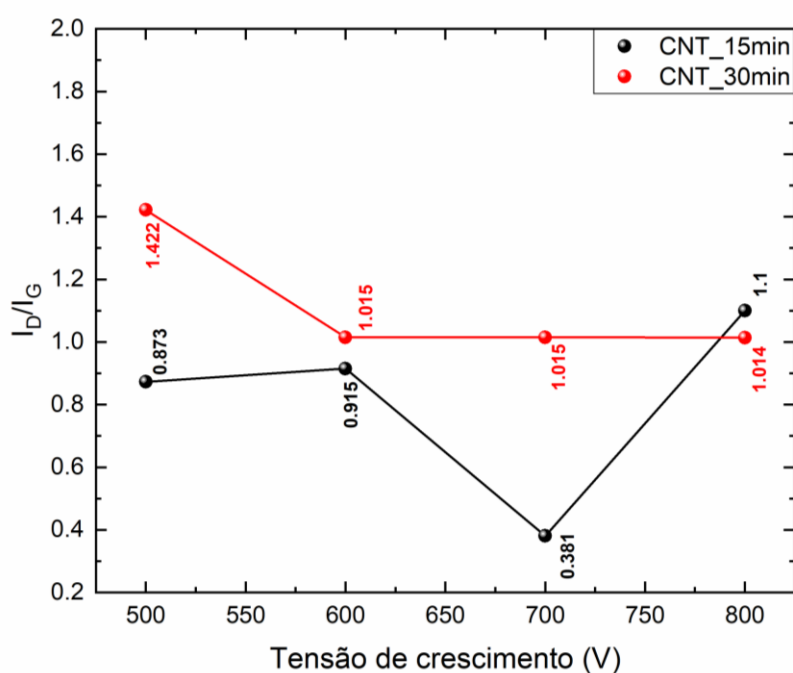
No entanto, as amostras CNT_30min_700V (Figura 38 (c)) e CNT_30min_800V (Figura 38 (d)) também apresentam espectros semelhantes aos obtidos nas amostras

CNT_15min_700V e CNT_15min_800V, indicando que para essas tensões o tempo não apresentou efeito significativo na catalise dos CNTs por plasma, mas observando as micrografias das superfícies via MEV é possível observar a influência do tempo nos crescimentos dos nanotubos. Assim podendo sugerir que o crescimento dos CNTs é dependente do tempo de tratamento.

Os espectros Raman fornecem parâmetros importantes para a caracterização das estruturas carbonosas, como a razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), que pode informar características estruturais do material (Jorio; Souza, 2016). Quando observamos os materiais a base de carbono com caráter cristalino o valor da razão I_D/I_G tendendo a zero, a estrutura apresenta uma menor densidade de defeitos, devido a banda D ser diretamente relacionada a quantidade de defeitos da estrutura, quanto menor a intensidade da banda D e maior intensidade da banda G, maior a tendência do valor da razão I_D/I_G ser próximo de zero (Choi; Min; Jeong, 2013; Saito *et al.*, 2011). No entanto, quando observa-se materiais a base de carbono com caráter amorfo a razão I_D/I_G apresenta valor tendendo a zero, a estrutura apresenta cristalinidade mais baixa que as folha de grafite, indicando uma estrutura mais amorfa, mais desordenada (Robertson, 2002; Zielinski *et al.*, 2020).

A Figura 39 apresenta as razões I_D/I_G das amostras CNT_15min e CNT_30min em função da tensão de crescimento.

Figura 39 – Razão I_D/I_G das amostras CNT_15min e CNT_30min.



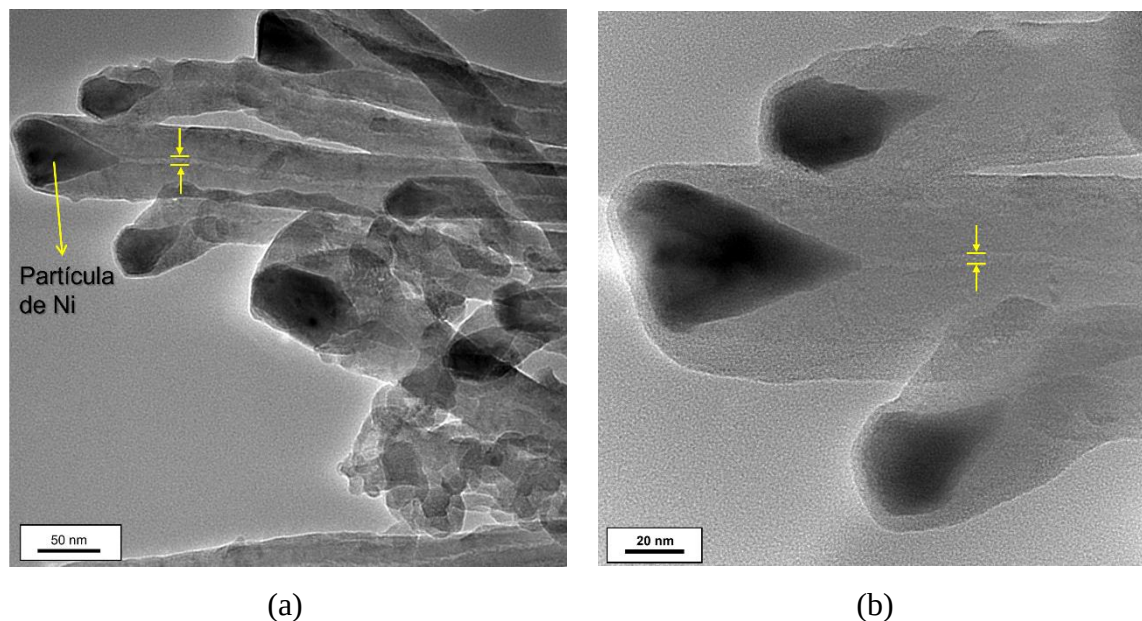
Fonte: Própria.

Para o tempo de crescimento de 15 minutos, observa-se que não apresenta uma linearidade com o aumento da tensão, a razão I_D/I_G apresenta um sutil aumento de 0,873 para 0,915 na faixa de 500 V para 600 V, observando que nessas tensões as amostras não apresentam a presença de nanotubos de carbono. Porém, ao aumentar a tensão para 700 V a razão I_D/I_G apresenta uma grande redução de 0,381, considerando que nessa tensão ocorreu a formação de nanotubos de carbono, essa redução na razão I_D/I_G indica que a estrutura crescida de CNTs se tornam mais ordenadas na tensão de 700 V ao comparar com as amostras CNT_15min_500V e CNT_15min_600V. No entanto, ao aumentar a tensão para 800 V observa-se a razão I_D/I_G aumenta significativamente para 1,1, mas mesmo com um aumento na intensidade da banda D na amostra CNT_15min_800V há a presença de nanotubos de carbono, indicando que os nanotubos crescidos em 800 V apresentando uma densidade de defeitos maior que para os crescidos em 700 V (CNT_15min_800V).

Quando o tempo de crescimento é ampliado para 30 minutos, é observado um aumento na razão I_D/I_G de 1,422 na tensão de 500 V (CNT_30min_500V), que não apresenta nanotubos de carbono em sua superfície. No entanto, para tensões a partir de 600 V (CNT_30min_600V, CNT_30min_700V e CNT_30min_800V) os valores de I_D/I_G estabilizam próximo de 1,015, sugerindo que, para tensão a partir de 600 V em tempos mais longos não exerce uma influência significativa na estrutura. No entanto, é observado que ao comparar as amostras com a mesma tensão nos tempos de 15 e 30 min, em tempos maiores de crescimento as razões I_D/I_G aumentam, com exceção da tensão de 800 V. Esse comportamento indica que com o aumento do tempo de crescimento as estruturas apresentam maior densidade de defeitos.

A amostra CNT_15min_700V foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de forma representativa das amostras com a presença de CNTs, para observar a forma, diâmetro e número de camadas dos nanotubos. Observa-se que os nanotubos são de múltiplas paredes, com o crescimento de ponta, onde a partícula catalisadora fica na extremidade dos nanotubos e fechando eles (Wunderlich, 2007). Os nanotubos apresentam diâmetros das partículas de níquel da ponta dos nanotubos em média de 41,06 nm $\pm$ 14,17, apresentaram diâmetro interno dos nanotubos em média de 6,97 nm $\pm$ 1,29, apresentaram diâmetro externo dos nanotubos em média de 63,66 nm $\pm$ 11,01 e apresentaram aproximadamente 30 camadas, como pode ser observado na Figura 40 apresentado a micrografia via MET da amostra CNT_15min_700V.

Figura 40 – Micrografias obtidas por MET da amostra CNT_15min_700V.



Fonte: Própria.

Com os resultados obtidos com a variação da tensão no crescimento dos CNTs, verificou-se que, nas tensões entre 500 e 600 V, o plasma não apresenta energia suficiente para o crescimento dos nanotubos para que seja iniciado o crescimento dos nanotubos de carbono. Contudo, as superfícies exibem quantidades significativas de carbono, o que indica a ocorrência dos processos de catálise e nucleação de carbono, que correspondem às etapas iniciais do mecanismo de crescimento dos nanotubos (Wunderlich, 2007).

Por outro lado, ao aplicar tensões entre 700 e 800 V, o plasma possui energia suficiente para permitir o crescimento dos nanotubos, evidenciado pela presença de nanotubos na superfície do substrato, além de uma quantidade considerável de carbono na superfície (Abdi; Arzi; Mohajerzadeh, 2008; Bell *et al.*, 2006; Meyyappan *et al.*, 2003).

Os espectros Raman não mostraram modificações significativas com o aumento da tensão ou do tempo de crescimento. No entanto, foi possível identificar que as estruturas formadas são semelhantes aos nanotubos de múltiplas paredes (MWCNTs).

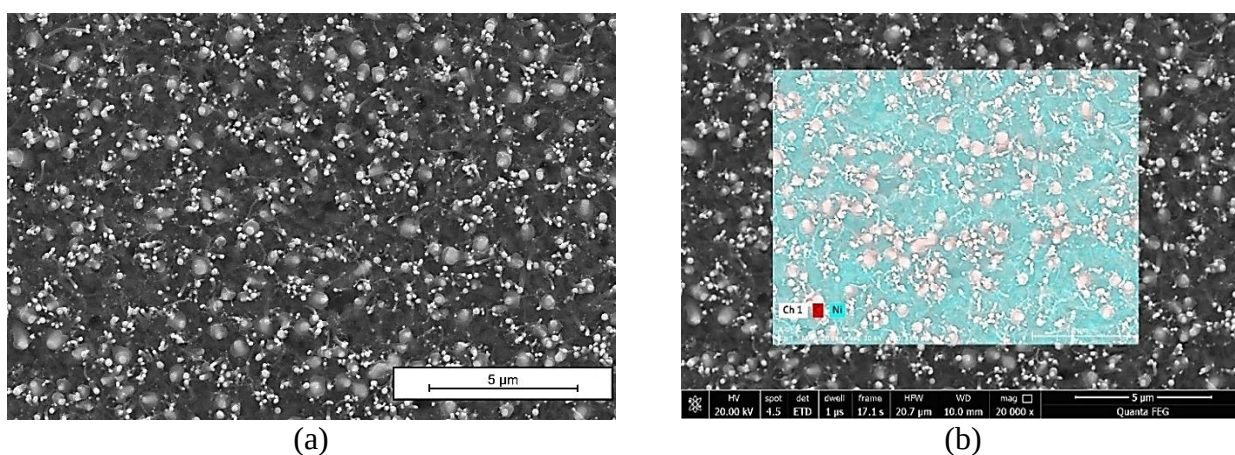
A análise Raman forneceu os parâmetros de I_D/I_G , que indicaram a influência da tensão na ordem da estrutura formada (Thapliyal *et al.*, 2022). As imagens obtidas por MET das amostras com formação de CNTs confirmaram que os nanotubos crescidos são de múltiplas paredes, corroborando com as características observadas nos espectros Raman.

6.3 EFEITO DO TEMPO NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

O efeito do tempo no crescimento dos CNTs foi avaliado variando o tempo de crescimento com uma taxa de aumento de 5 minutos, então os crescimentos foram realizados com 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.

Na Figura 41 são apresentadas as micrografias da amostra CNT_5min. Na Figura 41 (a) é possível verificar que com 5 minutos de crescimento já tem a formação de alguns nanotubos de carbono, no entanto, há a presença de muitos centros catalíticos na superfície. No mapeamento de EDS é verificado que nos centros catalíticos apresenta a coloração vermelha, indicando a presença de carbono, apresentado na Figura 41 (b).

Figura 41 - Micrografia da superfície da amostra CNT_5min (a) topografia (b) mapa de EDS.

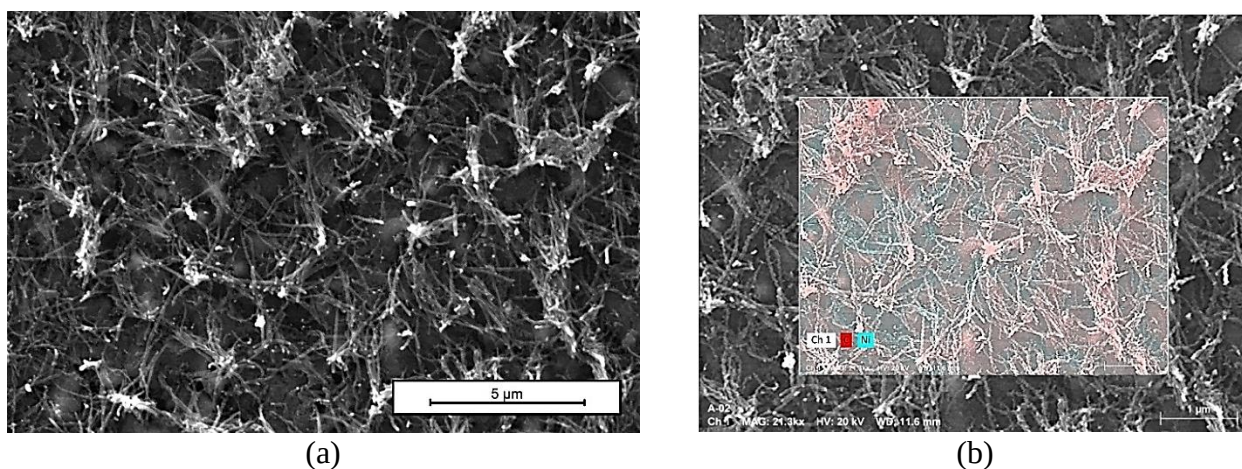


Fonte: Própria.

Dessa forma, podendo propor que com 5 minutos de crescimento, se predomina a primeira etapa do mecanismo de crescimento de CNTs (Meyyappan *et al.*, 2003; Wunderlich, 2007).

Na Figura 42 são apresentadas as micrografias da amostra CNT_10min. Na Figura 42 (a) é possível notar que com 10 minutos de crescimento a superfície apresenta uma grande quantidade de CNTs com diâmetros pequenos, e com uma redução nos centros catalíticos expostos na superfície. Com o mapeamento de EDS é verificado pouquíssimas regiões com a coloração azul, indicado uma quantidade de níquel na superfície, apresentado na Figura 42 (b).

Figura 42 - Micrografia da superfície da amostra CNT_10min (a) topografia (b) mapa de EDS.

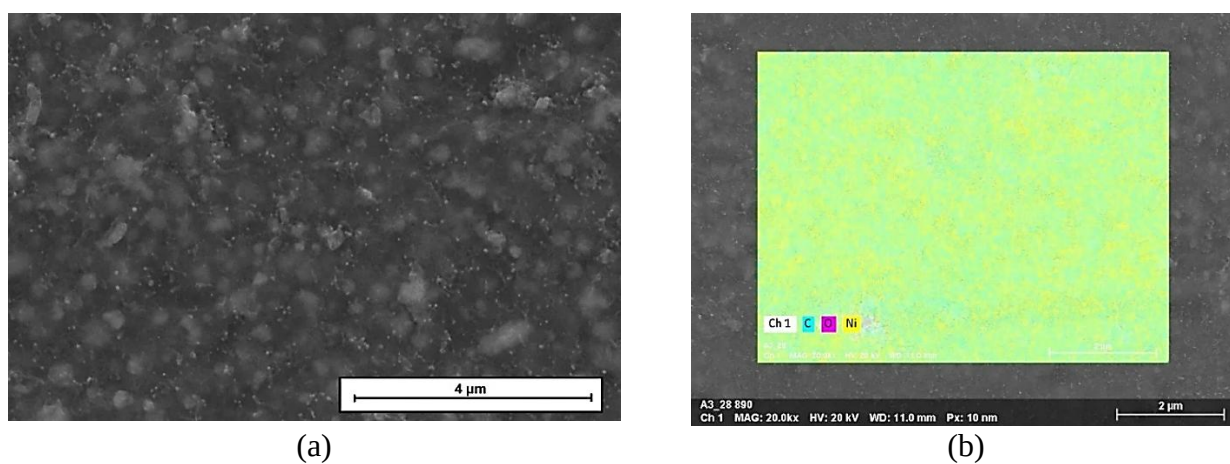


Fonte: Própria.

Esse resultado mostra que, com o crescimento de 10 minutos, ocorre a formação de uma grande quantidade de nanotubos na superfície, cobrindo o substrato de níquel. Assim, pode-se sugerir que, com 10 minutos de crescimento, predomina a segunda etapa do mecanismo de crescimento de CNTs: a etapa de crescimento propriamente dita (Meyyappan *et al.*, 2003; Wunderlich, 2007).

Na Figura 43 são apresentadas as micrografias via MEV e o mapa de composição química por EDS da amostra CNT_15min.

Figura 43 - Micrografia da superfície da amostra CNT_15min (a) topografia (b) mapa de EDS.



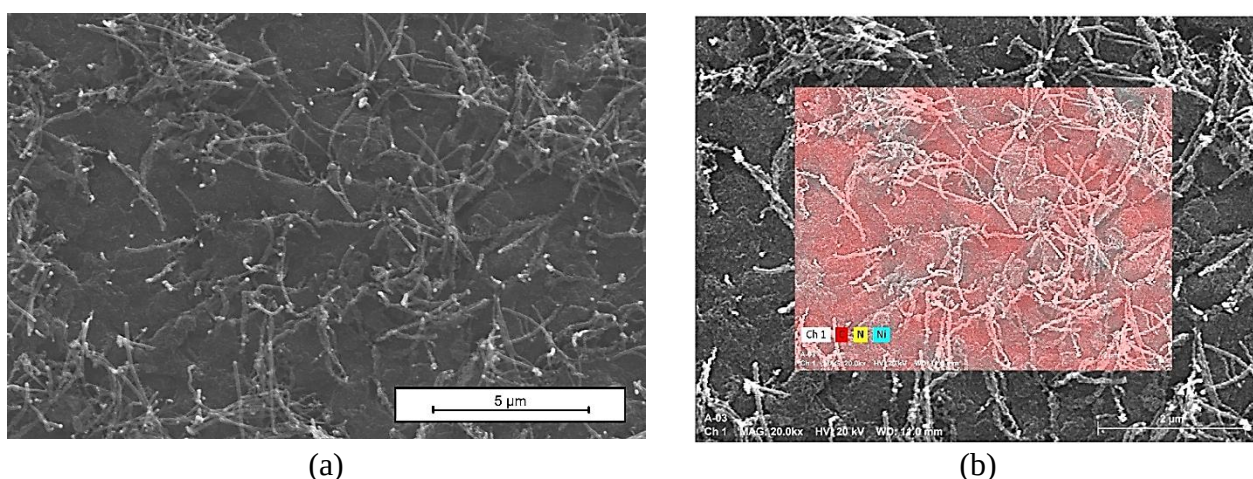
Fonte: Própria.

Na Figura 43 (a) observa-se que com 15 minutos de crescimento a superfície apresenta uma redução quantidade de CNTs na superfície, e com alguns centros catalíticos expostos na superfície. Com o mapeamento de EDS é verificado algumas regiões com a coloração amarela, indicado uma certa quantidade de níquel na superfície, como apresentado na Figura 43 (b).

Esses resultados mostram que o crescimento de 15 minutos apresenta um aumento na densidade dos nanotubos obtendo um aspecto de um filme. Dessa forma, pode-se propor que com 15 minutos de crescimento, ainda se predomina a segunda etapa do mecanismo de crescimento de CNTs, a etapa de crescimento de fato (Meyyappan *et al.*, 2003; Santhosh *et al.*, 2018; Wunderlich, 2007).

Na Figura 44 são apresentadas as micrografias via MEV da amostra CNT_20min, com o mapeamento de EDS.

Figura 44 - Micrografia da superfície da amostra CNT_20min (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

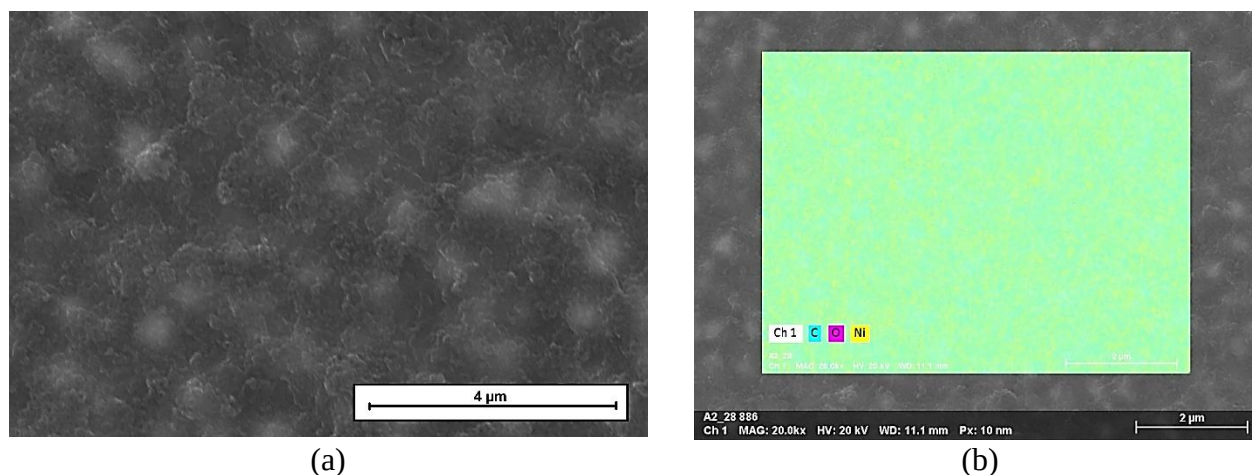
Na Figura 44 (a) observa-se que com 20 minutos de crescimento a superfície apresenta um aumento quantidade de CNTs na superfície novamente, e com alguns centros catalíticos expostos na superfície. No mapeamento de EDS apresentado na Figura 44 (b), é verificado algumas regiões com a coloração azul, indicado uma certa quantidade de níquel na superfície, mas com predominância de carbono (cor vermelha).

Dessa forma, os resultados mostram que com o crescimento de 20 minutos apresenta um aumento dos CNTs na superfície, mas também é notado uma estrutura em forma de filme, podendo propor que com 20 minutos de crescimento, ainda se predomina a segunda etapa do mecanismo de crescimento de CNTs, como com 15 minutos, porém é observado um

crescimento em camadas.

Na Figura 45 são apresentadas as micrografias via MEV da amostra CNT_25min como o mapa de composição química por EDS.

Figura 45 - Micrografia da superfície da amostra CNT_25min (a) topografia (b) mapa de EDS.



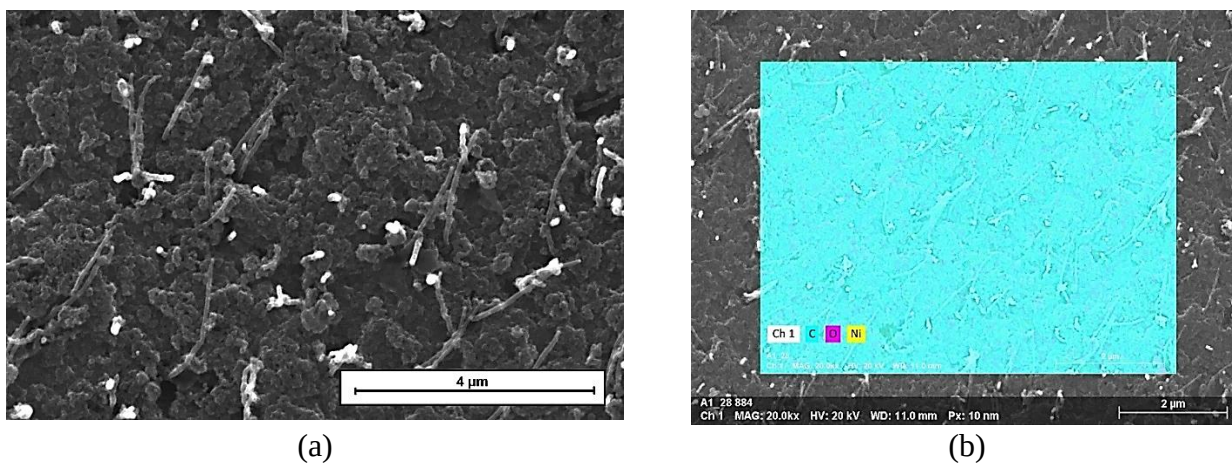
Fonte: Própria.

Na Figura 45 (a) observa-se que com 25 minutos de crescimento a superfície apresenta uma ausência de CNTs na superfície, e sim apresenta a formação de uma estrutura semelhante à de um filme denso, e com alguns centros catalíticos expostos na superfície. No mapeamento de EDS apresentado na Figura 45 (b), é verificada algumas regiões com a coloração azul, indicando uma predominância de carbono (cor azul).

Dessa forma, os resultados mostram que o crescimento de 25 minutos apresenta uma ausência dos CNTs na superfície, como se os CNTs tivessem cobertos por uma estrutura mais densa com alguns centros catalíticos.

Na Figura 46 são apresentadas as micrografias via MEV e como o mapeamento de composição química por EDS da amostra CNT_30min. Na Figura 46 (a) observa-se que com 30 minutos de crescimento a superfície apresenta o aparecimento de novos CNTs na superfície, e com alguns centros catalíticos expostos na superfície. No mapeamento de EDS apresentado na Figura 46 (b), é verificada uma predominância de carbono (cor azul).

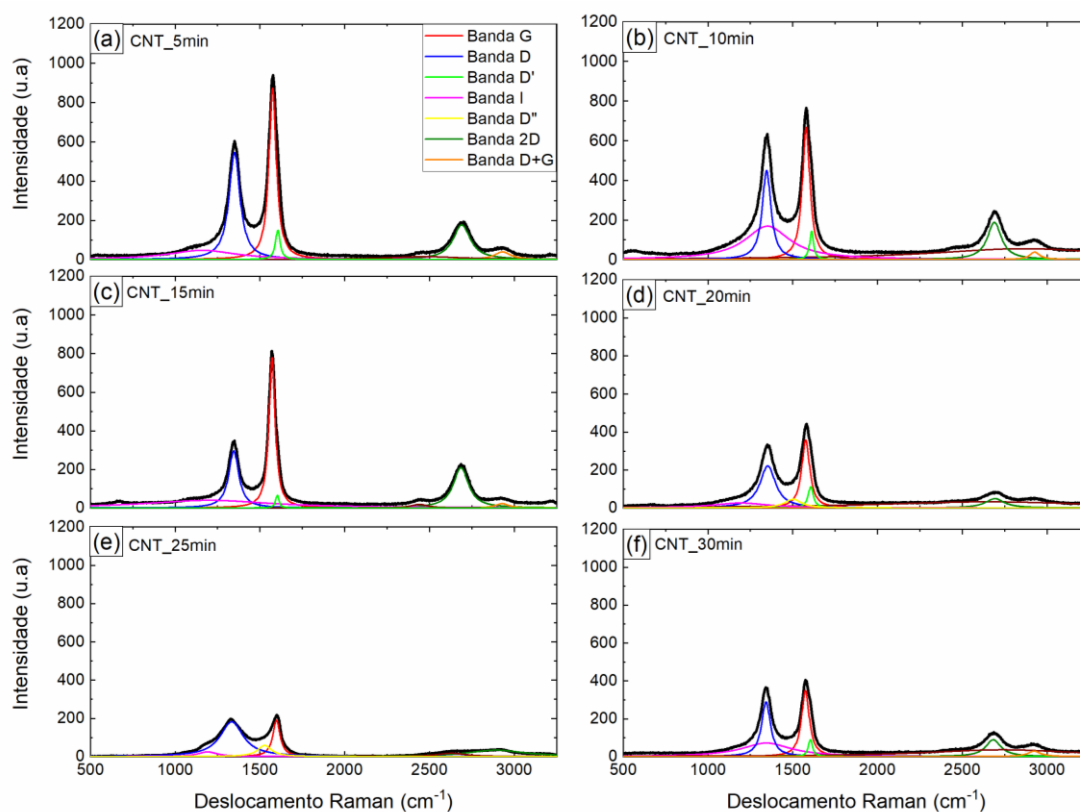
Figura 46 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min (a) topografia (b) mapa de EDS.



Fonte: Própria.

Na Figura 47 são apresentados os espectros Raman com o estudo do efeito do tempo de crescimento dos CNTs.

Figura 47- Espectros Raman das amostras crescidas com variação de tempo de crescimento, (a) CNT_5min, (b) CNT_10min, (c) CNT_15min, (d) CNT_20min, (e) CNT_25min e (f) CNT_30min.



Fonte: Própria.

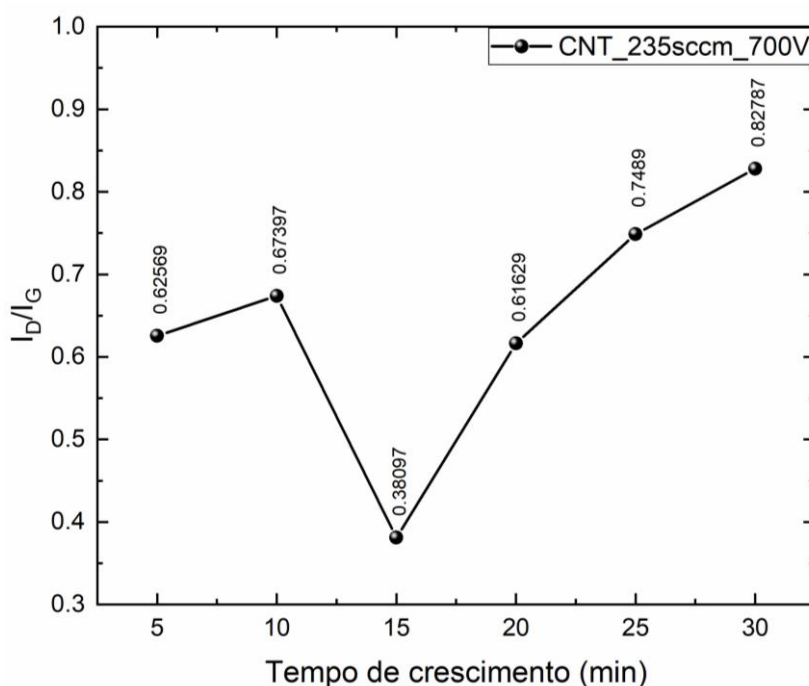
Os espectros Raman para os diferentes tempos de crescimento dos CNTs são semelhantes aos característicos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), apresentando as bandas D, G, I, D', D'', 2D e D+G (Choi; Min; Jeong, 2013). Observam-se alterações nas intensidades e posições das bandas, indicando diferenças nas características das amostras crescidas em diferentes tempos. As bandas D, I, D', D'' e D+G estão associadas à desordem estrutural (Angoni, 1993; Choi; Min; Jeong, 2013; Ferrari; Basko, 2013; Sharifi *et al.*, 2012; Thapliyal *et al.*, 2022; Zdrojek *et al.*, 2004).

As amostras CNT_5min (Figura 47 (a)), CNT_15min (Figura 47 (c)), CNT_20min (Figura 47 (d) e CNT_30min (Figura 47 (f)) apresentaram uma redução na intensidade da banda D+G em comparação com as outras amostras, o que sugere uma diminuição na desordem da estrutura (Thapliyal *et al.*, 2022).

Além disso, a amostra CNT_25min (Figura 47 (e)) apresentou um ombro próximo a 1270 cm^{-1} , característico de ligações C-H (Lu, Yunxiang *et al.*, 2023). Isso indica uma alta proporção de hidrogênio e uma estrutura mais desordenada nos nanotubos obtidos (Angoni, 1993; Sharifi *et al.*, 2012).

Na Figura 48, são apresentadas as razões I_D/I_G das amostras CNT_235sccm_700V em função do tempo de crescimento.

Figura 48– Razão I_D/I_G das amostras CNT_235sccm_700V em relação ao tempo de crescimento.

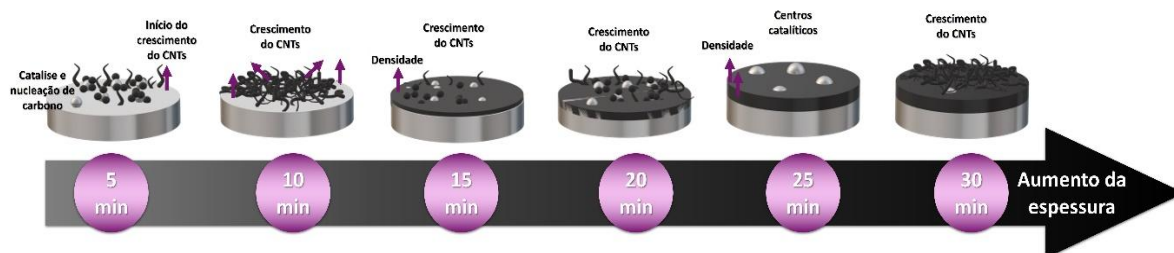


Fonte: Própria.

Observa-se que os valores de I_D/I_G não apresentam uma relação linear com o tempo de crescimento. Para o tempo de crescimento de 5 a 10 minutos, observa-se que a razão I_D/I_G tem um sutil aumento, indicando que, com o aumento do tempo, as estruturas crescidas apresentam maior desordem. No entanto, com o aumento do tempo de crescimento para 15 minutos, é observada uma redução na razão I_D/I_G , sugerindo que, nesse período, a estrutura se torna mais ordenada em comparação com as demais. Por outro lado, quando o tempo de crescimento é ampliado para 20 a 30 minutos, verifica-se novamente um aumento na razão I_D/I_G , indicando que tempos de crescimento mais longos exercem influência significativa na ordenação da estrutura (Zielinski *et al.*, 2020).

Com o estudo do efeito do tempo, foi possível propor um mecanismo de crescimento para os CNTs, considerando o modelo já estabelecido na literatura (Meyyappan *et al.*, 2003; Wunderlich, 2007), e os resultados obtidos neste estudo. Dessa forma, uma representação do mecanismo é apresentada na Figura 49.

Figura 49 – Representação das etapas de crescimento em função do tempo.



Fonte: Própria.

Observa-se que as etapas representadas em função do aumento do tempo correspondem ao comportamento identificado no estudo do efeito do tempo no crescimento dos nanotubos. Com 5 minutos de crescimento, verifica-se a presença de carbono na superfície do substrato, além de centros catalíticos que favorecem a nucleação de carbono e o início do crescimento dos CNTs.

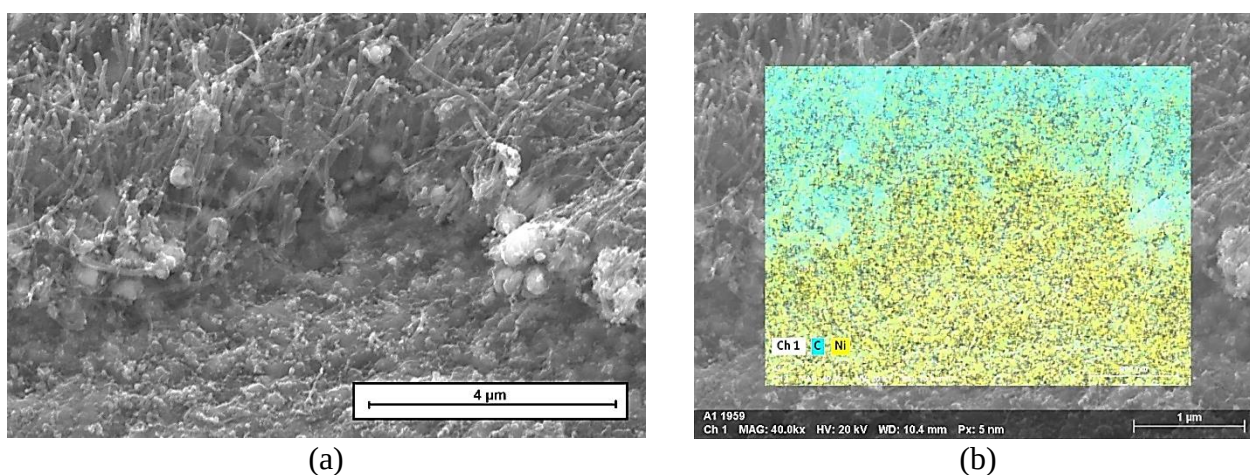
Com 10 minutos, há um aumento na taxa de crescimento dos CNTs, com um crescimento sem direção preferencial, além da presença de alguns centros catalíticos. Já aos 15 minutos, observa-se um aumento na densidade estrutural, bem como a presença de alguns CNTs.

Com 20 minutos de crescimento, verifica-se um aumento significativo na quantidade de CNTs na superfície. Aos 25 minutos, há um aumento ainda maior na densidade estrutural,

acompanhado da ausência de CNTs na superfície, mas com a presença de alguns centros catalíticos. Por fim, com 30 minutos de crescimento, é possível observar o surgimento de novos CNTs na superfície.

Esse mecanismo de crescimento estrutural em forma de camadas com o aumento do tempo de crescimento pode ser confirmado com a micrografia da amostra CNT_30min, apresentada na Figura 50. Observa-se que a amostra apresenta a formação de CNTs desde o substrato de níquel, como observado na Figura 50 (a), sem a presença de filmes ou camadas diferentes, indicando que ocorre uma densificação dos CNTs que se assemelha ao um filme contínuo. No mapeamento de EDS é possível observar a região rapada apresentando a exposição do substrato de níquel e a região com os CNTs sendo crescidos desde o substrato, como apresentado na Figura 50 (b).

Figura 50 - Micrografia da superfície da amostra CNT_30min (a) topografia transversal (b) mapa de EDS.



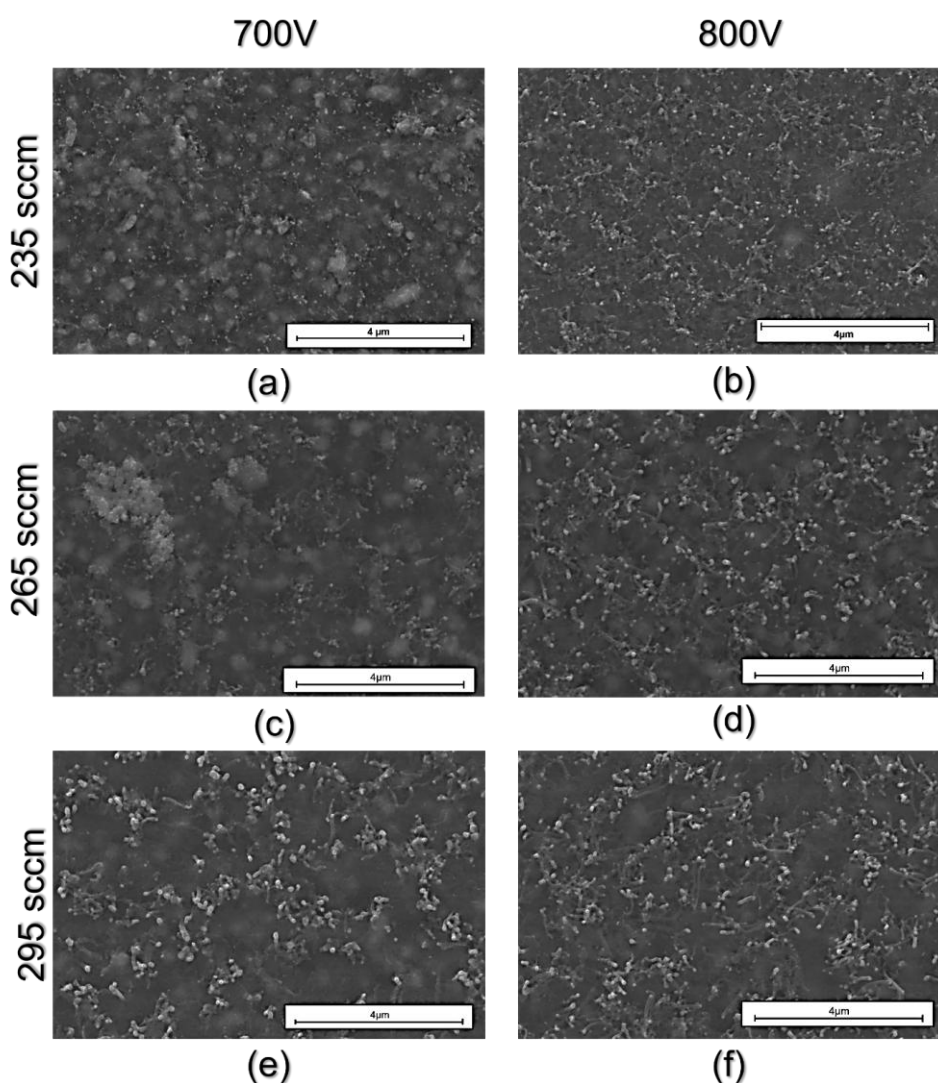
Fonte: Própria.

Dessa forma então, o aumento do tempo de crescimento apresenta um aumento tanto do comprimento como da qualidade de nanotubos formados. Observa-se que para tempos maiores de crescimento não há alteração significativa nos CNTs, mas há a dependência do comprimento dos nanotubos. Assim, a literatura supõe que nos estágios iniciais ocorre o aumento simultâneo dos comprimentos com o diâmetro por ocorrer a formação de novas paredes, aumentando o diâmetro externo dos nanotubos. Porém quando se atinge um determinado tamanho, o diâmetro se estabiliza e só ocorre o crescimento com aumento do comprimento e se inicia a desorientação dos CNTs (Il'in *et al.*, 2019; Meyyappan *et al.*, 2003; Santhosh *et al.*, 2018).

6.4. EFEITO DO FLUXO TOTAL DE GASES NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

O efeito do fluxo total de gases no crescimento dos CNTs foi avaliado variando o fluxo de crescimento com uma taxa de aumento de 30 sccm, então os crescimentos foram realizados com 235 sccm, 265 sccm e 295 sccm, com os tensão de crescimento de 700 e 800 V por 15 minutos. Na Figura 51 são apresentadas as micrografias da superfície das amostras CNT_700V_235sccm, CNT_700V_265sccm, CNT_700V_295sccm, CNT_800V_235sccm, CNT_800V_265sccm e CNT_800V_295sccm, com a variação de fluxo de gases.

Figura 51– Micrografia da superfície das amostras com variação no fluxo total de gases (a) CNT_700V_235sccm, (b) CNT_800V_235sccm, (c) CNT_700V_265sccm, (d) CNT_800V_265sccm, (e) CNT_700V_295sccm e (f) CNT_800V_295sccm.



Fonte: Própria.

Na Figura 51 (a) é apresentada a micrografia da amostra CNT_700V_235sccm, observando a formação de pequeno nanotubos na superfície e com determinados centros catalíticos (partículas de níquel) aparente. Para a amostra CNT_700V_265sccm (Figura 51 (b)) é observado uma redução na quantidade de CNTs com uma distribuição maior entre eles.

Com o aumento do fluxo total de gases para 295 sccm é observa um aumento dos diâmetros dos CNTs em relação com os outros fluxos de gás, como mostra a Figura 51 (c). Já com o aumento da tensão de 700 V para 800 V é observado que como fluxo de 235 sccm ocorre um aumento na quantidade de CNTs na superfície de substrato, com mostrado na Figura 51 (d).

A amostra CNT_800V_265sccm apresentada na Figura 51 (e) é observado um sutil aumento no diâmetro dos CNTs. Com o aumento do fluxo para 295 sccm apresentado na Figura 51 (f), não é possível verificar alterações significativas em relação a amostra crescida com 265 sccm.

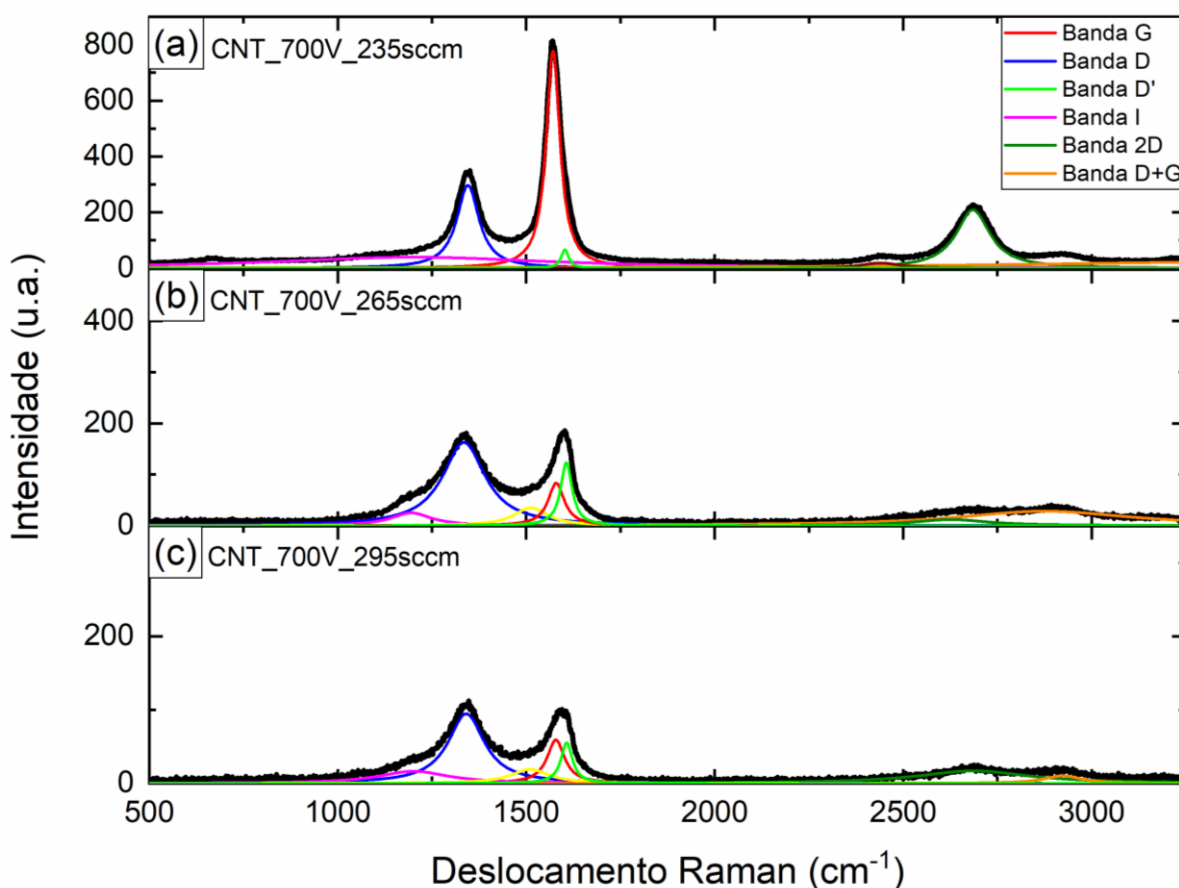
Assim, observa-se que, com o aumento do fluxo sob uma tensão de 700 V, há um aumento no diâmetro dos CNTs e uma redução na quantidade. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da pressão dos gases, que favorece o transporte de carbono dissociado para os centros catalíticos, possibilitando a nucleação das nanoestruturas (Il'in *et al.*, 2019). No entanto, a literatura relata que, em concentrações elevadas de carbono, pode ocorrer o acúmulo de carbono na base, resultando na formação de carbono amorfo (Bell *et al.*, 2006).

Com o aumento da tensão para 800 V, há um aumento na energia do plasma, fornecendo a energia necessária para o crescimento dos CNTs. Esse aumento de energia contribui para uma maior quantidade de nanotubos formados na superfície do substrato (Bell *et al.*, 2006; Meyyappan *et al.*, 2003).

Na Figura 52 são apresentados os espectros com Raman a variação de fluxo total de gases no crescimento. Os espectros Raman apresentados estão semelhantes aos encontrados os MWCNTs (Choi; Min; Jeong, 2013), com a presença das bandas D, G, 2D, D' e D+G. Observa-se modificações em relação as intensidades das bandas, indicando características diferentes para as amostras crescidas em diferentes fluxos. Observa-se que ao aumentar o fluxo a banda G apresenta uma redução na intensidade em comparação com a banda D, inticando uma aumento na densidade de defeitos, e como também as bandas D e G apresentam um alargamento, indicando a possível formação de uma proporção de carbono amorfo (Bell *et al.*, 2006), tendo em vista que os espectros característicos de carbono amorfo apresentam as bandas D e G sobrepostas e largas (Robertson, 2002). As amostras CNT_700V_265sccm (Figura 52 (b)) e CNT_700V_295sccm (Figura 52 (c)) apresentaram um ombro próximo 1270 cm^{-1} , essa banda se apresenta quando a estrutura tem ligações C-H (Lu *et al.*, 2023). Desta forma, a estrutura

indica uma proporção de hidrogênio nos nanotubos obtidos, possivelmente proveniente do carbono amorfo residual.

Figura 52- Espectros Raman das amostras crescidas com a variação de fluxo total de gases com 700 V por 15 minutos, (a) CNT_700V_235sccm, (b) CNT_700V_265sccm e (c) CNT_700V_295sccm.



Fonte: Própria.

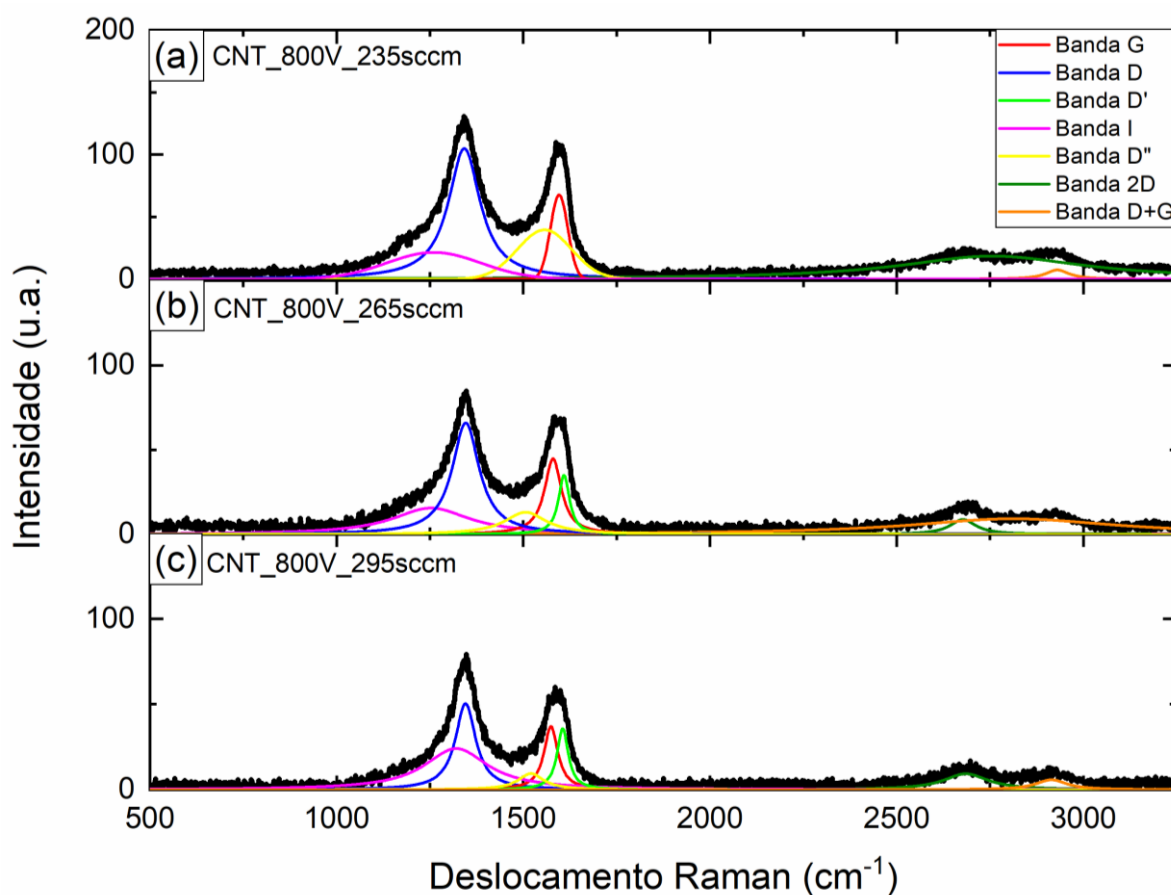
Na Figura 53 são apresentados os espectros Raman relacionados à variação do fluxo total de gases no crescimento dos CNTs sob uma tensão de 800 V por 15 minutos. Os espectros Raman mostram-se semelhantes aos obtidos para os nanotubos de múltiplas paredes (MWCNTs) (Choi; Min; Jeong, 2013), como os encontrados nas amostras crescidas com 700 V. As bandas D, G, 2D, D' e D+G, principais e características dos CNTs, estão presentes nos espectros.

Algumas modificações foram observadas nas intensidades das bandas, indicando características distintas nas amostras crescidas sob fluxos variados. Verifica-se que, com o aumento do fluxo, as bandas D e G apresentam-se mais largas e menos intensas, possivelmente

devido à formação de uma proporção maior de carbono amorfo (Bell *et al.*, 2006).

A amostra CNT_800V_295sccm (Figura 53 (c)) apresentou um sutil ombro próximo de 1270 cm^{-1} , o que pode indicar a presença de ligações C-H (Lu, M. *et al.*, 2023; Lu, Y. *et al.*, 2023), características de carbono amorfo. Além disso, as amostras CNT_800V_265sccm (Figura 53 (b)) e CNT_800V_295sccm (Figura 53 (c)) apresentaram bandas 2D mais largas e intensas em relação à amostra CNT_800V_235sccm (Figura 53 (a)), sugerindo um aumento no diâmetro dos nanotubos (Il'in *et al.*, 2019; Thapliyal *et al.*, 2022).

Figura 53 – Espectros Raman das amostras crescidas com a variação de fluxo total de gases com 800 V por 15 minutos, (a) CNT_800V_235sccm, (b) CNT_800V_265sccm e (c) CNT_800V_295sccm.

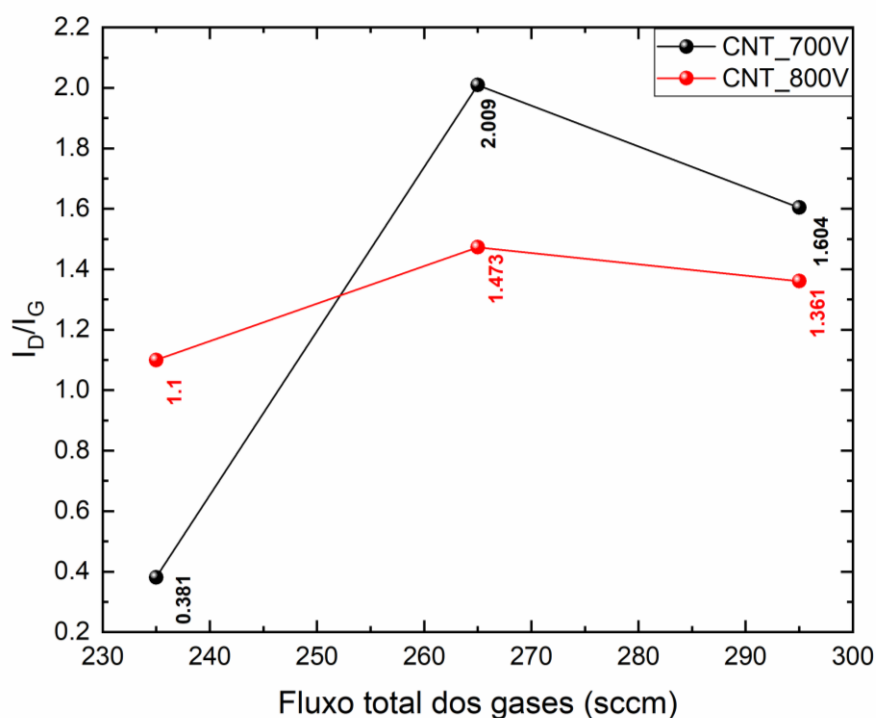


Fonte: Própria.

Na Figura 54 é apresentado as razões I_D/I_G das amostras CNT_700V e CNT_800V em função do fluxo total de gases no crescimento, em que é possível observado um aumento do valor I_D/I_G em função do aumento de fluxo, tanto para os CNTs crescidos com 700 V quanto para 800 V, indicando que o aumento do fluxo de gás aumenta a desordem da estrutura

(Zielinski *et al.*, 2020), essa característica pode ser explicada pela formação de carbono amorfo residual com aumento da concentração de carbono, logo aumento o fluxo total de gás, consequentemente a concentração de carbono também é aumentada (Bell *et al.*, 2006).

Figura 54 – Razão I_D/I_G das amostras CNT_700V e CNT_800V em relação ao fluxo total de gases no crescimento.



Fonte: Própria.

Dessa forma, os resultados mostraram a influência negativa em relação a ordenação estrutura com o aumento do fluxo total de gases no crescimento dos CNTs, podendo com esse estudo do efeito do fluxo total de gases verificar que o fluxo apresenta importante contribuição para a qualidade dos CNTs, como também para a pureza, já que os resultados indicaram a possível presença de carbono amorfo como resíduo.

6.5. INCORPORAÇÃO DE NITROGÊNIO NO CRESCIMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

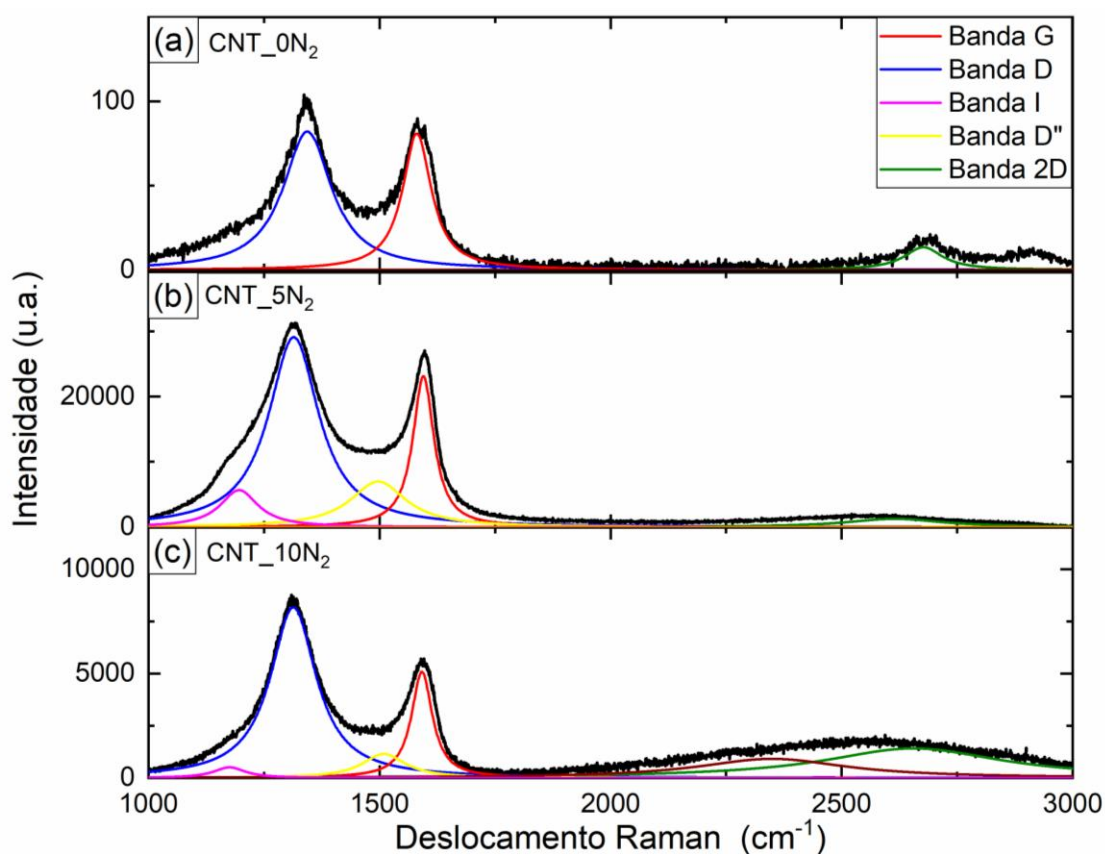
Considerando os resultados obtidos nos estudos realizados sobre os efeitos da tensão, do tempo e do fluxo total de gases, foi possível determinar os parâmetros de crescimento otimizados para a produção de CNTs: um fluxo total de gases de 235 sccm, tensão de 800 V e

tempo de crescimento de 30 minutos.

O fluxo de 235 sccm demonstrou propiciar maior ordenação na estrutura dos CNTs em comparação com os outros fluxos avaliados. A tensão de 800 V forneceu energia suficiente para a formação dos nanotubos, enquanto o tempo de crescimento de 30 minutos resultou em uma maior quantidade de nanotubos presentes na superfície.

Com a determinação dos parâmetros de crescimento otimizados realizou-se a incorporação de nitrogênio ao crescimento dos CNTs. Na Figura 55 são apresentados os espectros Raman das amostras CNT_0N₂, CNT_5N₂ e CNT_10N₂.

Figura 55 – Espectros Raman dos CNTs sem e com incorporação de nitrogênio, (a) CNT_0N₂, (b) CNT_5N₂ e (c) CNT_10N₂.



Fonte: Própria.

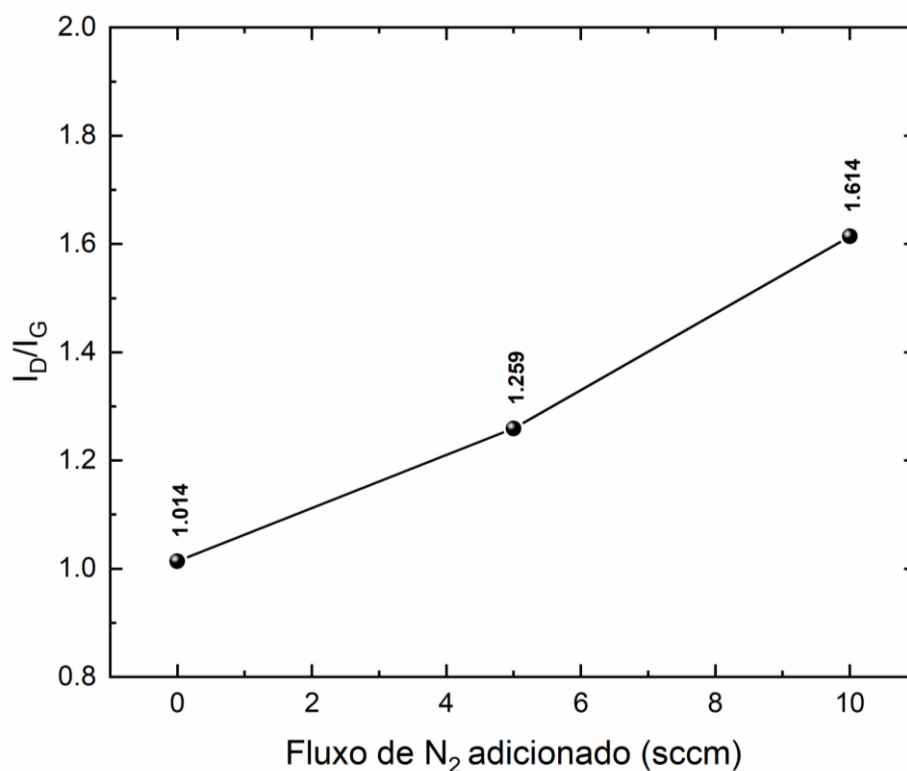
Os espectros apresentaram, além das bandas principais dos nanotubos (D, G, D', 2D e D+G), as bandas I e D'', localizadas próximas a 1180 cm⁻¹ e 1470 cm⁻¹, respectivamente. A banda I é característica dos espectros Raman de CNTs dopados com nitrogênio, situando-se em frequências mais baixas que a banda D. Em casos específicos, essa banda também pode surgir em CNTs não dopados, mas que apresentam uma estrutura desordenada (Sharifi *et al.*, 2012).

Por outro lado, a banda D'' tem sua origem no relaxamento da simetria local, devido à desordem estrutural, sendo um indicador de defeitos de empilhamento nas camadas de grafeno (Bulyarskiy *et al.*, 2020).

As amostras CNT_5N₂ (Figura 55 (b)) e CNT_10N₂ (Figura 55 (c)) apresentam a presença das bandas I e D'' que são relacionadas com a incorporação de nitrogênio pela literatura.

Desse modo, é possível verificar que a incorporação de nitrogênio na estrutura do CNT gera desordem na nanoestrutura formada, assim ativando os modo dessas bandas (Bulyarskiy *et al.*, 2020; Sharifi *et al.*, 2012), como pode ser comprovado na Figura 56, que são apresentados os valores de I_D/I_G em relação com o fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento. Observa-se que com o aumento do fluxo de nitrogênio os valores de I_D/I_G aumentam, indicando uma maior desordem na estrutura (Zielinski *et al.*, 2020).

Figura 56 – Razão I_D/I_G das amostras CNT em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento.

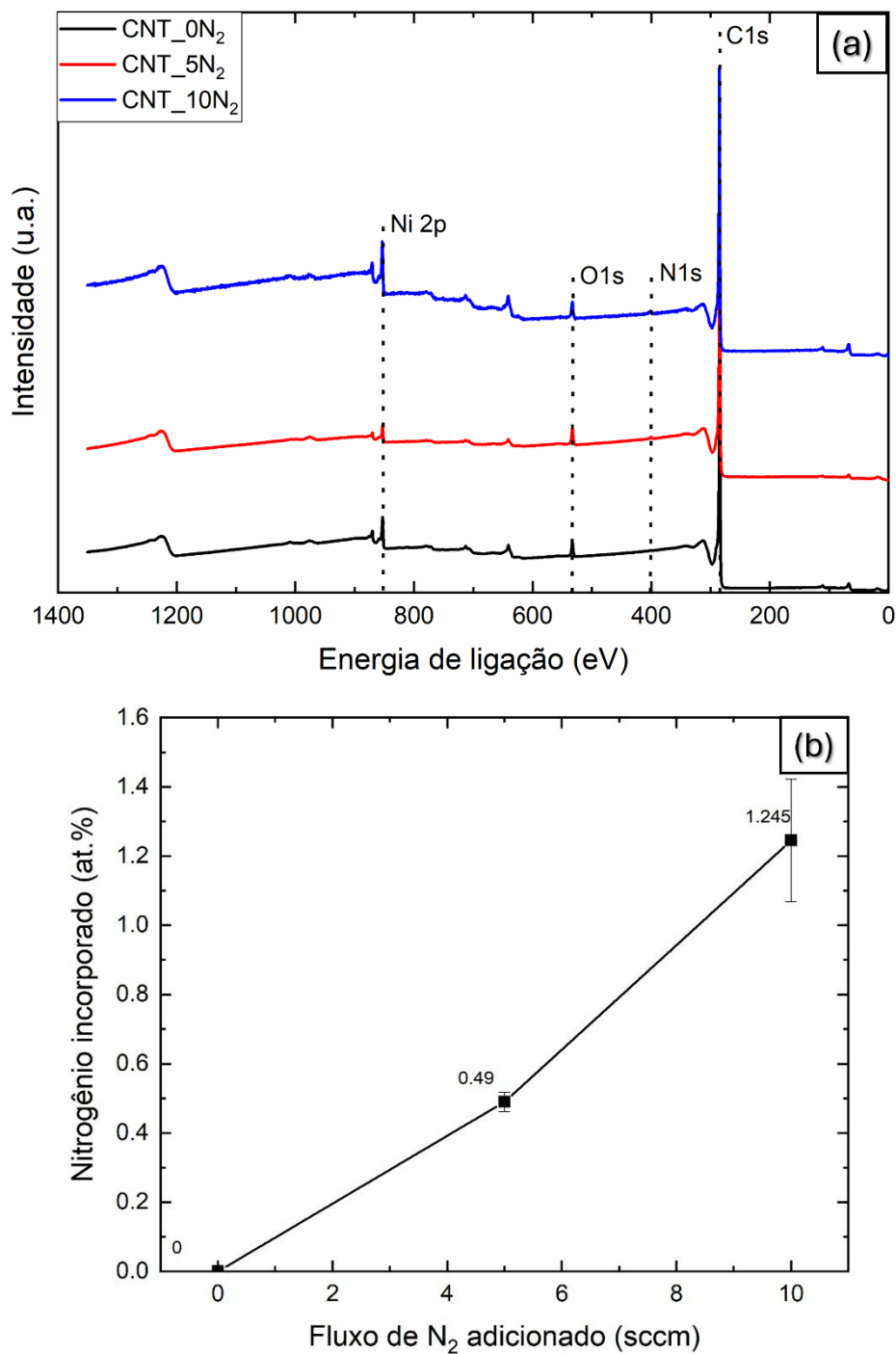


Fonte: Própria.

A incorporação de nitrogênio pode ser comprovada com a análise de espectroscopia de fotoelétrons por raio-x (XPS), onde é obtido a composição química elementar na superfície dos

nanotubos, como apresentado na Figura 57.

Figura 57 – Composição elemental obtido por XPS, (a) varredura do espectro completo de composição elemental (Survey) e (b) percentual de nitrogênio em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento.



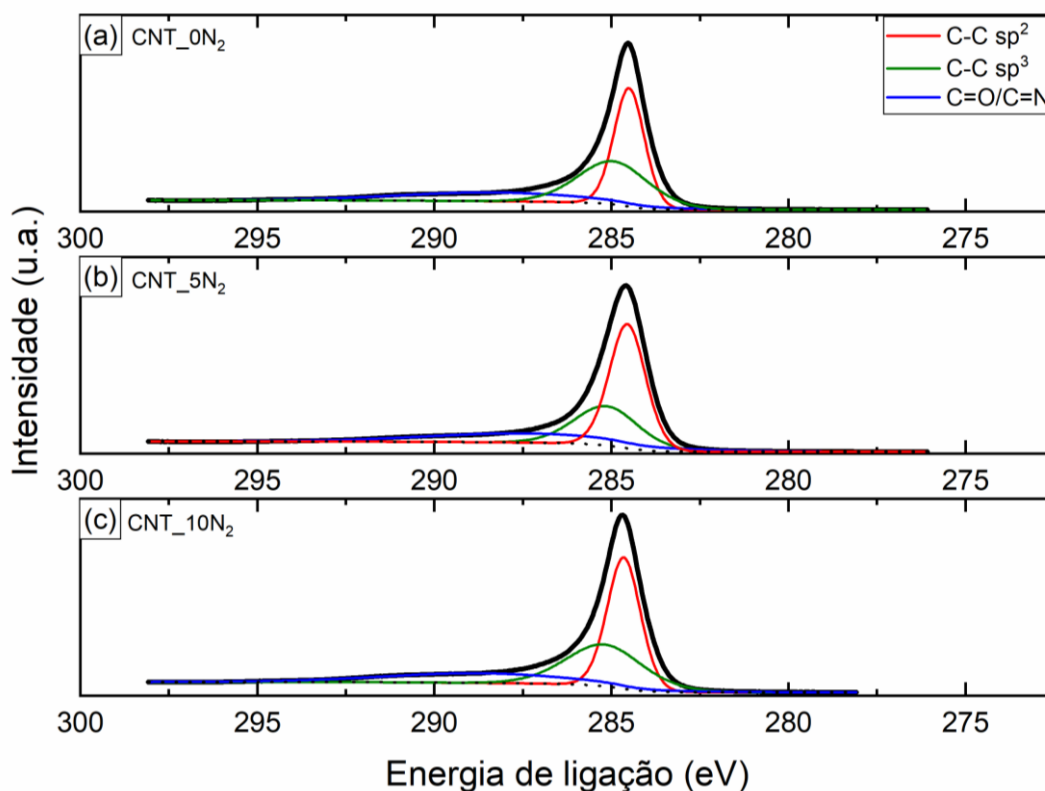
Fonte: Própria.

A varredura do espectro completo é apresentada na Figura 57 (a), onde é possível

observar a presença de quatro picos principais que correspondem ao C1s, N1s, O1s e Ni2p, respectivamente, a posição desses picos são características de cada elemento identificado para os diferentes CNTs (CNT_0N₂, CNT_5N₂ e CNT_10N₂). O percentual atômico do nitrogênio é mostrado na Figura 57 (b), onde como é esperado com o aumento do fluxo do nitrogênio adicionado ao crescimento de CNTs a composição elementar de nitrogênio também aumenta, tendo como incorporação máxima de 1,24% de nitrogênio.

Na Figura 58 são apresentados os espectros de alta resolução obtidos pela análise de XPS das amostras CNT_0N₂, CNT_5N₂ e CNT_10N₂. O espectro de alta resolução da amostra CNT_0N₂ (Figura 58 (a)) característico do estado C1s, com componentes de C-C sp², localizado de 284,4 a 284,7 eV, de C-C sp³ entre 285,1 e 285,5 eV e de C=O entre 287,8 e 288,1 eV (Morant *et al.*, 2006). O pico de C-C sp² é o mais intenso e apresenta a maior área, representando aproximadamente 49,75% das hibridizações sp², uma característica típica dos CNTs. O pico de C-C sp³, por sua vez, é menos intenso e possui uma área menor, correspondendo a 33,33% das hibridizações sp³. Já o pico de menor intensidade e área está associado às ligações C=O, apresentando uma porcentagem de 16,92%.

Figura 58 – Espectros de alta resolução C1s obtidos por XPS em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento, (a) CNT_0N₂, (b) CNT_5N₂ e (c) CNT_10N₂.



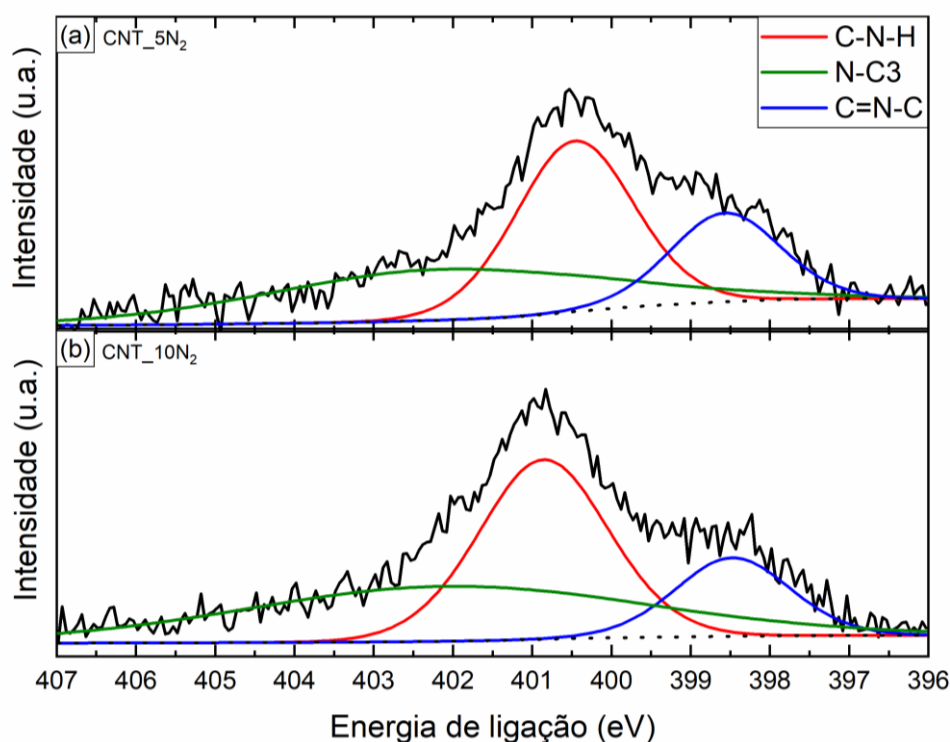
Fonte: Própria.

Os CNTs obtidos com os parâmetros CNT_0N₂ (Figura 58 (a)) mostram uma determinada proporção de defeitos estruturais, como identificado na análise de Raman, possivelmente decorrentes da presença de oxigênio na estrutura. Contudo, os defeitos nas estruturas dos nanotubos de carbono nem sempre são indesejáveis, uma vez que esses defeitos ou a incorporação de elementos residuais, como oxigênio e nitrogênio, podem funcionalizar a estrutura (Anzar *et al.*, 2020; Speranza, 2021). Dessa forma, os CNTs apresentam uma interação aprimorada em meios aquosos, o que favorece suas aplicações biológicas, médicas e ambientais que dependem dessa interação.

A amostra CNT_5N₂ (Figura 58 (b)) apresentou 50,87% de hibridizações sp², 28,66% de hibridizações sp³ e 20,47% de ligações C=N. Por outro lado, a amostra CNT_10N₂ (Figura 58 (c)) exibiu 63,14% de hibridizações sp², 10,66% de hibridizações sp³ e 26,16% de ligações C=N. Esses dados indicam que a adição de nitrogênio no crescimento de CNTs favoreceu a incorporação de nitrogênio na estrutura, resultando no aumento de ligações C=N, especialmente com um fluxo de 10 sccm.

Na Figura 59 é observado os espectros de alta resolução para o nitrogênio (N1s), que apresenta três picos identificados em 398,7, 400,3 e 401,2 eV.

Figura 59 – Espectros de alta resolução N1s obtidos por XPS em relação ao fluxo de nitrogênio adicionado ao crescimento, (a) CNT_5N₂ e (b) CNT_10N₂.



Fonte: Própria.

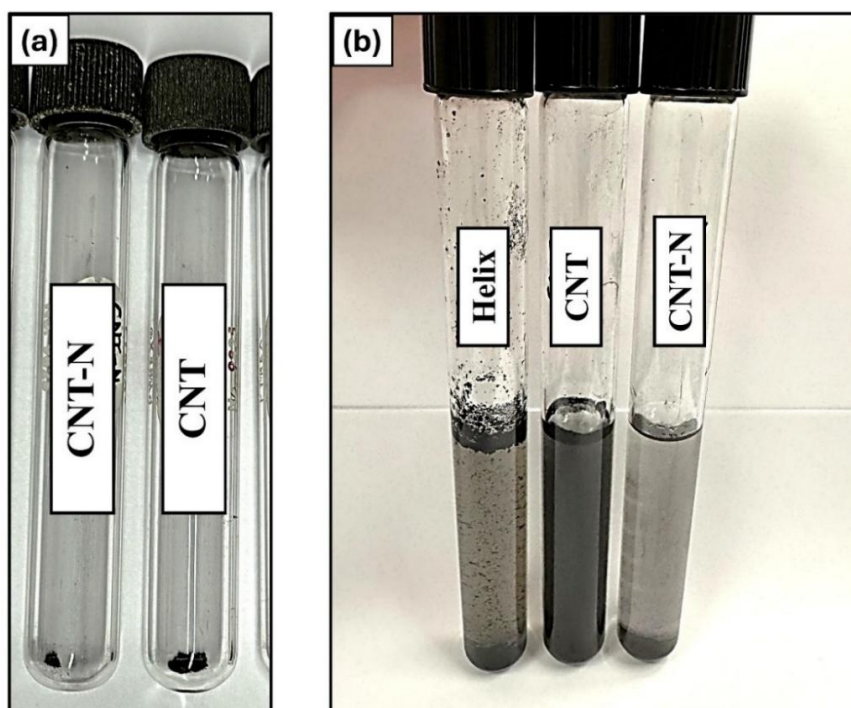
A presença desses picos correspondem as ligações de piridina hibridizada sp^2 (C=N-C) (398,7 eV), pirrol (N-C3) (400,3 eV) e o nitrogênio grafitizado (C-N-H) (401,2 eV), foram encontrados para ambas as amostras CNT_5N₂ (Figura 59 (a)) e CNT_10 N₂ (Figura 59 (b)) evidenciado que os átomos de nitrogênio estão ligados ao carbono, assim indicando a dopagem dos CNTs (Ye *et al.*, 2024; Zhang, Hui *et al.*, 2016).

Os resultados comprovam a eficácia da incorporação de nitrogênio na superfície dos nanotubos de carbono, considerando as porcentagens registradas. No entanto, são necessários outros ensaios para avaliar o impacto da incorporação de nitrogênio nas propriedades dos CNTs.

6.6. ESTUDO DA SOLUBILIDADE E DISPERSÃO EM MEIO AQUOSO DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS

Os nanotubos de carbono produzidos por plasma apresentaram características distintas quando inseridos em meio aquoso, com diferenças visíveis em sua identificação visual, conforme mostrado na Figura 60.

Figura 60 – (a) Diferença no espaço ocupado pelos CNTs e (b) Soluções aquosas dos CNTs após sonicação de 30 minutos.



Fonte: Própria.

Na Figura 60 (a), é possível observar a diferença no espaço ocupado pelos CNTs no fundo do tubo de ensaio, apresentando-se como um pó de coloração preta, considerando a mesma massa de material. A amostra CNT é mais leve, ocupando um maior volume no fundo do tubo de ensaio para atingir a massa de 2 mg, enquanto a amostra CNT-N aparenta ser mais densa, ocupando um menor volume no fundo do tubo de ensaio para a mesma massa de 2 mg.

Os nanotubos de carbono apresentam uma propriedade de hidrofobicidade que, para muitas aplicações, representa uma limitação. A observação da solubilidade dos CNTs em meio aquoso mostrou que a amostra CNT exibe maior solubilidade em água em comparação com a amostra Helix, evidenciada por sua coloração preta intensa.

Por outro lado, a amostra Helix apresenta aglomerados de nanotubos de carbono dispersos na solução. Essa baixa solubilidade na maioria dos solventes é atribuída às fortes interações de Van der Waals, que favorecem a formação de aglomerados difíceis de dispersar (Silva; Barreto; Bellettini, 2013), como mostrado na Figura 60 (b).

Na Figura 60 (b), também se observa que a amostra CNT-N apresenta uma coloração mais clara em comparação com a amostra CNT. Contudo, não exibe aglomerados de nanotubos de carbono dispersos na solução, como observado na amostra Helix.

Essa diferença visual nas soluções já era esperada, dado que as técnicas de produção dos nanotubos de carbono estudados são distintas, o que pode gerar alterações estruturais nos CNTs. A amostra Helix, um nanotubo de carbono comercial, é produzida pela técnica convencional de CVD, e estudos na literatura indicam que nanotubos de carbono obtidos por CVD possuem alta qualidade estrutural (Wang; Vinodgopal; Dai, 2012). Por outro lado, as amostras CNT e CNT-N, produzidas por PECVD, apresentam certa quantidade de defeitos estruturais, como observado nos espectros Raman.

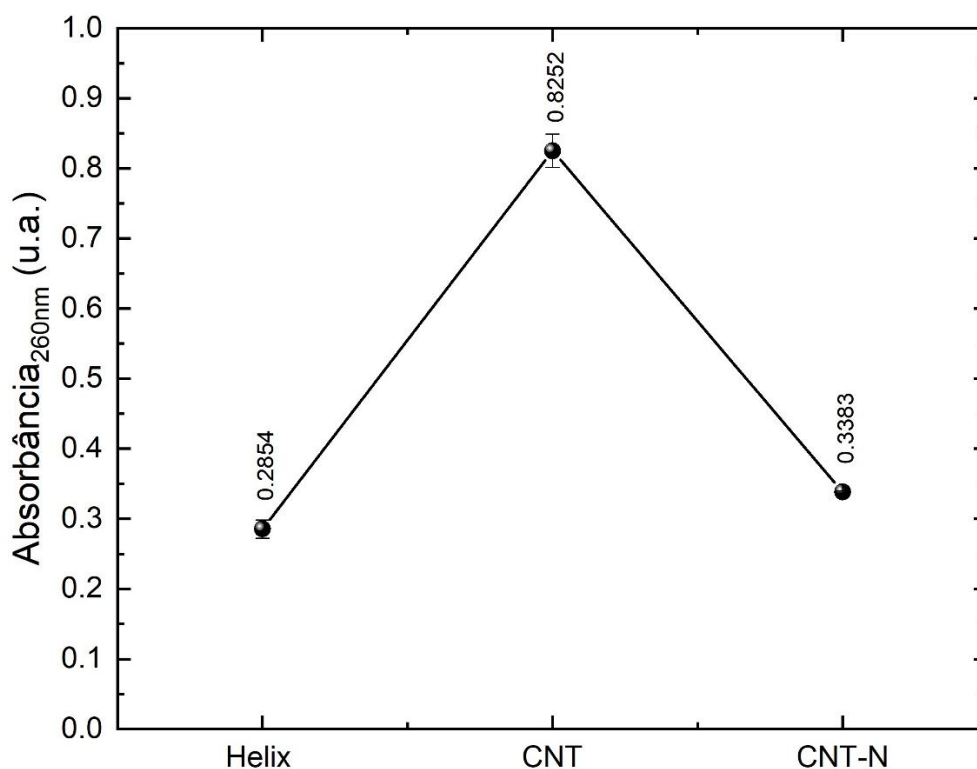
Embora os defeitos estruturais alterem as propriedades dos CNTs, eles podem favorecer a dispersão dos nanotubos em meio aquoso, devido às possíveis ligações pendentes resultantes dos defeitos na estrutura (Silva; Barreto; Bellettini, 2013; Speranza, 2021).

Esse comportamento visual observado nas soluções com CNTs foi também corroborado pelo teste de dispersão realizado por UV-vis no comprimento de onda de 260 nm. Verificou-se que a amostra CNT apresentou a maior absorção dentre os CNTs analisados, com um valor de 0,8252. Quanto maior a absorção de uma solução, maior é sua dispersão (Huang *et al.*, 2019; Silva; Barreto; Bellettini, 2013). Assim, a amostra CNT demonstrou a maior dispersividade em água em comparação com as outras amostras analisadas.

Por outro lado, a amostra CNT-N, dopada com nitrogênio, apresentou uma absorção de 0,3383, indicando uma dispersividade menor do que a amostra CNT. No entanto, essa amostra

ainda teve maior absorção que a amostra Helix, que apresentou um valor de 0,2854. Esse resultado é consistente com o comportamento observado visualmente nas soluções com CNTs, conforme ilustrado na Figura 61.

Figura 61 – Absorbância comprimento de onda 260 nm para cada solução de CNTs.

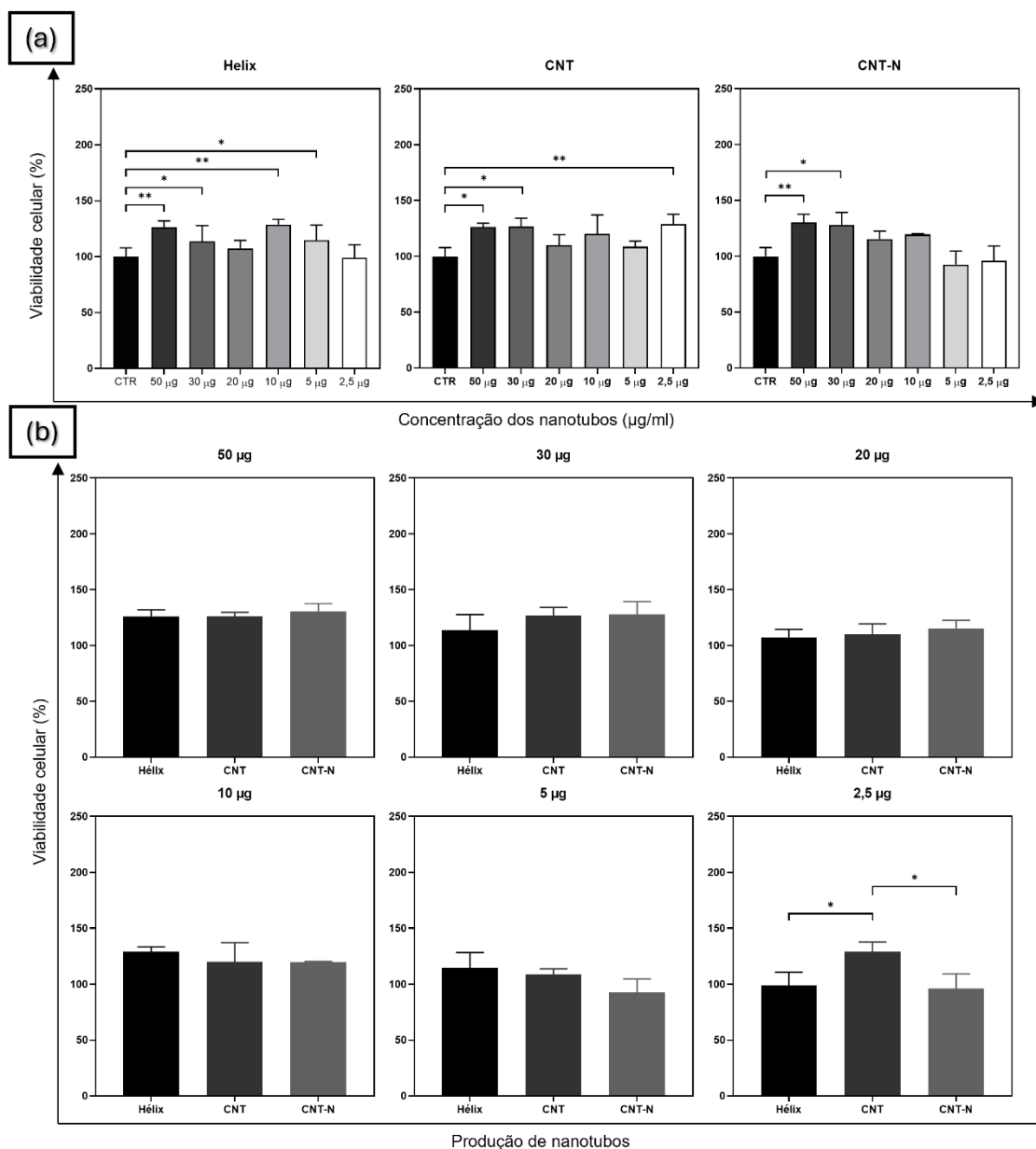


Fonte: Própria.

6.7. ESTUDO DA CITOCOMPATIBILIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS

A viabilidade celular foi verificada após 24h, utilizando cultura de células L929 expostas as amostras de CNT, CNT-N e Helix nas concentrações de 2,5, 5, 10, 20, 30 e 50 µg/mL, conforme ilustrado na Figura 62. De acordo com a Figura 62 (a) - Helix, foi observado uma diferença estatística extremamente significativa entre o controle com as amostras 50 e 10 µg (**p<0,001) e uma diferença estatística significativa entre o controle com as amostras 30 e 5 µg (*p<0,01). Contudo, foi possível observar que a porcentagem da viabilidade celular das amostras ficara acima de 100%, demonstrado o perfil citocompatível dos nanotubos Helix.

Figura 62 – Gráficos de viabilidade utilizando células de fibroblastos murinos (L929) em amostras de CNT, CNT-N e Helix nas concentrações de 2,5, 5, 10, 20, 30 e 50 µg/mL. A amostra controle é referente as células semeadas diretamente na placa de cultura. (a) Comparação entre as concentrações amostrais de uma única produção de nanotubos. (b) Comparação entre as produções de nanotubos de uma única concentração amostral. Dados de significância estatística onde * $p < 0,01$ e ** $p < 0,001$.



Fonte: Própria.

No gráfico da Figura 62 (a) - CNT, foi observado uma diferença extremamente significativa entre o controle e a amostra de 2,5 µg (** $p < 0,001$) e uma diferença estatística significativa entre o controle e as amostras 50 e 30 µg (* $p < 0,01$), onde é possível observar que a porcentagem da viabilidade celular ficara acima de 100%, também, confirmando o perfil citocompatível das amostras produzidas pela técnica PECVD. Nas amostras do gráfico da

Figura 62 (a) – CNT-N, foi observado uma diferença estatística extremamente significativa entre o controle e a amostra de 50 µg (**p<0,001) e uma diferença estatística significativa entre o controle e a amostra de 30 µg (*p<0,01), observa-se que essas amostras apresentaram viabilidade celular acima dos 100%, no entanto, a produção do nanotubos com nitrogênio (CNT-N), é o tipo de produção que menos demonstra um perfil citocompatível estatisticamente observado.

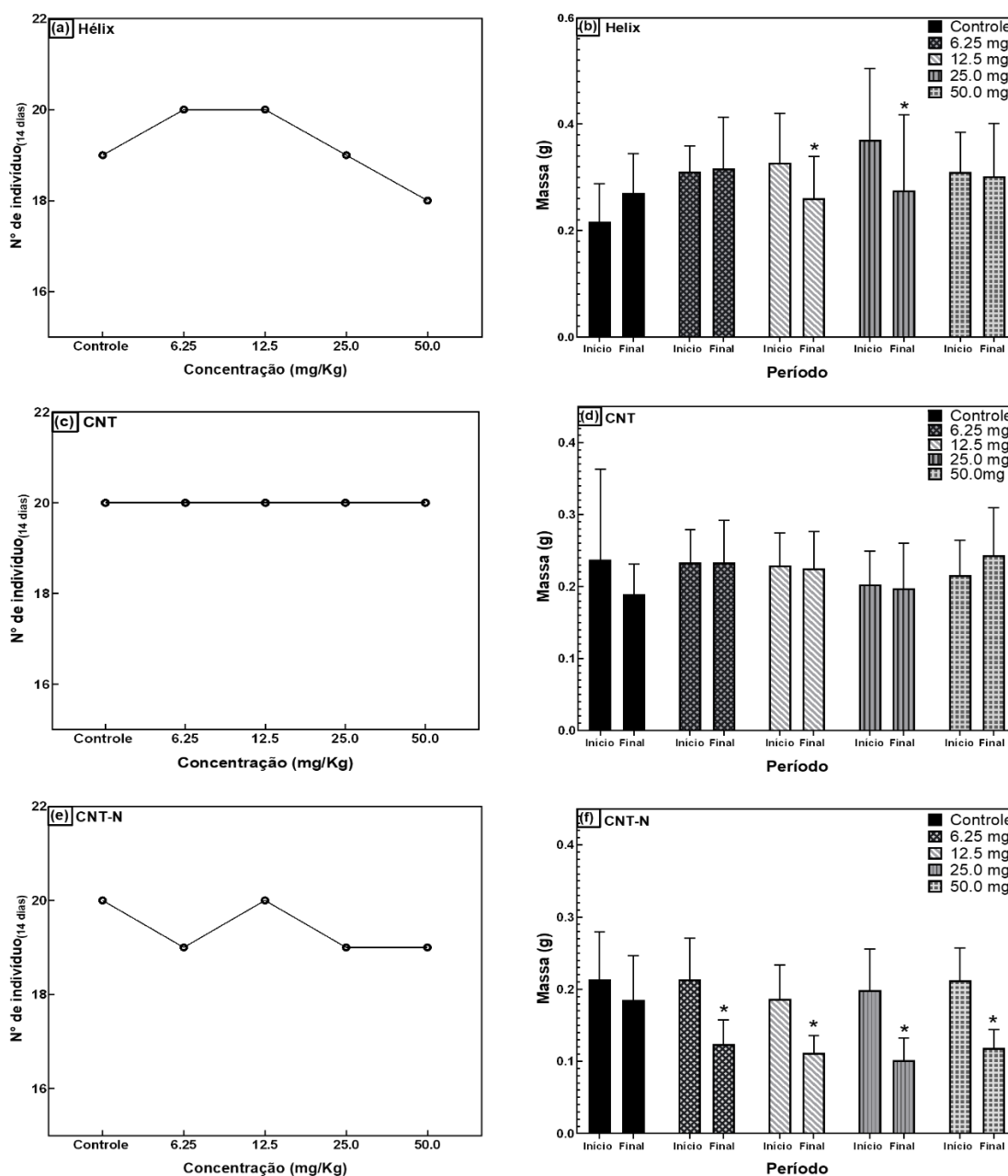
Já com a Figura 62 (b), onde foi comparado os diferentes tipos de produção dos nanotubos de carbono dentro de suas concentrações fixadas, só foi possível observar uma diferença estatística no gráfico de 2,5 µg, onde é notada uma diferença estatística significativa entre as amostras Helix, CNT e CNT, CNT-N (*p<0,01), contudo, nota-se que viabilidade celular ficou acima de 100% para as três amostras.

Em resumo, os resultados indicam que não houve efeito citotóxico nas células L929 com o aumento das concentrações de CNTs por ml. Isso indica baixos riscos potenciais associados à exposição aos CNTs em sistemas biológicos nas concentrações testadas, corroborando os resultados encontrados na literatura (Lobo *et al.*, 2008; Srikanth *et al.*, 2020). Esses resultados evidenciam a segurança dos nanotubos de carbono em sistemas biológicos até a concentração de 50 µg/mL, indicando que os CNTs podem ser promissores nas áreas biomédicas e em outras bioaplicações, como carreadores de medicamentos (*drug delivery*).

6.8. ESTUDO DA TOXICIDADE TERRESTRE DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS

O estudo da toxicidade terrestre investigou a toxicidade dos CNTs utilizando o bioindicador *E. andrei*, com foco nos efeitos causados nos bioindicadores. Na Figura 63, são apresentados os resultados de toxicidade aguda, após 14 dias de exposição das minhocas à amostra Helix no solo. Na Figura 63 (a), são apresentados os resultados de mortalidade das minhocas, demonstrando que, para uma concentração de Helix de 25,0 mg/Kg de solo, ocorreu 5% de óbito entre os indivíduos expostos. Com o aumento da concentração de Helix para 50,0 mg/Kg de solo, observou-se um aumento para 10% de óbito, indicando uma relação entre a concentração de Helix e a mortalidade das minhocas.

Figura 63 – (a) Mortalidade dos indivíduos pelas concentrações da amostra Helix e (b) Variação da massa dos indivíduos expostos ao Helix durante 14 dias.



Fonte: Própria.

Nas condições experimentais deste ensaio, verificou-se que o Helix promoveu a redução de massa das minhocas nas concentrações de 12,5 e 25 mg/Kg de solo. Contudo, não houve redução de massa na maior concentração (50 mg/Kg de solo), como pode ser observado na Figura 63 (b), o que indica que esse efeito não foi dependente da concentração.

Essa variação de massa pode ser atribuída a uma redução nos níveis de proteínas e carboidratos, provavelmente pela diminuição da ingestão de alimentos como resultado da presença dos CNTs (Xu *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2017).

Na Figura 63 (c e d), são apresentados os resultados após 14 dias de exposição das minhocas à amostra CNT no solo. A Figura 63 (c) apresenta os dados de mortalidade das minhocas após 14 dias de exposição ao CNT. Observa-se que todas as minhocas sobreviveram durante todo o período de exposição, mesmo nas maiores concentrações, indicando que não houve efeito letal. Além disso, conforme mostrado na Figura 63(d), não foi detectada variação, positiva ou negativa, na massa das minhocas em decorrência da exposição ao CNT.

Na Figura 63 (e e f), são apresentados os resultados após 14 dias de exposição das minhocas à amostra CNT-N no solo.

A mortalidade das minhocas expostas às amostras de CNT-N é apresentada na Figura 63 (e). Observa-se que, para as concentrações de 6,25 mg/Kg, 25,0 mg/Kg e 50,0 mg/Kg, houve 5% de óbitos entre os indivíduos expostos, indicando uma toxicidade letal para as minhocas. No entanto, essa mortalidade não alcançou metade da população de minhocas (50%), sugerindo um pequeno risco potencial para as minhocas.

Observa-se que, houve redução de massa dos organismos-teste expostos a todas as concentrações do CNT-N (Figura 63 (e)). Essa alteração no peso das minhocas está relacionada à presença do CNT-N, afetando o comportamento alimentar, reduzindo a ingestão de carboidratos e proteínas pelas minhocas expostas (Xu *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2017). A perda de massa também é reflexo de um estresse metabólico, que desvia o consumo de energia para a desintoxicação (Chagas *et al.*, 2020).

Os resultados do estudo de toxicidade terrestre indicam que o CNT produzido por PECVD apresenta o menor risco potencial ao sistema terrestre quando comparado aos outros CNTs analisados.

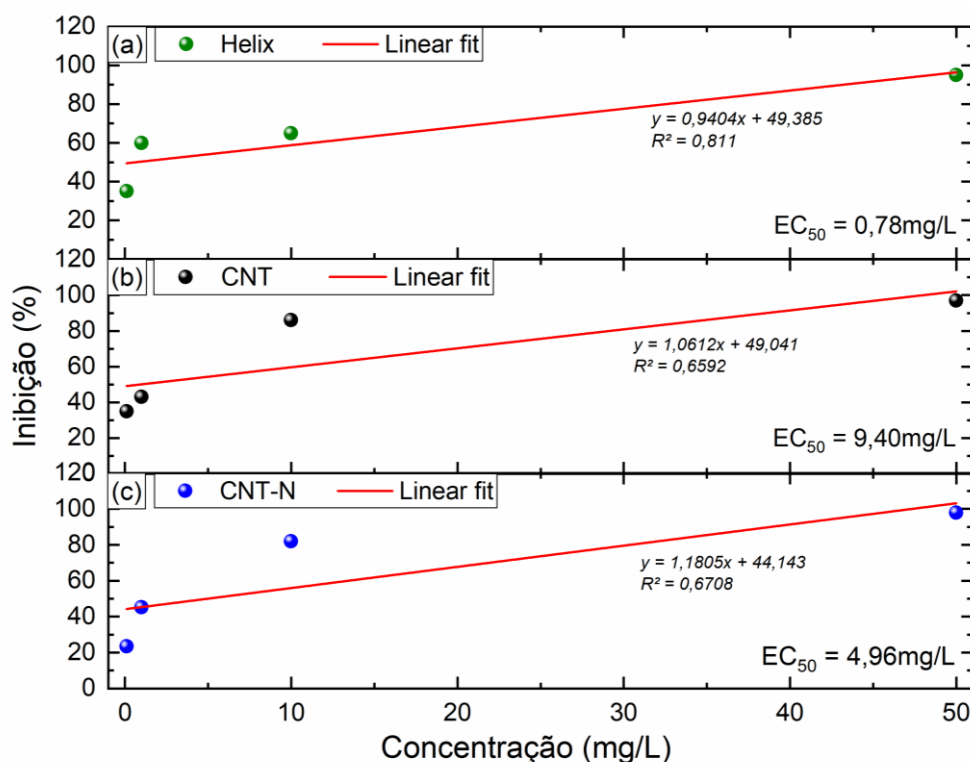
6.9. ESTUDO DA TOXICIDADE AQUÁTICO DOS NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS POR PECVD COMPARADO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAIS

O estudo da toxicidade aquático avaliou os potenciais efeitos dos CNTs sobre o bioindicador *R. subcapitata*, uma microalga amplamente utilizada como organismo-teste em ensaios de toxicidade aquática (Irazusta *et al.*, 2021). A taxa de inibição do crescimento das algas para cada amostra de CNTs é apresentada na Figura 64.

As taxas de inibição do crescimento das algas foram calculadas em diferentes concentrações de CNTs para as amostras Helix, CNT e CNT-N, sendo realizadas as respectivas

regressões lineares e equações da reta para cada amostra. Os valores de EC_{50} foram determinados para cada uma das amostras, conforme apresentado na Figura 64.

Figura 64 – Inibição do crescimento das algas *R. subcapitata* em diferentes concentrações de CNTs, (a) Helix, (b) CNT e (c) CNT-N.



Fonte: Própria.

Observou-se que o EC_{50} para a amostra Helix foi de 0,78 mg/L (Figura 64 (a)), para a amostra CNT foi de 9,40 mg/L (Figura 64 (b)) e, para a amostra CNT-N, de 4,96 mg/L (Figura 64 (c)). Ao analisar a tendência decrescente de toxicidade, obteve-se a seguinte relação: Helix > CNT-N > CNT.

A amostra Helix apresentou o menor EC_{50} entre os CNTs estudados, indicando um nível significativo de toxicidade para algas de água doce, considerando concentrações ambientalmente relevantes (Mottier *et al.*, 2017). Alguns estudos sugerem que aglomerados de nanotubos de carbono podem inibir o crescimento de algas de água doce, como *R. subcapitata* (Schwab *et al.*, 2011). No entanto, o sombreamento não é o único fator relacionado à inibição do crescimento algal. Essas algas conseguem internalizar os nanotubos e promover sua adesão à membrana, o que pode alterar o metabolismo celular (Gomes *et al.*, 2018).

Conforme observado, o nanotubo comercial Helix é mais hidrofóbico do que os obtidos por PECVD. Nesse caso, o efeito mecânico pode explicar seu efeito inibidor no crescimento

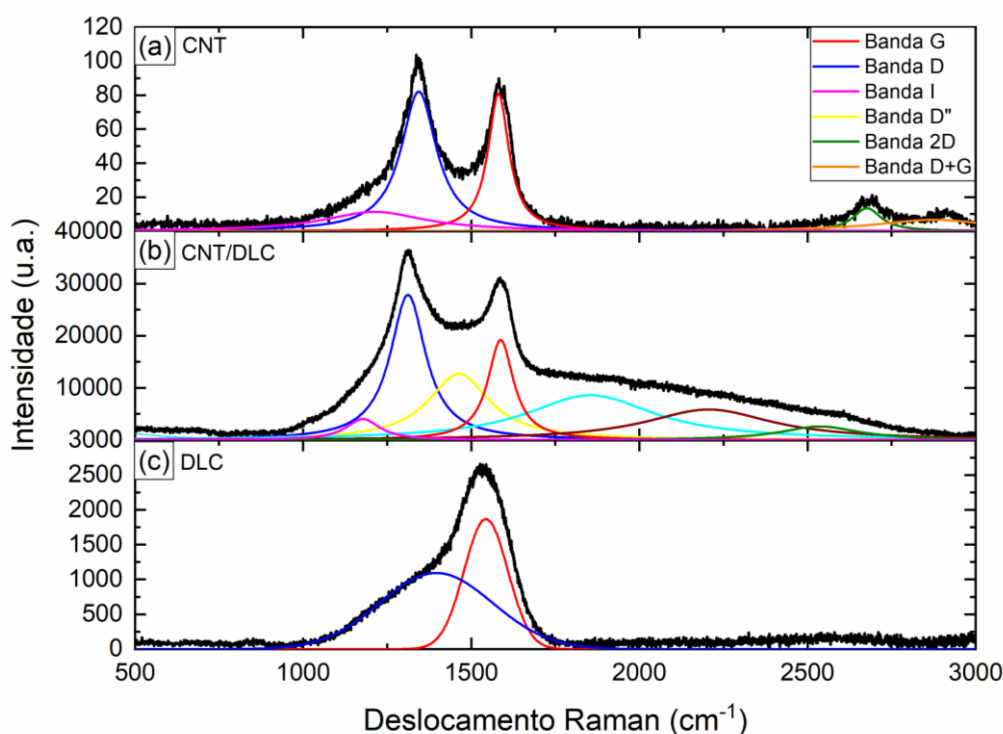
algal. De acordo com Schwab *et al.* (2011), o Helix apresenta aglomerados visíveis de nanotubos de carbono dispersos em solução, o que pode ser uma possível causa do elevado nível de toxicidade nas algas (Schwab *et al.*, 2011).

Essa correlação entre a aglomeração dos CNTs e a inibição do crescimento das algas corrobora os resultados encontrados, pois a amostra CNT apresentou a melhor dispersão em solução aquosa, evidenciada pela maior absorção na técnica UV-Vis em comparação com o Helix e o CNT-N. Além disso, a amostra CNT apresentou o maior EC_{50} e a menor toxicidade para as algas, indicando que sua maior dispersividade em relação às outras amostras de CNTs pode estar associada a um menor impacto tóxico em sistemas aquático.

6.10. OBTENÇÃO DA NANOESTRUTURA HÍBRIDA CNTs/DLC POR PECVD

Este trabalho propôs a realização de um crescimento híbrido de nanoestruturas de carbono, iniciando com o crescimento dos CNTs, seguido pela deposição de um filme DLC (carbono amorfo). A Figura 65 apresenta os espectros Raman das amostras CNT e CNTs/DLC, com o objetivo de comparar as duas estruturas obtidas.

Figura 65 – Espectros Raman das amostras (a) CNT, (b) CNTs/DLC e (c) DLC.

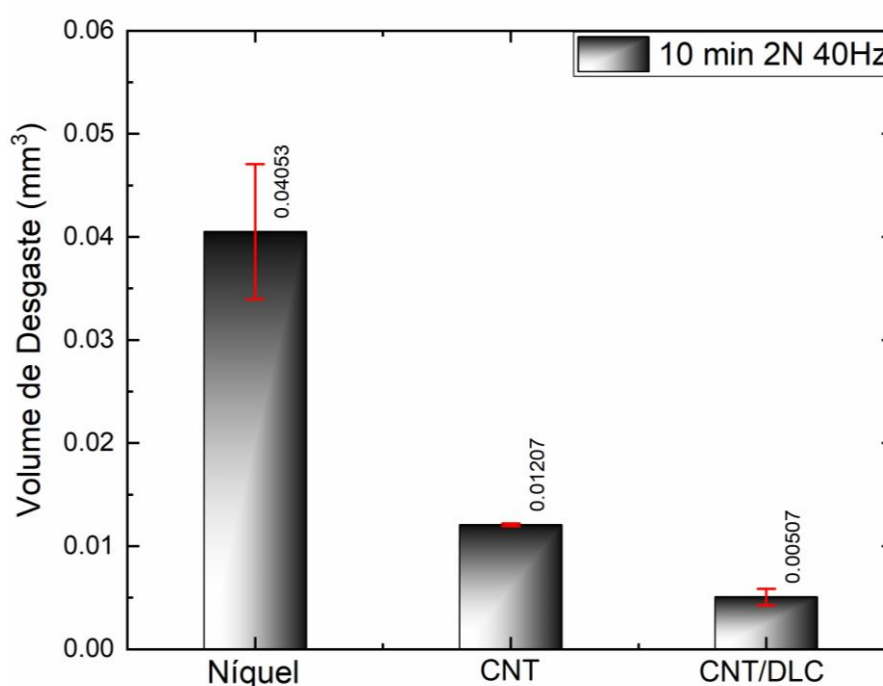


Fonte: Própria.

As diferenças entre as amostras são significativas, como a intensidade a distinção das bandas D e G características das estruturas de carbono obtido no espectro Raman. A amostra CNT (Figura 65 (a)) apresenta um espectro semelhante aos espectros característicos dos MWCNTs, com as principais bandas dos CNTs, apresentando um caráter ordenado. No entanto ao depositar um filme de carbono amorfo (DLC) sobre os CNTs (CNT/DLC) (Figura 65 (b)) o espectro apresenta as principais bandas dos CNTs, mas também bandas que indicam desordem da estrutura, apresentando então um espectro intermediário de uma estrutura ordenada como CNTs e uma estrutura amorfa dos filmes DLC, como o espectro mostrado na Figura 65 (c) (Dresselhaus *et al.*, 2005; Ferrari; Robertson, 2004; Sainio *et al.*, 2015).

A propriedade tribológica da nanoestrutura híbrida foi avaliada, e comparada com o comportamento tribológico apresentado pelos CNTs e substrato de níquel sem tratamento comparando com o comportamento dos CNTs e do substrato de níquel sem tratamento. Os valores de volume e desgaste são apresentados na Figura 66.

Figura 66 – Gráfico de volume de desgaste em função das nanoestruturas obtidas.



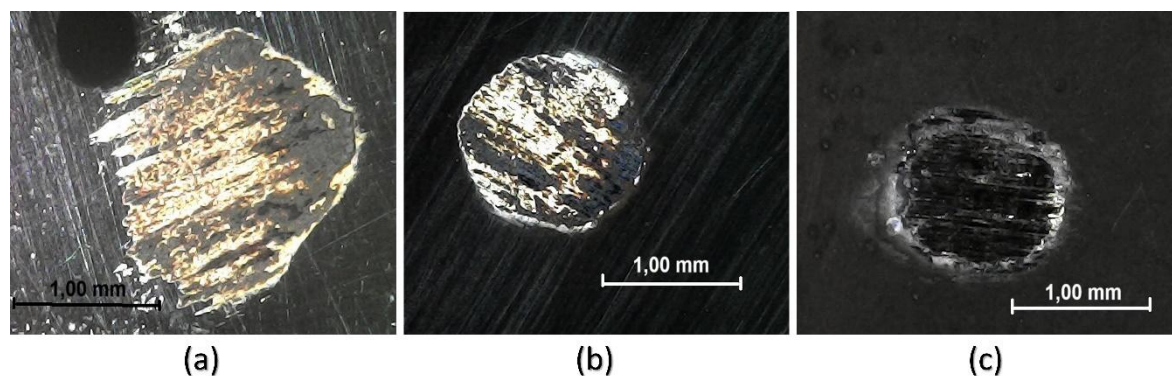
Fonte: Própria.

Observa-se que o volume de desgaste do substrato de níquel foi reduzido com o crescimento de CNTs, e ao depositar o filme DLC sobre os CNTs reduziu ainda mais o volume de desgaste, podendo verificar que CNTs favoreceu a resistência ao desgaste. Porém, a

combinação dos CNTs com os filmes DLC apresentou o melhor comportamento em relação a resistência ao desgaste. Este resultado pode ser explicado pelo baixo coeficiente de atrito exibido pelos filmes DLC, como bem explorado e conhecido pelas literaturas (Almeida *et al.*, 2020a, 2020b; Robertson, 2002).

A Figura 67 apresenta as calotas de desgaste para cada amostra ensaiada, observa-se que todas as amostras apresentaram um modo de desgaste misto (rolamento e riscamento) que estão relacionados às partículas que atuam entre a amostra e a esfera, onde o rolamento ocorre com alta presença dessas partículas e o riscamento acontece quando há poucas partículas (Cozza; Tanaka; Souza, 2011; Cozza, 2014; Kusano; Hutchings, 2005). Observa-se que o níquel apresentou mais sinais de rolamento do que riscamento, como mostrado na Figura 67 (a). A calota apresentada pelo CNT mostrou-se também com mais sinais de rolamento do que de riscamento, como observado na Figura 67 (b). Já a calota apresentada pela nanoestrutura híbrida CNTs/DLC apresentou mais sinais de riscamento do que rolamento, comportamento contrário ao encontrado para as outras amostras. Dessa forma, indica-se que no desgaste das amostras do substrato de níquel e de CNTs envolveram uma quantidade maior de partículas soltas durante o ensaio.

Figura 67 – Calotas das amostras (a) substrato de níquel, (b) CNTs e (c) CNTs/DLC.

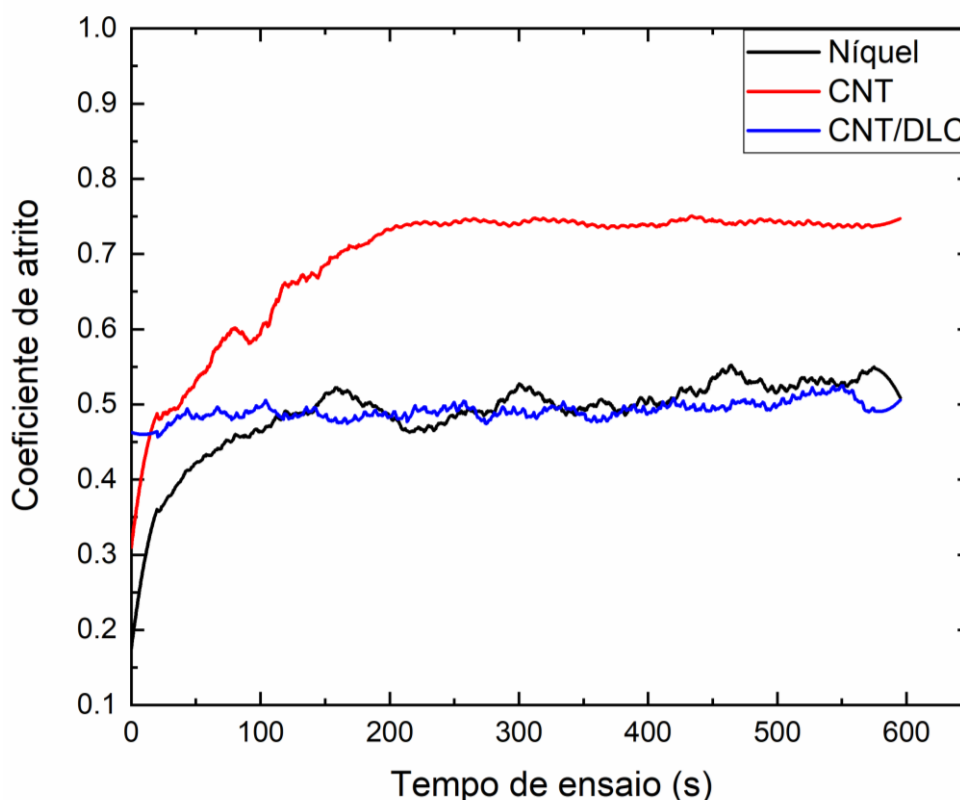


Fonte: Própria.

Na Figura 68 são apresentados os comportamentos do coeficiente de atrito ao longo do ensaio de desgaste. Observa-se que o coeficiente de atrito do substrato de níquel inicia-se abaixo de 0,2, mas ao longo do ensaio esse valor aumenta e se estabiliza em torno de 0,5. Os CNTs apresentam um comportamento semelhante ao do níquel, inicia-se em 0,3 e apresenta aumento significativo ao longo do ensaio. Já o comportamento da nanoestrutura híbrida observa-se uma

estabilidade ao longo de todo o ensaio apresentando valores de coeficiente de atrito inferiores a 0,5.

Figura 68 – Gráfico do coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio das nanoestruturas obtidas.



Fonte: Própria.

Os resultados mostram que considerando os CNTs com elevada resistência mecânica e dureza, possivelmente pode ocorrer o desprendimento de nanotubos da superfície do níquel que ocasiona o aumento do coeficiente de atrito ao longo do tempo, assim, esses CNTs soltos atuam como abrasivos. Entretanto, mesmo com o coeficiente de atrito superior ao substrato do níquel os CNTs propiciaram o aumento da resistência ao desgaste do níquel.

Outro comportamento observado foi a adesão do filme DLC ao substrato de níquel, onde o filme DLC sobre o níquel apresentou baixa adesão ao substrato, contudo, com o crescimento dos CNTs sobre o níquel e o filme DLC sobre os CNTs, o filme apresentou uma adesão superior, indicando que os CNTs auxiliam na adesão do filme DLC em relação ao substrato de níquel.

O comportamento tribológico da nanoestrutura híbrida CNTs/DLC demonstra grande potencial para aplicações em condições que exigem propriedades biológicas e

biocompatibilidade, devido à combinação das características dos CNTs com as dos filmes DLC. Para explorar plenamente o potencial de aplicabilidade dessa nanoestrutura, é essencial aprofundar os estudos sobre suas características e propriedades, realizando mais ensaios e aplicando outras técnicas de caracterização.

Além disso, considerando os resultados de citotoxicidade, bem como os estudos de toxicidade terrestre e aquática dos CNTs, essa nanoestrutura híbrida apresenta-se como uma solução promissora para bioaplicações. Isso se deve ao fato de os CNTs exibirem baixa toxicidade em sistemas biológicos, demonstrando um baixo risco potencial caso sejam liberados em ambientes terrestres e aquáticos.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram a eficácia e o desempenho promissor da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) utilizando fonte DC-pulsada no crescimento de nanotubos de carbono (CNTs). O crescimento foi realizado em baixas temperaturas (~ 450 °C), quando comparado às técnicas convencionais. Os CNTs apresentaram crescimento eficiente na presença de um metal catalisador. Assim, foi utilizado um substrato de níquel, sem a necessidade de deposições ou técnicas de deposição auxiliares comumente empregadas em métodos convencionais de PECVD.

Neste trabalho, utilizou-se a energia proveniente do plasma em todas as etapas do processo, desde a criação de centros catalíticos no substrato de níquel até o crescimento dos CNTs, em um processo conduzido a baixa pressão e de forma contínua. Os CNTs obtidos foram de múltiplas paredes (MWCNTs), com a presença de defeitos, os quais nem sempre são indesejáveis, especialmente ao se considerar aplicações biomédicas, biológicas e ambientais, devido aos defeitos auxiliarem na ligação de grupos funcionais facilitando a dispersão nos CNTs.

Foram realizados estudos sobre os efeitos de diferentes parâmetros no crescimento dos CNTs, como a tensão, o fluxo total de gases e o tempo, investigando suas influências e determinando os parâmetros otimizados para o crescimento. Também foi explorado o mecanismo de crescimento e o papel fundamental do plasma no processo.

A tensão demonstrou possuir um efeito diretamente relacionado com a estrutura formada no processo de crescimento, sendo eficiente em valores entre 700 e 800 V, pois fornece energia suficiente para que ocorram os processos de catálise, difusão superficial, nucleação e crescimento. O fluxo total de gases influenciou tanto a qualidade quanto a quantidade dos CNTs; ao aumentar o fluxo, observou-se a formação de uma maior quantidade de radicais de carbono, os quais podem se aglomerar, resultando na formação de carbono amorfo que prejudica o crescimento dos CNTs. O fluxo de 235 sccm mostrou a melhor relação entre quantidade e qualidade dos CNTs. Por fim, o tempo de crescimento revelou impacto na quantidade e no formato dos CNTs; à medida que o tempo aumenta, há maior formação de CNTs, gerando emaranhamento e resultando em nanotubos mais densos ao longo do tempo. Esse comportamento auxiliou no entendimento do mecanismo de crescimento a plasma, fundamentando a proposta de uma representação do mecanismo de crescimento dos CNTs em função do tempo.

A determinação dos parâmetros otimizados para o crescimento a plasma foi essencial para o estudo da incorporação de nitrogênio na superfície dos CNTs, viabilizando análises de dispersão, citotoxicidade, toxicidade em meio terrestre e em meio aquático.

Os estudos realizados demonstraram que os CNTs produzidos por PECVD apresentam maior dispersividade em meio aquoso, além de menor toxicidade em sistemas biológicos, terrestres e aquáticos. No entanto, embora a incorporação de nitrogênio nos CNTs não tenha melhorado significativamente a dispersividade em meio aquoso, ela ainda foi superior à dos CNTs comerciais. Os CNTs com nitrogênio exibiram toxicidade mediana em relação aos CNTs puros e aos CNTs comerciais, sendo os primeiros os menos tóxicos e os últimos os mais tóxicos nos sistemas avaliados.

Adicionalmente, foi proposto o desenvolvimento de uma nanoestrutura de carbono híbrida, composta pelo crescimento de CNTs combinado com a deposição de um filme DLC, com o objetivo de avaliar o potencial tribológico dessa estrutura híbrida. O material apresentou boa resistência ao desgaste no substrato de níquel, indicando um potencial significativo nas propriedades tribológicas devido à sinergia entre as características dos CNTs e as propriedades dos filmes DLC. No entanto, são necessários mais ensaios e técnicas de caracterização para explorar e validar melhor esse potencial.

Conclui-se, assim, que o plasma e o sistema utilizados demonstraram eficácia e versatilidade na produção de nanoestruturas de carbono com potencial para diversas aplicações, além de apresentarem um baixo potencial de toxicidade ambiental.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se realizar uma caracterização dos CNTs voltada para a internalização em células, a fim de avaliar sua possível aplicação como carreador de medicamentos. Além disso, recomenda-se a caracterização elétrica dos CNTs.

No que diz respeito à aplicação da nanoestrutura de carbono híbrida CNTs/DLC proposta neste estudo, sugere-se a realização de caracterizações elétricas e eletroquímicas para avaliar a viabilidade de sua aplicação como biossensor, utilizando o material desenvolvido.

- Avaliação das propriedades elétricas e de internalização em células dos CNTs.
- Avaliação das propriedades elétricas e eletroquímica dos nanoestrutura de carbono híbrida CNTs/DLC pelas técnicas de impedância elétricas e eletroquímica.

9. REFERÊNCIAS

- ABDI, Y.; ARZI, E.; MOHAJERZADEH, S. Effects of plasma power on the growth of carbon nanotubes in the plasma enhanced chemical vapor deposition method. **The European Physical Journal Applied Physics**, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 149–153, 2008. <https://doi.org/10.1051/epjap:2008154>.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT ISO/TR16196: Nanotecnologias — Orientação sobre fatores a serem considerados para preparação de amostras e dosagem para nanomateriais construídos e manufaturados. [s. l.], , p. 20, 2024. .
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15537: ecotoxicologia terrestre: ecotoxicidade aguda: método de ensaio para minhocas. Rio de Janeiro, 2014. .
- AKSAK, M.; SELAMET, Y. Carbon nanotube diameter tuning using hydrogen amount and temperature on SiO₂/Si substrates. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 213–222, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5578-3>.
- ALMEIDA, Larissa Solano de. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO POR PECVD. Sorocaba - SP, , p. 111, 2021. .
- ALMEIDA, Larissa Solano De; MORENO DE SOUZA, A. R.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. 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**, [s. l.], v. 39, p. 42–55, 2020. <https://doi.org/10.17563/rbav.v39i1.1161>.
- ALMEIDA, L. S.; SOUZA, A. R. M.; COSTA, L. H.; RANGEL, E. C.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti6Al4V substrate. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 7, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab94fb>.
- ANGONI, K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. **Carbon**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 537–547, 1993. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90106-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90106-K).
- ANZAR, N.; HASAN, R.; TYAGI, M.; YADAV, N.; NARANG, J. Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. **Sensors International**, [s. l.], v. 1, n. February, p. 100003, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>.
- AQEL, A.; EL-NOUR, K. M. M. A.; AMMAR, R. A. A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.
- ARMANO, A.; AGNELLO, S. Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene. **C — Journal of Carbon Research**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 67, 2019. <https://doi.org/10.3390/c5040067>.
- ASCHBERGER, K.; JOHNSTON, H. J.; STONE, V.; AITKEN, R. J.; HANKIN, S. M.; PETERS, S. A. K.; TRAN, C. L.; CHRISTENSEN, F. M. Review of carbon nanotubes

toxicity and exposure-appraisal of human health risk assessment based on open literature. **Critical Reviews in Toxicology**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 759–790, 2010. <https://doi.org/10.3109/10408444.2010.506638>.

BAKER, R. T. K.; BARBER, M. A.; HARRIS, P. S.; FEATES, F. S.; WAITE, R. J. Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene. [s. l.], v. 62, p. 51–62, 1972. .

BARO, M.; GOGOI, D.; PAL, A. R.; ADHIKARY, N. C.; BAILUNG, H.; CHUTIA, J. Pulsed PECVD for low-temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes. **Chemical Vapor Deposition**, [s. l.], v. 20, n. 4–6, p. 161–169, 2014. <https://doi.org/10.1002/cvde.201307093>.

BELL, M. S.; TEO, K. B. K.; LACERDA, R. G.; MILNE, W. I.; HASH, D. B.; MEYYAPPAN, M. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition *. [s. l.], v. 78, n. 6, p. 1117–1125, 2006. <https://doi.org/10.1351/pac200678061117>.

BENČINA, M.; RESNIK, M.; STARIČ, P.; JUNKAR, I. Use of plasma technologies for antibacterial surface properties of metals. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 5, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26051418>.

BULYARSKIY, S. V.; BOGDANOVA, D. A.; GUSAROV, G. G.; LAKALIN, A. V.; PAVLOV, A. A.; RYAZANOV, R. M. Nitrogen in carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 109, n. August, p. 108042, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108042>.

CANTORO, M.; HOFMANN, S.; MATTEVI, C.; PISANA, S.; PARVEZ, A.; FASOLI, A.; DUCATI, C.; SCARDACI, V.; FERRARI, A. C.; CANTORO, M.; HOFMANN, S.; MATTEVI, C.; PISANA, S.; PARVEZ, A.; FASOLI, A. Plasma restructuring of catalysts for chemical vapor deposition of carbon nanotubes Plasma restructuring of catalysts for chemical vapor deposition of carbon nanotubes. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 064304, n. 2009, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.3091394>.

CHAGAS, B. R. C.; UTSUNOMIYA, H. S. M.; FERNANDES, M. N.; CARVALHO, C. S. Metabolic responses in bullfrog, *Lithobates catesbeianus* after exposure to zinc, copper and cadmium. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 233, n. April, p. 108768, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108768>.

CHAKRABORTY, T. Graphene, Nobel Prize and All that Jazz. [s. l.], v. 2, 2010. .

CHARLIER, C.; AMARA, H. Catalytically Assisted Tip Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, [s. l.], v. 1, n. 3, 2007. .

CHARY, P. S.; BHAWALE, R.; VASAVE, R.; RAJANA, N.; SINGH, P. K.; MADAN, J.; SINGH, S. B.; MEHRA, N. K. A review on emerging role of multifunctional carbon nanotubes as an armament in cancer therapy , imaging and biosensing. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [s. l.], v. 85, n. March, p. 104588, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104588>.

CHARY, P. S.; RAJANA, N.; BHAVANA, V.; SINGH, P. K.; SRIVASTAVA, S.; MADAN, J.; SINGH, S. B.; MEHRA, N. K. Nanotechnology: advanced drug-targeting concepts,

fundamentals, and strategies. **Multifunctional Nanocarriers**. [S. l.: s. n.], 2022. p. 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85041-4.00022-6>.

CHE, J.; ÇAGIN, T.; GODDARD, W. A. Thermal conductivity of carbon nanotubes. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 11, 2000. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/11/2/305>.

CHEN, Y.; GUO, L. P.; JOHNSON, D. J.; PRINCE, R. H. Plasma-induced low-temperature growth of graphitic nanofibers on nickel substrates. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 193, p. 342–346, 1998. .

CHOI, Y. C.; MIN, K. I.; JEONG, M. S. Novel method of evaluating the purity of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2013, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/615915>.

CHOI, Y. C.; SHIN, Y. M.; LIM, S. C.; BAE, D. J.; LEE, Y. H.; LEE, B. S.; CHUNG, D.-C. Effect of surface morphology of Ni thin film on the growth of aligned carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 88, p. 4898–4903, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.1314614>.

CHOUDHARY, N.; HWANG, S.; CHOI, W. Carbon Nanomaterials: A Review. In: BHUSHAN, B.; LUO, D.; SCHRICKER, S. R.; SIGMUND, W.; ZAUSCHER, S. (orgs.). **Handbook of Nanomaterials Properties**. [S. l.]: SpringerMaterials, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9>.

COJOCARU, C. S.; KIM, D.; PRIBAT, D.; BOURE, J. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by combining hot-wire and dc plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 501, p. 227–232, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.162>.

CONTRERAS, S. Reacciones Químicas. [s. l.], 2004. .

COZZA, R. C.; TANAKA, D. K.; SOUZA, R. M. Friction coefficient and wear mode transition in micro-scale abrasion tests. **Tribology International**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 1878–1889, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.08.006>.

COZZA, Ronaldo Câmara. Third abrasive wear mode: Is it possible? **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 191–193, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.010>.

CRUZ, D. da; SOUZA, B. A. de; CAMPOS, L. de A. P. de; ALMEIDA, L. S. de; JEFERSON APARECIDO MORETO4, M. D. M.; CRUZ, N. C. da; ROSSINO, L. S. Projeto , construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. **Rev. Bras. Apl. Vac.**, [s. l.], v. 37, p. 102–113, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.17563/rbav.v37i3.1107>.

DAI, H.; JAVEY, A.; POP, E.; MANN, D.; KIM, W.; LU, Y. Electrical Transport Properties and Field-Effect Transistors of Carbon Nanotubes. **Nano: Brief Reports and Reviews**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1–13, 2006. <https://doi.org/10.1109/NMDC.2006.4388824>.

DANELON, M. R.; SOARES, F.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Estudo do efeito da nitretação iônica a plasma na resistência ao desgaste do aço SAE 1020 utilizado em matriz de conformação. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 142, 21 ago. 2020. <https://doi.org/10.17563/rbav.v39i2.1166>.

- DE ANDRADE, L. R. M.; ANDRADE, L. N.; BAHÚ, J. O.; CÁRDENAS CONCHA, V. O.; MACHADO, A. T.; PIRES, D. S.; SANTOS, R.; CARDOSO, T. F. M.; CARDOSO, J. C.; ALBUQUERQUE-JUNIOR, R. L. C.; SEVERINO, P.; SOUTO, E. B. Biomedical applications of carbon nanotubes: A systematic review of data and clinical trials. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [s. l.], v. 99, n. July, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.105932>.
- DE PAULA, R. F. O.; ROSA, I. A.; GAFANHÃO, I. F. M.; FACHI, J. L.; MELERO, A. M. G.; ROQUE, A. O.; BOLDRINI, V. O.; FERREIRA, L. A. B.; IRAZUSTA, S. P.; CERAGIOLI, H. J.; DE OLIVEIRA, E. C. Reduced graphene oxide, but not carbon nanotubes, slows murine melanoma after thermal ablation using LED light in B16F10 lineage cells. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, [s. l.], v. 28, p. 102231, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102231>.
- DELZEIT, L.; MCANINCH, I.; CRUDEN, B. A.; HASH, D.; CHEN, B.; HAN, J. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 91, n. 9, p. 6027–6033, 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1465101>.
- DI FRANCIA, G.; ALFANO, B.; LA FERRARA, V. Conductometric gas nanosensors. **Journal of Sensors**, [s. l.], v. 2009, 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/659275>.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 883–891, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00017-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8).
- DRESSELHAUS, Millie S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>.
- DROPPA JR, R.; HAMMER, P.; CARVALHO, A. C. M.; SANTOS, M. C.; ALVAREZ, F. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 302, p. 874–879, 2002. .
- DUY, D. Q.; KIM, H. S.; YOON, D. M.; LEE, K. J.; HA, J. W.; HWANG, Y. G.; LEE, C. H.; CONG, B. T. Growth of carbon nanotubes on stainless steel substrates by DC-PECVD. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 256, n. 4, p. 1065–1068, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.106>.
- EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, [s. l.], v. 358, p. 220–222, 1992. <https://doi.org/10.1038/358220a0>.
- FERRARI, Andrea C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- FERRARI, Andrea Carlo; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s. l.], v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- GAO, Z.; BANDOSZ, T. J.; ZHAO, Z.; HAN, M.; QIU, J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 167, n. 1–3, p. 357–365, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050>.

GEE, M. G.; GANT, A.; HUTCHINGS, I.; BETHKE, R.; SCHIFFMAN, K.; VAN ACKER, K.; POULAT, S.; GACHON, Y.; VON STEBUT, J. Progress towards standardisation of ball cratering. **Wear**, [s. l.], v. 255, n. 1–6, p. 1–13, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00091-7).

GOMES, A. L. S.; BALSAMO, P. ; SPROGIS, A. ; CERAGIOLI, H. J. ; SILVA, T. N. ; OLIVEIRA, E. C. de; CACURO, T. A. ;; IRAZUSTA, S. P. AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA (MWCNT). **BOLETIM TÉCNICO DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**, [s. l.], v. 45, p. 11–15, 2018. .

GORE, J. P.; SANE, A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. *In*: YELLAMPALLI, S. (org.). **Carbon Nanotubes**. [S. l.: s. n.], 2011. <https://doi.org/10.5772/21012>.

HANKIN, S. M.; CABALLERO, N. E. D. Relatório Sobre As Iniciativas E Ações Destinadas a Regular a Nanotecnologia No Brasil E Na União Europeia. [s. l.], 2014. .

HE, M.; ZHANG, S.; WU, Q.; XUE, H.; XIN, B.; WANG, D. Designing Catalysts for Chirality-Selective Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes : Past Success and Future Opportunity. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 1800805, p. 1–25, 2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201800805>.

HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E.; KOGA, Y. Carbon allotropes: A suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. **Carbon**, [s. l.], v. 35, n. 10–11, p. 1654–1658, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)82794-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)82794-7).

HO, G. W.; WEE, A. T. S.; LIN, J.; TJIU, W. C. Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [s. l.], , p. 0–4, 2001. .

HOFMANN, S.; CSÁNYI, G.; FERRARI, A. C.; PAYNE, M. C.; ROBERTSON, J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 036101, n. July, p. 1–4, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.036101>.

HSIEH, J. H.; FONG, L. H.; YI, S.; METHA, G. Plasma cleaning of copper leadframe with Ar and Ar/H₂ gases. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 112, n. 1–3, p. 245–249, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00779-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00779-8).

HUANG, Y.; HONG, S.; LI, W.; GUO, S. Assessing the Dispersion Quality of Carbon Nanotubes Suspensions by Low Field Nuclear Magnetic Resonance. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 611, n. 1, 2019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/611/1/012029>.

HUSSAIN, S.; AMADE, R.; JOVER, E.; BERTRAN, E. Growth and Plasma Functionalization of Carbon. [s. l.], 2015. <https://doi.org/10.1007/s10876-015-0862-1>.

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

IL'IN, O. I.; IL'INA, M. V.; RUDYK, N. N.; FEDOTOV, A. A.; AGEEV, O. A. Vertically Aligned Carbon Nanotubes Production by PECVD. *In*: SALEH, H. E.-D.; EL-SHEIKH, S. M.

M. (orgs.). **Perspective of Carbon Nanotubes**. [S. l.: s. n.], 2019. p. 248.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.77444>.

IRAZUSTA, S. P.; FERREIRA, M. S.; BALSAMO, P. J.; ALMEIDA, L. S. de; CERAGIOLI, H. J. Toxicidade e possível interação celular do Óxido de Grafeno Reduzido com *Raphidocelis subcapitata*: Análise ultraestrutural. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 10, n. 15, p. e459101520377, 2021. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i15.20377>.

JACKSON, P.; BAUN, A.; JACKSON, P.; JACOBSEN, N. R.; BAUN, A.; BIRKEDAL, R.; KÜHNEL, D.; JENSEN, K. A. Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes. **Chemistry Central Journal**, [s. l.], v. 7, n. 154, p. 0–21, 2013. .

JORIO, A.; SAITO, R.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; HUNTER, M.; MCCLURE, T.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 86, n. 6, p. 1118–1121, 2001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.1118>.

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; FILHO, A. G. S.; SAITO, R. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, [s. l.], v. 139, 2003. .

JORIO, Ado; SOUZA FILHO, A. G. Raman Studies of Carbon Nanostructures. **Annual Review of Materials Research**, [s. l.], v. 46, p. 357–382, 2016.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032140>.

KATAURA, H.; KUMAZAWA, Y.; MANIWA, Y.; UMEZU, I.; SUZUKI, S.; OHTSUKA, Y.; ACHIBA, Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 103, n. 1–3, p. 2555–2558, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00278-1).

KHAN, M.; REDDY, K.; SNGUANWONGCHAI, T.; HAQUE, E.; GOMES, V. Polymer brush synthesis on surface modified carbon nanotubes via in situ emulsion polymerization. **Colloid and Polymer Science**, [s. l.], v. 294(10), p. 1599–1610, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s00396-016-3922-7>.

KHARLAMOVA, M. V.; PAUKOV, M.; BURDANOVA, M. G. Nanotube Functionalization: Investigation, Methods and Demonstrated Applications Marianna. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 5386, p. 1–24, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15155386>.

KUSANO, Y.; HUTCHINGS, I. M. Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test. **Wear**, [s. l.], v. 258, n. 1-4 SPEC. ISS., p. 313–317, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.020>.

LEE, C. J.; LYU, S. C.; KIM, H. W.; PARK, C. Y.; YANG, C. W. Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 359, n. 1–2, p. 109–114, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00648-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00648-6).

LEE, J. X.; ZHANG, H. B. Y.; CHIEW, L. K.; YEE, L. L.; SUYIN, G.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; RIGBY, S. P. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 98, p. 163–180, 2019.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.

LI-POOK-THAN, A.; FINNIE, P. Observation of the metallic-type selective etching of single walled carbon nanotubes by real-time in situ two-laser Raman spectroscopy. **CARBON**, [s. l.], v. 89, p. 232–241, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.023>.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2nd ed. [S. l.]: Wiley, 2005.

LIU, H.; HE, W.; LUO, C. Effect of buffer layer nature on multiwall carbon nanotube growth rate by PECVD. [s. l.], v. 94, n. February, p. 81–87, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.028>.

LONE, M. Y.; KUMAR, A.; HUSAIN, S.; ZULFEQUAR, M.; HARSH, H.; HUSAIN, M. Growth of single wall carbon nanotubes using PECVD technique: An efficient chemiresistor gas sensor. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, [s. l.], v. 87, n. October 2016, p. 261–265, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.049>.

LONG, R. Q.; YANG, R. T. Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal Richard. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 63, n. 3, p. 882–884, 2001. <https://doi.org/10.1021/ja01848a068>.

LU, M.; WANG, H.; SONG, X.; SUN, F. Effect of doping level on residual stress, coating-substrate adhesion and wear resistance of boron-doped diamond coated tools. **Journal of Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 88, n. August 2021, p. 145–156, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.01.041>.

LU, Y.; WANG, B.; ZHANG, H.; DENG, L.; SONG, H.; YI, J.; NISHIMURA, K.; JIANG, N.; ZHOU, P. Understanding of the adhesive strength enhancement mechanisms of bilayer diamond film at nanoscale. **Diamond & Related Materials**, [s. l.], v. 137, n. March, p. 110133, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110133>.

MAGALHÃES, W. L. E.; THÁ, E. L.; LEME, D. M. Método de determinação de concentrações não citotóxicas para avaliação da capacidade protetora da lignina contra danos ao DNA. **EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, [s. l.], v. 1, n. Dezembro, p. 10, 2018. .

MCENANEY, B. **Structure and Bonding in Carbon Materials**. [S. l.]: Elsevier Science Ltd, 1999. v. 3, . <https://doi.org/10.1016/b978-008042683-9/50003-0>.

MEYYAPPAN, M. A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 42, n. 213001, 2009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/21/213001>.

MEYYAPPAN, M. Plasma nanotechnology: Past, present and future. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 44, n. 17, 2011. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/17/174002>.

MEYYAPPAN, M.; DELZEIT, L.; CASSELL, A.; HASH, D. Carbon nanotube growth by PECVD: A review. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 205–216, 2003. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/312>.

MORANT, C.; ANDREY, J.; PRIETO, P.; MENDIOLA, D.; SANZ, J. M.; ELIZALDE, E. XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, [s. l.], v. 203, n. 6, p. 1069–1075, 2006.

<https://doi.org/10.1002/pssa.200566110>.

MOTTIER, A.; MOUCHET, F.; PINELLI, É.; GAUTHIER, L.; FLAHAUT, E. Environmental impact of engineered carbon nanoparticles: from releases to effects on the aquatic biota. **Current Opinion in Biotechnology**, [s. l.], v. 46, p. 1–6, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.11.024>.

MURAKAMI, Y.; MIYAUCHI, Y.; CHIASHI, S.; MARUYAMA, S. Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 377, n. 1–2, p. 49–54, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01094-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01094-7).

NEYTS, E. C. PECVD growth of carbon nanotubes: From experiment to simulation. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 030803, 2012. <https://doi.org/10.1116/1.3702806>.

OKAI, M.; MUNIYOSHI, T.; YAGUCHI, T.; SASAKI, S.; OKAI, M.; MUNIYOSHI, T.; YAGUCHI, T.; SASAKI, S. Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapor deposition Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 3468, n. 2000, p. 58–61, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1317534>.

ONG, Y. T.; AHMAD, A. L.; ZEIN, S. H. S.; TAN, S. H. A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 227–242, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200002>.

OSTRIKOV, K. (Ken). Plasma Nanoscience. **Plasma Nanoscience**, [s. l.], 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527623327>.

PAURA, E. N. C. ESTUDO DA INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E NITRETO DE BORO FUNCIONALIZADOS COM A MOLÉCULA DE CO₂. **Tese de Doutorado**, [s. l.], 2014. .

PEIGNEY, A.; LAURENT, C.; FLAHAUT, E.; BACSA, R. R.; ROUSSET, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, [s. l.], v. 39, p. 507, 2001. .

PENG, X.; LI, Y.; LUAN, Z.; DI, Z.; WANG, H.; TIAN, B.; JIA, Z. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 376, n. 1–2, p. 154–158, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00960-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00960-6).

POLIZU, S.; SAVADOGO, O.; POULIN, P.; YAHIA, L. Applications of carbon nanotubes-based biomaterials in biomedical nanotechnology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 1883–1904, 2006. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.197>.

POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K.; DAI, H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. [s. l.], v. 6, n. 1, p. 96–100, 2006. <https://doi.org/10.1021/nl052145f>.

RAFIQUE, I.; KAUSAR, A.; ANWAR, Z.; MUHAMMAD, B. Exploration of Epoxy Resins,

Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [s. l.], v. 55, n. 3, p. 312–333, 2016. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1070874>.

RAMOS, S. C.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Diamond & Related Materials Wettability control on vertically-aligned multi-walled carbon nanotube surfaces with oxygen pulsed DC plasma and CO₂ laser treatments. **Diamond & Related Materials**, [s. l.], v. 19, n. 7–9, p. 752–755, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.044>.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 268, n. January 2020, p. 115095, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.

REN, Z. F. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. **Science - American Association for the Advancement of Science**, [s. l.], v. 1105, 1998. <https://doi.org/10.1126/science.282.5391.1105>.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 2002. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).

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**, [s. l.], v. 88, n. July, p. 204–214, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.07.007>.

SAINIO, S.; PALOMÄKI, T.; RHODE, S.; KAUPPILA, M.; PITKÄNEN, O.; SELKÄLÄ, T.; TOTH, G.; MORAM, M.; KORDAS, K.; KOSKINEN, J.; LAURILA, T. Carbon nanotube (CNT) forest grown on diamond-like carbon (DLC) thin films significantly improves electrochemical sensitivity and selectivity towards dopamine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 211, n. Dlc, p. 177–186, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.059>.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 61, n. 4, p. 2981–2990, 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2981>.

SAITO, R.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>.

SANKARAN, R. M. Towards chirality-controlled SWCNTs: Can a plasma help? **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 44, n. 17, 2011. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/17/174005>.

SANTHOSH, N. M.; FILIPIĆ, G.; TATAROVA, E.; BARANOV, O.; KONDO, H.; SEKINE, M.; HORI, M.; (KEN) OSTRIKOV, K.; CVELBAR, U. Oriented carbon nanostructures by Plasma processing: Recent advances and future challenges. **Micromachines**, [s. l.], v. 9, n. 11, 2018. <https://doi.org/10.3390/mi9110565>.

SANTOS, L. J. dos; ROCHA, G. P.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P. de. Fulereo[C60]: química e aplicações. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000300036>.

SCHWAB, F.; BUCHELI, T. D.; LUKHELE, L. P.; MAGREZ, A.; NOWACK, B.; SIGG, L.; KNAUER, K. Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration? **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 45, n. 14, p. 6136–6144, 2011. <https://doi.org/10.1021/es200506b>.

SCOWN, T. M.; VAN AERLE, R.; TYLER, C. R. Review: Do engineered nanoparticles pose a significant threat to the aquatic environment. **Critical Reviews in Toxicology**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 653–670, 2010. <https://doi.org/10.3109/10408444.2010.494174>.

SERVANT, A.; METHVEN, L.; WILLIAMS, R. P.; KOSTARELO, K. Electroresponsive Polymer–Carbon Nanotube Hydrogel Hybrids for Pulsatile Drug Delivery In Vivo. **Advanced Healthcare Materials**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 806–811, 2012. <https://doi.org/10.1002/adhm.201200193>.

SHARIFI, T.; NITZE, F.; BARZEGAR, H. R.; TAI, C. W.; MAZURKIEWICZ, M.; MALOLEPSZY, A.; STOBINSKI, L.; WÄGBERG, T. Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion. **Carbon**, [s. l.], v. 50, n. 10, p. 3535–3541, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.022>.

SILVA, I. R. da; BARRETO, P. L. M.; BELLETTINI, I. C. ESTUDO DAS DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO DIFERENTES SURFACTANTES. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 5–9, 2013. .

SILVA, T. A.; ZANIN, H.; MAY, P. W.; CORAT, E. J.; FATIBELLO-FILHO, O. Electrochemical performance of porous diamond-like carbon electrodes for sensing hormones, neurotransmitters, and endocrine disruptors. **ACS Appl Mater Interfaces**, [s. l.], v. 6(23), n. 21086–92, 2014. <https://doi.org/10.1021/am505928j>.

SMART, S. K.; CASSADY, A. I.; LU, G. Q.; MARTIN, D. J. The biocompatibility of carbon nanotubes. **Carbon**, [s. l.], v. 44, p. 1034–1047, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.011>.

SPERANZA, G. Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Sensing Applications. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 11, n. 4, 2021. .

STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 89, n. 1, p. 29–33, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.11.001>.

SUNDQVIST, B. Carbon under pressure. **Physics Reports**, [s. l.], v. 909, p. 1–73, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.12.007>.

TAILLEUR, A.; ACHOUR, A.; DJOUADI, M. A.; LE BRIZOUAL, L.; GAUTRON, E.; TRISTANT, P. PECVD low temperature synthesis of carbon nanotubes coated with aluminum nitride. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 211, p. 18–23, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.048>.

TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 106, n. 3, p. 1105–1136, 2006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr050569o>.

THAPLIYAL, V.; ALABDULKARIM, M. E.; WHELAN, D. R.; MAINALI, B.; MAXWELL, J. L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 127, n. February, p. 109180, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>.

THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J.; XU, C.; LEE, Y. H.; SEONG GON KIM, A. G. R.; COLBERT, D. T.; SCUSERIA, G. E.; TOMÁNEK, D.; FISCHER, J. E.; SMALLEY, R. E. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science**, [s. l.], v. 273, n. 5274, p. 483–487, 1996. <https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483>.

TÎLMACIU, C. M.; MORRIS, M. C. Carbon nanotube biosensors. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. OCT, p. 1–21, 2015. <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00059>.

TSAI, S. H.; CHAO, C. W.; LEE, C. L.; SHIH, H. C. Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 74, 1999. <https://doi.org/10.1063/1.124128>.

WANG, X.-D.; VINODGOPAL, K.; DAI, G.-P. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. **Intech**. [S. l.: s. n.], 2012. p. 13.

WEI, Y. Y.; ERES, G.; MERKULOV, V. I.; LOWNDES, D. H. Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 78, p. 1394–1396, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1354658>.

WILDÖER, J. W. G.; VENEMA, L. C.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; DEKKER, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature**, [s. l.], v. 391, n. 6662, p. 59–62, 1998. <https://doi.org/10.1038/34139>.

WORKU, A. K.; AYELE, D. W. Recent advances of graphene-based materials for emerging technologies. **Results in Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. March, p. 100971, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100971>.

WUNDERLICH, W. Growth model for plasma-CVD growth of carbon nano-tubes on Ni-sheets. [s. l.], v. 16, p. 369–378, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.07.005>.

XU, D.; TAN, X.; CHEN, C.; WANG, X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 154, n. 1–3, p. 407–416, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.059>.

XU, K.; WANG, X.; LU, C.; LIU, Y.; ZHANG, D.; CHENG, J. Toxicity of three carbon-based nanomaterials to earthworms: Effect of morphology on biomarkers, cytotoxicity, and metabolomics. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 777, p. 146224, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146224>.

YANG, G. Synthesis, properties, and applications of carbyne nanocrystals. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 151, n. May, p. 100692, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100692>.

YE, R.; XIE, C.; GUO, H.; CHEN, Z. Simple one-step synthesis of nitrogen-doped carbon nanotube-loaded cobalt nano-composites and its electrochemical sensor of luteolin. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 1009, n. July, p. 176836, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176836>.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170045>.

ZDROJEK, M.; GEBICKI, W.; JASTRZEBSKI, C.; MELIN, T.; HUCZKO, A. Studies of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Solid State Phenomena**, [s. l.], v. 99–100, n. May 2014, p. 265–268, 2004. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.99-100.265>.

ZHANG, W. De; ZHANG, W. H. Carbon nanotubes as active components for gas sensors. **Journal of Sensors**, [s. l.], v. 2009, 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/160698>.

ZHANG, Hong-bin; LIN, G.; ZHOU, Z.; DONG, X.; CHEN, T. R aman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂ -adsorbing system. [s. l.], v. 40, p. 2429–2436, 2002. .

ZHANG, Hui; ZHAO, L.; GENG, F.; GUO, L. H.; WAN, B.; YANG, Y. Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 180, p. 656–662, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.056>.

ZHANG, Z.; SHAKERZADEH, M.; TAY, B.; LI, X.; TAN, C.; LIN, L.; GUO, P.; FENG, T.; SUN, Z. Fabrication of aligned carbon nanotubes on Cu catalyst by dc plasma-enhanced catalytic decomposition. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 255, p. 6404–6407, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.025>.

ZHAO, S.; HE, L.; LU, Y.; DUO, L. The impact of modified nano-carbon black on the earthworm *Eisenia fetida* under turfgrass growing conditions: Assessment of survival, biomass, and antioxidant enzymatic activities. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 338, p. 218–223, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.035>.

ZIELINSKI, W.; KAMEDULSKI, P.; SMOLARKIEWICZ-WYCZACHOWSKI, A.; SKORUPSKA, M.; LUKASZEWICZ, J. P.; ILNICKA, A. Synthesis of hybrid carbon materials consisting of N-doped microporous carbon and amorphous carbon nanotubes. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 13, p. 1–13, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13132997>.