



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/08.07.00.29-TDI

**ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DE ÁREA
ELETROQUÍMICA ATIVA DOS NANO-COMPÓSITOS
CNT-GO E SUA APLICAÇÃO EM DEIONIZAÇÃO
CAPACITIVA**

Amanda Araujo Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 12 de agosto de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TQ5DQE>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/08.07.00.29-TDI

**ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DE ÁREA
ELETROQUÍMICA ATIVA DOS NANO-COMPÓSITOS
CNT-GO E SUA APLICAÇÃO EM DEIONIZAÇÃO
CAPACITIVA**

Amanda Araujo Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 12 de agosto de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TQ5DQE>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Amanda Araujo.

Si38e Estudo da otimização de área eletroquímica ativa dos nano-compósitos CNT-GO e sua aplicação em deionização capacitiva / Amanda Araujo Silva. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xxix + 182 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/08.07.00.29-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Supercapacitores. 3. Deionização Capacitiva. I.Título.

CDU 661.66



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

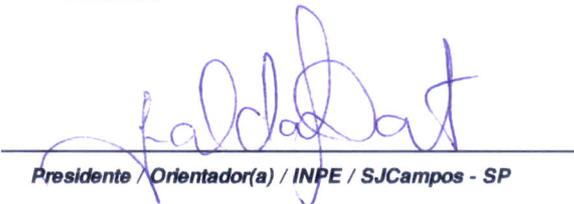
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Amanda Araujo Silva**

Título: "ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DE ÁREA ELETROQUÍMICA ATIVA DOS NANO-COMPÓSITOS CNT-GO E SUA APLICAÇÃO EM DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA."

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Erica Freire Antunes

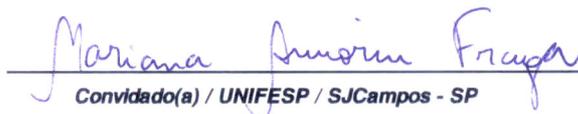


Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Mariana Amorim Fraga



Convidado(a) / UNIFESP / SJC Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

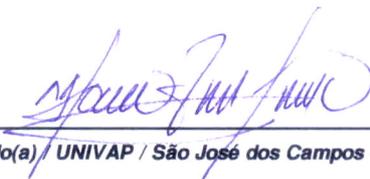
() maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 12 de agosto de 2019

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Marco Antonio Ramirez Ramos



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 12 de agosto de 2019

“Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien: il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.”

Marie Curie

A meus pais, Silvio e Andrea, e aos meus avós, Odete e Osvaldo, que não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutorado contou com importantes incentivos, sem os quais não teria se tornado possível e aos quais dedico minha eterna gratidão.

Ao Professor Evaldo Corat, pela orientação, apoio, disponibilidade, pelas opiniões e críticas e por todo o conhecimento transmitido durante esses anos. Agradeço imensamente pela oportunidade e pelo incentivo. Ao Professor Vladimir por todo apoio durante a realização deste trabalho.

Aos membros do grupo DIMARE, em especial, à Dubrazkha, Marinés, Lays, André, Marco, Javier, José, Ariel, Patrícia, os quais conseguiam transformar os dias difíceis em algo leve, divertido. Sem as palavras de apoio e incentivo de vocês este trabalho não seria o mesmo.

Aos meus amigos e colegas, do INPE e de outras fases da vida, que estiveram ao meu lado nesta fase, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.

A todos os docentes que me apresentaram a ciência e que me incentivaram a seguir este caminho.

Ao meu namorado Romário, pelo companheirismo, paciência, apoio e carinho durante esses quase 5 anos. Agradeço por ser exemplo de dedicação, conhecimento e pela convivência diária no laboratório.

Agradeço especialmente à minha família, tios, avós, irmãos e especialmente aos meus pais, Andréa e Silvio e ao meu irmão Lucas, por serem exemplo de coragem e por me darem apoio incondicional, amizade, paciência e terem me incentivado em cada momento ao longo desta trajetória.

A todos que colaboraram de alguma forma, este trabalho também é de vocês.

Por fim, agradeço à FAPESP pelo financiamento (Processo FAPESP 2015/02960-7 e Processo FAPESP 2012/15857-1) e ao INPE por possibilitarem a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados diferentes desenvolvimentos de materiais carbonosos, obtidos através do tratamento dos nanotubos de carbono para obtenção de grafeno a partir do processo de esfoliação. Os principais objetivos desta tese são: a síntese dos nanotubos de carbono pelos métodos de “Microwave Chemical Vapor Deposition” e “Thermal Chemical Vapor Deposition”, o estudo de diferentes métodos de modificação superficial que possibilitem funcionalização e esfoliação dos CNTs e a aplicação dos materiais obtidos em supercapacitores e como eletrodos para deionização capacitiva. Com este intuito, são apresentados os procedimentos de síntese dos CNTs e dos tratamentos de modificação superficial aplicados. Por fim, são expostos os resultados relativos à caracterização dos diferentes métodos de síntese, assim como os parâmetros influentes neles. Os resultados demonstram o potencial de aplicação destes materiais como supercapacitores e possíveis eletrodos para deionização capacitiva.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono. Supercapacitores. Deionização Capacitiva.

STUDY ON THE ELECTROCHEMICALLY ACTIVE SURFACE AREA OPTIMIZATION OF CNT-GO NANOCOMPOSITES AND ITS APPLICATION AS SUPERCAPACITORS AND ON CAPACITIVE DEIONIZATION

ABSTRACT

This work presents different developments of carbonaceous materials based on the treatment of carbon nanotubes to obtain graphene by exfoliation processes. The main objectives of this thesis are: the synthesis of carbon nanotubes by Microwave Chemical Vapor Deposition e Thermal Chemical Vapor Deposition methods, the study of different surface modification methods that enable CNTs functionalization and exfoliation and the application of these materials as supercapacitors and as capacitive deionization electrodes. For this purpose, the CNTs synthesis procedures and surface modification treatments applied are presented. Finally, the results show the characterization of different synthesis methods, as well as the influential parameters. The results demonstrate the potential application of these materials as supercapacitors and as possible electrodes for capacitive deionization.

Keywords: Carbon Nanotubes. Supercapacitors. Capacitive Deionization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelos moleculares dos CNT com diferentes quiralidades: (a) Configuração "armchair", (b) Arranjo "zig-zag" e (c) Geometria quiral.	6
Figura 2.2 - Imagem representativa dos CNT de parede simples e de parede múltipla.	7
Figura 2.3 - Métodos de síntese de CNTs por CVD.	11
Figura 2.4 - Imagem representativa do reator tubular utilizado no método CVDT.	13
Figura 2.5 - Mecanismos de crescimento dos CNT.	14
Figura 2.6 - Imagem representativa do reator utilizado no método MWCVD. ...	16
Figura 2.7 - Sistema de osmose reversa para dessalinização.	22
Figura 2.8 - Esquema do funcionamento de um sistema de deionização capacitiva, com placas paralelas como eletrodos.	23
Figura 2.9 - Geometrias de um sistema CDI.	27
Figura 2.10 - Ragone Plot.	34
Figura 2.11 - Ilustração do gráfico de corrente de pico em função da velocidade de varredura.	37
Figura 2.12 - Voltamogramas cíclicos de um capacitor ideal e um capacitor não ideal.	38
Figura 2.13 - Gráfico gerado pela análise de cronopotenciometria.	40
Figura 2.14 - Potencial aplicado a uma célula eletroquímica em função do tempo.	43
Figura 2.15 - Curvas de cronoamperometria representativas de correntes faradaicas e capacitivas.	45
Figura 3.1 - Esquema do processo de síntese dos CNTs por método CVD.	49
Figura 3.2 - Célula de dois eletrodos.	58
Figura 3.3 - Sistema de deionização capacitiva.	59

Figura 3.4 - Célula utilizada no sistema CDI.	60
Figura 4.1 - Voltamogramas dos catalisadores Fe ₂ Co, Fe ₂ Co com ferroceno e seus componentes.	62
Figura 4.2 - Reação do Fe ₂ Co com o ferroceno.	64
Figura 4.3 - Difratoograma do catalisador Fe ₂ Co.	65
Figura 4.4 - Difratoograma do catalisador Fe ₂ Co com ferroceno.	66
Figura 4.5 - Micrografias dos CNTs sintetizados utilizando (a) precursor sem ferro (Cânfora em hexano 200g/L). (b) precursor contendo ferro (Cânfora em hexano 200g/L + 0,3g Fe/20 ml. (c) catalisador de solução saturada de ferroceno + hexano. (d) catalisador de Fe ₂ Co.	67
Figura 4.6 - Espectros Raman dos CNTs obtidos com precursor contendo ferro (Cânfora em hexano 200g/L + Fe 15 g/L) e precursor sem ferro (Cânfora em hexano 200g/L).....	68
Figura 4.7 - Espectro Raman dos CNTs crescidos com catalisador de Fe ₂ Co e catalisador de solução saturada de ferroceno em hexano.	69
Figura 4.8 - Gráfico comparativo das razões I _D /I _G e I _{2D} /I _G	69
Figura 4.9 - Espectros Raman dos CNTs obtidos em diferentes condições de síntese, variando-se concentração de cânfora, precursor, tempo de crescimento e temperatura.....	72
Figura 4.10 - Micrografias dos CNTs crescidos em aço inoxidável a 500°C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	75
Figura 4.11 - Micrografias dos CNTs crescidos em aço inoxidável a 600°C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	76
Figura 4.12 - Micrografias dos CNTs crescidos em aço inoxidável a 700°C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	76
Figura 4.13 - (a) Espetro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em aço inoxidável utilizando Fe ₂ Co e Fe ₂ Co com ferroceno a 500°C, 600°C e 700°C. (b) Variação da razão I _D /I _G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em aço inoxidável.....	77

Figura 4.14 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de vidro a 500°C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	79
Figura 4.15 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de vidro a 600°C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	80
Figura 4.16 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de vidro a 700°C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	80
Figura 4.17 - (a) Espetro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em fibra de vidro utilizando Fe ₂ Co e Fe ₂ Co com ferroceno a 500°C, 600°C e 700°C. (b) Variação da razão I _D /I _G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em fibra de vidro.....	82
Figura 4.18 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de carbono a 500 °C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	83
Figura 4.19 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de carbono a 600 °C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	83
Figura 4.20 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de carbono a 700 °C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	84
Figura 4.21 - (a) Espetro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em fibra de carbono utilizando Fe ₂ Co e Fe ₂ Co com ferroceno a 500 °C, 600 °C e 700 °C. (b) Variação da razão I _D /I _G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em fibra de carbono.....	87
Figura 4.22 - Micrografias dos CNTs crescidos em Ti6Al4V a 500 °C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	88
Figura 4.23 - Micrografias dos CNTs crescidos em Ti6Al4V a 600 °C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	89
Figura 4.24 - Micrografias dos CNTs crescidos em Ti6Al4V a 700 °C utilizando (a)(b) Fe ₂ Co e (c)(d) Fe ₂ Co com ferroceno como catalisadores.	89
Figura 4.25 - (a) Espetro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em Ti6Al4V utilizando Fe ₂ Co e Fe ₂ Co com ferroceno a 500 °C, 600 °C e 700 °C. (b) Variação da razão I _D /I _G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em Ti6Al4V.....	91

Figura 4.26 - (a) e (b) Micrografias de CNTs obtidos por MWCVD.	92
Figura 4.27 - (a) Difratoograma e (b) Espectro Raman (Laser $\lambda=514$ nm) do grafite e dos CNTs como crescidos.....	93
Figura 4.28 - Micrografias dos CNTs em grafite obtidos por CVD Térmico.....	94
Figura 4.29 - Espectros Raman (Laser $\lambda=514$ nm) do Grafite e dos CNTs em grafite (CVD Térmico).	95
Figura 4.30 - Espectro Raman (Laser $\lambda=514$ nm) das amostras oxidadas por plasma de oxigênio durante 2 minutos e 4 minutos, e gráfico comparativo das razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G	96
Figura 4.31 - Micrografias das amostras oxidadas por plasma de oxigênio PECVD) durante (a) 2 minutos e (b) 4 minutos.	96
Figura 4.32 - Espectros Raman (Laser $\lambda=514$ nm) das amostras sem tratamento, oxidadas por PECVD (Plasma de O_2) e por Jato de Plasma.	98
Figura 4.33 - Micrografias das amostras (a) Sem tratamento, (b) Tratada por PE- CVD por 120 segundos e (c) Tratada por Jato de Plasma durante 90 segundos.....	100
Figura 4.34 - (a) Espectros Raman para amostras funcionalizadas por Plasma de O_2 - MWCVD. (b) Razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G	101
Figura 4.35 - Micrografias dos nanotubos de carbono após: a) 10 minutos, b) 15 minutos e c) 20 minutos de tratamento a uma pressão de 10 torr; d) 5 minutos de tratamento a uma pressão de 15 Torr.....	103
Figura 4.36 - Espectros Raman coletados (Laser $\lambda=514$ nm), dos nanotubos tratados em plasma de H_2	105
Figura 4.37 - Micrografias do processo de obtenção de CNTs “unzipped” por MWCVD. (a) 1 minuto, (b) 2,5 minutos e (c) 5 minutos de crescimento.....	106
Figura 4.38 - Micrografias de (a)(b) CNTs crescidos por MWCVD, (c)(d) CNTs esfoliados e (e)(f) CNTs “unzipped”.	108
Figura 4.39 - Difratoogramas dos CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”.110	
Figura 4.40 - Micrografias de CNTs esfoliados por (a)(b) 30 segundos, (c) 1 minuto, (d) 1 minuto - visão de topo e (e)(f) 2 minutos.....	112

Figura 4.41 - (a) Espectro Raman de CNTs como crescidos. (b) Espectro Raman em baixas frequências, mostrando os modos de respiração do CNT. (c) Razão I_D/I_G e I_{2D}/I_G para nanotubos de carbono esfoliados e como crescidos.	114
Figura 4.42 - Micrografias de (a) Nanotubos de carbono como crescidos e (c) CNTs esfoliados. Micrografias utilizando detector BSE (b) Nanotubos como crescidos e (d) CNTs esfoliados.....	116
Figura 4.43 - (a) Difractogramas de DRX para amostras esfoliadas e (b) Espectro por FTIR para CNTs como crescidos e esfoliados.	118
Figura 4.44 - Voltametrias cíclicas nos CNTs com janela de potencial variando de (a) 0,0 a 0,8V e (b) 0,0 a 1,0 V.	119
Figura 4.45 - Gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de CNTs (a)(b) Nyquist Plot e (c) Bode Plot.....	121
Figura 4.46 - Curvas de carga/descarga dos CNTs na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.....	122
Figura 4.47 - Curvas de carga/descarga dos CNTs na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.....	123
Figura 4.48 - Voltametrias cíclicas nos CNTs esfoliados com janela de potencial variando de (a) 0,0 a 0,8 V e (b) 0,0 a 1,0 V.....	125
Figura 4.49 - Gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de CNTs esfoliados (a)(b) Nyquist Plot e (c) Bode Plot.....	126
Figura 4.50 - Curvas de carga/descarga dos CNTs esfoliados na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.....	127
Figura 4.51 - Curvas de carga/descarga dos CNTs esfoliados na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.....	128
Figura 4.52 - Voltametrias cíclicas nos CNTs “unzipped” com janela de potencial variando de (a) 0,0 a 0,8V e (b) 0,0 a 1,0V.	130
Figura 4.53 - Gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de CNTs unzipped (a)(b) Nyquist Plot e (c) Bode Plot.	132

Figura 4.54 - Curvas de carga/descarga dos CNTs “unzipped” na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.....	133
Figura 4.55 - Curvas de carga/descarga dos CNTs “unzipped” na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.....	134
Figura 4.56 - Curvas de carga/descarga dos CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”.....	136
Figura 4.57 - Gráfico da capacitância em função da janela de potencial e da corrente aplicada.....	137
Figura 4.58 - “Ragone plot” dos eletrodos de CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”.....	138
Figura 4.59 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs em diferentes velocidades de varredura.....	139
Figura 4.60 - Curvas de cronoamperometria para CNTs em diferentes faixas de potencial.....	140
Figura 4.61 - Curvas de carga/descarga dos CNTs para diferentes correntes aplicadas.....	141
Figura 4.62 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs/Grafite em água salobra em diferentes velocidades de varredura.....	142
Figura 4.63 - Curvas de cronoamperometria para CNTs/Grafite em água salobra em diferentes faixas de potencial.....	143
Figura 4.64 - Curvas de carga/descarga dos CNTs/Grafite em água salobra para diferentes correntes aplicadas.....	144
Figura 4.65 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs/Grafite em água salina em diferentes velocidades de varredura.....	145
Figura 4.66 - Curvas de cronoamperometria para CNTs/Grafite em água salina em diferentes faixas de potencial.....	146
Figura 4.67 - Curvas de carga/descarga dos CNTs/Grafite em água salina para diferentes correntes aplicadas.....	147
Figura 4.68 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs Unzipping/Grafite em água salobra em diferentes velocidades de varredura.....	148

Figura 4.69 - Curvas de cronoamperometria para CNTs Unzipping/Grafite em água salobra em diferentes faixas de potencial.	149
Figura 4.70 - Curvas de carga/descarga dos CNTs unzipping/Grafite em água salobra para diferentes correntes aplicadas.....	149
Figura 4.71 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs Unzipping/Grafite em água salina em diferentes velocidades de varredura.	151
Figura 4.72 - Curvas de cronoamperometria para CNTs Unzipping/Grafite em água salina em diferentes faixas de potencial.....	151
Figura 4.73 - Curvas de carga/descarga dos CNTs Unzipping/Grafite em água salina para diferentes correntes aplicadas.	152
Figura 4.74 - Gráficos comparativos das capacitâncias das diferentes materiais em água salobra e em água salina.....	154
Figura 4.75 - (a) Correlação das concentrações do efluente e da água de limpeza. (b) Capacidade de adsorção de sal.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre os SWCNT e os MWCNT.	7
Tabela 2.2 - Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono.	10
Tabela 2.3 - Relação de materiais de carbono e seus respectivos desempenhos em um sistema CDI.	25
Tabela 2.4 - Comparação das principais características de baterias de lítio e supercapacitores.	35
Tabela 3.1 - Parâmetros de síntese de CNTs em aço inoxidável.....	48
Tabela 3.2 - Variação dos parâmetros de síntese por CVD Térmico.	49
Tabela 3.3 - Parâmetros de crescimento dos CNTs.....	50
Tabela 3.4 - Parâmetros de funcionalização dos CNTs.	53
Tabela 3.5 - Parâmetros do processo de esfoliação de CNTs via plasma de H ₂	54
Tabela 3.6 - Técnicas de Caracterização.....	56
Tabela 3.7 - Análises eletroquímicas.	57
Tabela 4.1 - Razões I _D /I _G e I _{2D} /I _G para os diferentes parâmetros de obtenção de CNTs analisados.	73
Tabela 4.2 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.....	123
Tabela 4.3 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.....	124
Tabela 4.4 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.....	128
Tabela 4.5 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.....	129
Tabela 4.6 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.....	134

Tabela 4.7 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.....	135
Tabela 4.8 - Resultados de capacitância específica para os eletrodos de CNTs (Considerando a área de eletrodo de 0,385 cm ²).....	141
Tabela 4.9 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs/Grafite em água salobra.....	144
Tabela 4.10 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs/Grafite em água salina.	147
Tabela 4.11 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs unzipping/Grafite em água salobra.....	150
Tabela 4.12 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs unzipping/Grafite em água salina.	153
Tabela 4.13 - Parâmetros e resultados dos testes de deionização capacitiva.	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BM	Batch-Mode
BSE	Backscattered Electrons
CDI	Capacitive Deionization
CNT	Carbon Nanotubes
CV	Cyclic Voltammetry
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVDT	Thermal Chemical Vapor Deposition
DLC	Diamond Like Carbon
DRX	Difração de Raios-X
DWCNT	Double-Walled Carbon Nanotubes
EDLC	Electrochemical Double-Layer Capacitance
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
GO	Graphene Oxide
HiPCO	Conversão de CO em Alta Pressão
MEV/FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Campo
MSF	Multi-Stage Flash
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes
MWCVD	Microwave Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RES	Resistência Equivalente em Série
SAC	Salt Adsorption Capacity
SP	Single-Pass
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotubes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1	Nanotubos de carbono	6
2.2	Métodos de síntese.....	9
2.2.1	CVD térmico (CVDT).....	12
2.2.2	CVD por plasma de micro-ondas (MWCVD)	14
2.3	Funcionalização	16
2.4	Esfoliação/unzipping	18
2.5	Processos de dessalinização	20
2.5.1	Destilação (MSF).....	21
2.5.2	Osmose reversa	21
2.5.3	Eletrodialise.....	22
2.5.4	Deionização capacitiva.....	22
2.6	Capacitores de dupla camada – supercapacitores	30
2.7	Espectroscopia Raman.....	40
2.8	Técnicas eletroquímicas	42
2.8.1	Voltametria cíclica	42
2.8.2	Cronoamperometria – capacitância real e pseudocapacitância	44
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	Parâmetros de síntese dos nanotubos de carbono	47
3.1.1	Análise da influência dos parâmetros de síntese – CVD térmico..	47
3.1.2	Estudo dos CNTs obtidos em diferentes substratos com os catalisadores de Fe ₂ Co e Fe ₂ Co com ferroceno	49
3.1.3	Síntese de CNTs por MWCVD	51
3.1.4	Síntese de CNTs em grafite	51
3.2	Processos de funcionalização de CNTs	52
3.2.1	Funcionalização por jato de plasma e PECVD.....	52
3.2.2	Funcionalização por plasma de oxigênio (reator MWCVD).....	53
3.3	Métodos de esfoliação/unzipping	54
3.3.1	Plasma de hidrogênio em MWCVD.....	54

3.3.2	Crescimento de CNTs esfoliados por MWCVD	54
3.3.3	CNTs unzipping por MWCVD.....	55
3.3.4	Esfoliação de CNTs em grafite.....	55
3.4	Técnicas de caracterização.....	55
3.5	Análises eletroquímicas.....	56
3.5.1	Célula de dois eletrodos.....	57
3.6	Sistema de deionização capacitiva.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Desenvolvimento do catalisador Fe ₂ Co com ferroceno.....	61
4.2	Parâmetros de síntese dos nanotubos de carbono	66
4.2.1	Análise da influência dos parâmetros de síntese – CVD térmico..	66
4.2.2	Estudo dos CNTs obtidos em diferentes substratos com os catalisadores de Fe ₂ Co e Fe ₂ Co com ferroceno	74
4.2.3	Síntese de CNTs em grafite por MWCVD	91
4.2.4	Síntese de CNTs em grafite por CVD térmico.....	94
4.3	Funcionalização de CNTs	95
4.3.1	Funcionalização por PECVD.....	95
4.3.2	Funcionalização por jato de plasma e PECVD.....	97
4.3.3	Funcionalização por plasma de oxigênio (reator MWCVD).....	100
4.4	Esfoliação/unzipping dos CNTs	102
4.4.1	Plasma de hidrogênio em MWCVD.....	102
4.4.2	Esfoliação e “unzipping” por MWCVD	105
4.4.3	Esfoliação de CNTs em grafite.....	111
4.5	Estudo eletroquímico.....	118
4.5.1	Nanotubos de carbono (MWCVD).....	118
4.5.2	CNTs esfoliados por MWCVD	124
4.5.3	CNTs “unzipped”	129
4.6	Aplicação dos eletrodos em deionização capacitiva.....	138
4.6.1	Desempenho eletroquímico dos CNTs/grafite em meio salino....	138
4.6.2	Desempenho eletroquímico CNTs/grafite e CNTs esfoliados/grafite	142
4.6.3	Deionização capacitiva.....	155
5	CONCLUSÃO	159
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	163

7 TRABALHOS PUBLICADOS.....	164
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais e processos tem grande importância para a continuidade da acentuada evolução tecnológica atual. Dentre os campos de pesquisa de grande interesse, destaca-se o desenvolvimento de materiais carbonosos para aplicações em dispositivos e sistemas de armazenamento de energia. Tais materiais, além de possuírem alta condutividade elétrica, alta estabilidade química e alta área superficial (ZHAI et al., 2011), apresentam como principal característica a possibilidade de controle das nanoestruturas formadas, a partir da variação dos parâmetros dos processos de síntese associados. Devido ao aumento exponencial da aplicação da nanotecnologia, nanoestruturas como os nanotubos de carbono (do inglês, “*Carbon Nanotubes*”, CNTs) e o grafeno têm sido estudadas com o objetivo de potencializar a aplicabilidade destes materiais, assim como novas formas de processamento desenvolvidas. Em consequência de suas dimensões nanométricas e do seu arranjo estrutural, os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades elétricas e mecânicas (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001; IIJIMA, 2002; YAKOBSON; BRABEC; BERNHOLC, 1996), tais como suportar alta densidade de corrente (10^9 A/cm²) e ter alta condutância (JUNG et al., 2003).

Estruturas tubulares formadas por cilindros de grafeno concêntricos foram reportados, pela primeira vez, em 1991, pelo pesquisador Sumio Iijima (IIJIMA, 1991). Devido ao arranjo estrutural apresentado, deu-se o nome de “nanotubos de carbono de parede múltipla” (do inglês, *Multi-Wall Carbon Nanotubes*, MWCNTs). Em 1993, foram reportadas estruturas semelhantes às obtidas por Iijima, porém com um único cilindro de folha de grafeno, as quais foram então intituladas de “nanotubos de carbono de parede simples”, (do inglês *Single-Wall Carbon Nanotubes*, SWCNT) (BETHUNE et al., 1993; IIJIMA, SUMIO; ICHIHASHI, 1993).

Recentemente, estudos têm sido desenvolvidos para aplicações dos nanotubos de carbono em diversas áreas, tais como nanoeletrônica, biotecnologia, desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, materiais compósitos, células solares, baterias de Lítio, capacitores eletroquímicos e

supercapacitores além de aplicações em dispositivos de deionização capacitiva (FANG et al., 2014; HUIHENG PENG, 2017).

O grafeno é um material bidimensional que possui grande área superficial (aproximadamente $2670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta resistência mecânica, excelente condutividade elétrica (podendo chegar a valores 10 vezes maiores que do próprio grafite), baixa densidade, flexibilidade e processos de síntese relativamente simples (YANG et al., 2015). A combinação destas propriedades possibilita a aplicação do grafeno em armazenamento de energia e em sistemas de geração de energia, tais como baterias de íon Lítio, supercapacitores, células fotovoltaicas e solares, células de combustível, entre outros (KE; WANG, 2016). Além disso, como consequência de suas propriedades, o grafeno apresenta uma capacitância teórica de 550 F/g (SHI et al., 2018).

Todavia, um fator complicador que influencia diretamente na eficiência do grafeno como um material supercapacitor é a facilidade de aglomeração das folhas causada pelas fortes interações de van der Waals. O efeito da superposição das camadas de grafeno pode acarretar em baixa difusão do eletrólito e menor transporte de massa na superfície (YANG et al., 2015). Neste contexto, o processo de esfoliação dos nanotubos de carbono para formação do grafeno surge como uma opção de reduzir o efeito de empilhamento das folhas de grafeno, através da formação de um nanocompósito CNT/Grafeno. Algumas das aplicações de destaque dos nanotubos de carbono, do grafeno e dos nanocompósitos formados a partir destes, são em eletrodos, tanto para dispositivos supercapacitores quanto para sistemas de deionização capacitiva (do inglês, "*Capacitive De-Ionization*", CDI).

Supercapacitores podem ser descritos como dispositivos capazes de fornecer uma densidade de energia inferior a uma bateria (cerca de 5 Wh kg^{-1}), porém com maior densidade de potência (próxima a 10 kW kg^{-1}), isto é, podem ser carregados ou descarregados em intervalos da ordem de segundos (SIMON; GOGOTSI, 2008). Na deionização capacitiva, este dispositivo se destaca pela maior capacidade de armazenamento de carga num intervalo de tempo menor e, conseqüentemente, uma maior quantidade de íons pode ser retirada da água

a cada ciclo. Além disso, por não serem baseados apenas em processos redox (pseudocapacitância) como as baterias, os supercapacitores apresentem maior vida útil. No caso dos supercapacitores a base de nanotubos de carbono e grafeno, qualidades como a abundância do elemento carbono e a elevada densidade de carga por unidade de massa faz destes interessantes candidatos para estas aplicações. Neste intuito, os esforços voltados à otimização das propriedades dos materiais envolvidos e o desenvolvimentos de dispositivos com melhores performances é justificável.

A deionização capacitiva, a qual é baseada na eletroadsorção, vem sendo reconhecida como uma tecnologia de dessalinização ecologicamente correta e eficiente. Dentre as vantagens desta técnica, estão o baixo custo de operação, baixo consumo de energia, redução de poluição secundária e fácil regeneração e manutenção do sistema, se comparada com técnicas convencionais de dessalinização baseadas na separação por membrana e em destilação térmica (FARMER et al., 1996; GABELICH; TRAN; SUFFET, 2002; MEZHER et al., 2011; OREN, 2008). Além disso, uma das grandes vantagens da utilização de processos CDI é a possibilidade de recuperação da energia armazenada nos eletrodos, que neste caso funcionam basicamente como capacitores. No processo de CDI, os íons de água salobra são capturados em uma dupla camada elétrica formada em superfícies porosas de eletrodos carregados externamente. Com a remoção ou reversão do campo elétrico externo, os íons adsorvidos são liberados no “bulk” (região da solução de concentração praticamente constante, distante das superfícies onde estejam ocorrendo reações ou formação de dupla camada) da solução novamente, atingindo assim o processo de regeneração (ANDERSON; CUDERO; PALMA, 2010; ZOU et al., 2008; ZOU; MORRIS; QI, 2008).

Os processos de adsorção e dessorção são dependentes das propriedades físicas e da nanoestrutura do material empregado na confecção do eletrodo. O material ideal para ser aplicado como um eletrodo deve apresentar grande área superficial específica para acumulação iônica, alta condutividade elétrica para carregamento efetivo, alta porosidade para formação de dupla camada elétrica, melhor acessibilidade dos íons durante o processo de adsorção, boa

molhabilidade em relação ao eletrólito e estabilidade química e eletroquímica (BIESHEUVEL et al., 2011; WANG et al., 2011a). Tais requisitos são geralmente cumpridos por materiais carbonosos (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006), por isso diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com materiais como aerogel, carbono ativado, carbono mesoporoso, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono (CHEN et al., 2018; OLADUNNI et al., 2018).

Materiais carbonosos porosos, tais como carbono ativado, nanofibras e aerogéis são convencionalmente utilizados como materiais para eletrodos de eletrossorção. Todavia, o carbono ativado e as nanofibras apresentam desvantagens, tais como altas quedas de pressão, baixa condutividade elétrica e alta taxa de degradação em relação a outros materiais carbonosos. Além disso, a fabricação de eletrodos de aerogel envolve processos complexos e de alto custo. Neste cenário, destacam-se os nanotubos de carbono, os quais apresentam boa estabilidade química, alta condutividade, baixa massa específica, grande área superficial e alta capacitância (CHOUDHARY; HWANG; CHOI, 2014; NIU et al., 1997).

Neste trabalho é apresentada uma revisão bibliográfica, a qual abrange uma descrição estrutural dos nanotubos de carbono, assim como os diferentes métodos de síntese deste material. Além disso, são relatados os diferentes métodos de modificação superficial, tanto no que tange a inserção de grupos funcionais para modificação da hidrofobicidade, quanto na questão dos processos que possibilitam a esfoliação dos nanotubos de carbono em folhas de grafeno. Ainda, são expostas as possíveis aplicações dos materiais desenvolvidos.

Este trabalho tem como objetivos principais: a síntese dos nanotubos de carbono pelos métodos de MWCVD e CVD Térmico, o estudo de diferentes métodos de modificação superficial que possibilitem funcionalização e esfoliação dos CNTs e a aplicação dos materiais obtidos em supercapacitores e como eletrodos para deionização capacitiva. Com este intuito, são apresentados os procedimentos de síntese dos CNTs e de modificações superficiais. Por fim, são expostos os resultados relativos à caracterização dos diferentes métodos de síntese, assim como os parâmetros influentes nos

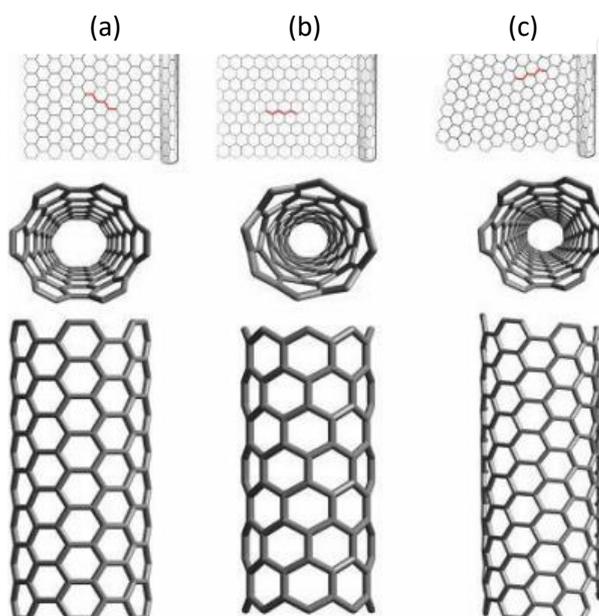
mesmos, além da análise dos materiais obtidos a partir dos diversos métodos de funcionalização e esfoliação, e os resultados que demonstram o potencial de aplicação destes materiais como supercapacitores e eletrodos para deionização capacitiva.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono podem ser descritos como uma rede de carbono hexagonal em formato cilíndrico, a qual é limitada em suas extremidades por anéis de carbono pentagonal. Teoricamente, é possível construir um tubo de carbonos com hibridização sp^2 enrolando-se uma folha de grafeno, gerando assim geometrias quirais e não-quirais. Na Figura 2.1 são mostrados os modelos moleculares de geometrias quirais e não-quirais. Nas não-quirais, as estruturas de “honeycomb” estão sempre alinhadas em relação ao eixo do tubo, as quais são conhecidas também com “armchair” e “zig-zag”. Na estrutura “armchair”, duas ligações C-C, em lados opostos de cada hexágono, são perpendiculares ao eixo do tubo, enquanto na configuração “zig-zag”, essas ligações são paralelas ao eixo. Nas geometrias quirais, as ligações C-C formam um ângulo em relação ao eixo do tubo, sendo conhecidas também como estruturas helicoidais (TERRONES, 2003).

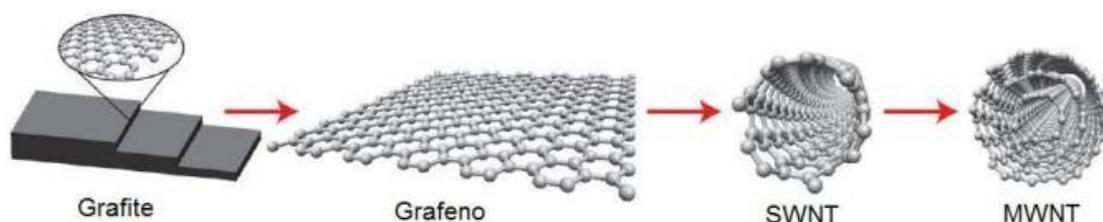
Figura 2.1 - Modelos moleculares dos CNT com diferentes quiralidades: (a) Configuração "armchair", (b) Arranjo "zig-zag" e (c) Geometria quiral.



Fonte: Adaptada de Terrones (2003).

Existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de parede simples (SWCNT) e os de parede múltipla (MWCNT) (HIRLEKAR et al., 2009; TERRONES, 2003), os quais estão representados na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Imagem representativa dos CNT de parede simples e de parede múltipla.



Fonte: Adaptada de Dumitrescu; Unwin; Macpherson (2009).

A comparação entre características das diferentes estruturas de nanotubos de carbono está mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Comparação entre os SWCNT e os MWCNT.

SWCNT	MWCNT
Camada única de grafeno.	Múltiplas camadas de grafeno.
Necessário uso de catalisador.	Pode ser produzido sem catalisador.
Crescimento dificultado devido à necessidade de controle das condições de crescimento.	Crescimento simples.
Baixa pureza.	Alta pureza.
Maior possibilidade de surgimento de defeitos durante a funcionalização.	Menor chance de defeitos, mas quando ocorrem é difícil revertê-los.
Simple Avaliação e caracterização.	Estrutura complexa, difícil análise.
Podem sofrer deformações (torção) e são mais maleáveis.	Não pode sofrer deformações com facilidade.

Fonte: Adaptada de Hirlekar et al. (2009).

Os nanotubos de carbono, devido à sua estrutura incomum, apresentam propriedades físicas bem características, as quais podem variar de acordo com

seu número de paredes, comprimentos dos tubos e quiralidade. Dentre tais propriedades, destacam-se as elétricas, visto que um nanotubo de carbono pode ser desde um condutor elétrico até um semicondutor. Os MWCNTs, com diâmetro entre 2-100 nm, apresentam condutividade elétrica semelhante à um metal. Já os SWCNTs, com diâmetro variante entre 0,4 e 2 nm, tem suas propriedades elétricas definidas pelo diâmetro, grau de grafitação e pela quiralidade (DAI, 2002; EBBESEN et al., 1996; HEER; CHATELAIN; UGARTE, 1995), sendo esta última definida de acordo com o ângulo com que a folha de grafeno foi enrolada na formação do nanotubo (GOODING, 2005). Além disso, foi demonstrado, por medições do módulo de Young, que os MWCNTs são mecanicamente mais resistentes do que as fibras de carbono convencionais (WONG; SHEEHAN; LIEBER, 1997). Neste trabalho foram crescidos apenas nanotubos do tipo MWCNTs.

As propriedades do MWCNTs são similares às de sólidos poliaromáticos, os quais podem exibir estrutura grafítica ou turbostrática. Em relação à adsorção de moléculas, cálculos teóricos mostraram que uma superfície com maior número de tubos apresenta uma melhor adsorção. Logo, os MWCNTs, nos quais a adsorção ocorre dentro dos tubos, adsorve de modo mais eficaz outras moléculas, se comparado aos SWCNTs (TERSOFF; RUOFF, 1994).

Em relação às propriedades elétricas e ópticas, pode-se afirmar que os estados eletrônicos nos SWCNTs são fortemente influenciados por sua estrutura cilíndrica unidimensional (CHARLIER; BLASE; ROCHE, 2007). A estrutura eletrônica dos nanotubos está relacionada com a estrutura do grafeno, considerando-se algumas particularidades devido ao formato tubular (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). As bandas de condução e de valência do grafeno se encontram em seis pontos (conhecidos como pontos K) na zona de Brillouin. Se uma dessas bandas passar através do ponto K, o nanotubo é metálico; se não, ele será semicondutor, isto é, dependendo da quiralidade o nanotubo pode se comportar como um metal ou como um semicondutor. O “band gap” para tubos semicondutores é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, isto é, o “gap” de energia diminui com aumento do diâmetro dos nanotubos. Vem sendo demonstrado que a condução

eletrônica ocorre nos tubos mais externos no caso dos MWCNTs, contudo, a interação com os tubos internos não pode ser desprezada. Além disso, as propriedades ópticas e elétricas dos nanotubos sofrem grande influência do meio externo. No caso de haver uma pressão externa aplicada, a baixa interação entre as paredes do tubo resulta em baixa pressão dentro dos tubos internos (PUECH et al., 2004).

Apesar de a morfologia tubular ser observada em diversos materiais, os nanotubos de carbono são únicos devido à sua particular força entre as ligações C-C (sp^2) da folha de grafeno curvada, sendo mais fortes que as ligações no diamante (sp^3). Isso torna os nanotubos de carbono mais resistentes a deformações. A tensão de deformação dos SWCNTs podem chegar a ser vinte vezes maior que a do aço, sendo de aproximadamente 45 GPa (YU et al., 2000). Valores elevados de resistência à tração são esperados para MWCNTs sem defeitos, visto que a estrutura de tubos concêntricos perfeitos não deve prejudicar a resistência do nanotubo como um todo, desde que as extremidades do tubo estejam fechadas, caso contrário eles poderiam se deslocar um em relação ao outro, tensionando o nanotubo. O módulo de Young para MWCNTs perfeitos deve ser maior que para os SWCNTs, visto que a flexibilidade diminui com o aumento do número de tubos (YU et al., 2000).

Os nanotubos de carbono apresentam uma vasta gama de possibilidades de aplicações, tais como: plásticos condutivos (MÖHWALD et al., 2015), materiais compósitos estruturais (GAO et al., 2008), display de tela plana (KWO et al., 2000), armazenamento de gás (OZTURK et al., 2015), Filmes de proteção contra corrosão (MONTEMOR, 2014), dispositivos micro e nanoeletrônicos (ZANG et al., 2015), dispositivos que absorvem ondas de radar (SANO; AKIBA, 2014), supercapacitores (HUANG et al., 2014), baterias (QING et al., 2015), biosensores (CASTRO et al., 2011) e fibras reforçadas (LEE et al., 2015).

2.2 Métodos de síntese

Os métodos de síntese de CNTs estão listados na Tabela 2.2, havendo diferenças entre a obtenção de MWCNTs e a obtenção de SWCNTs.

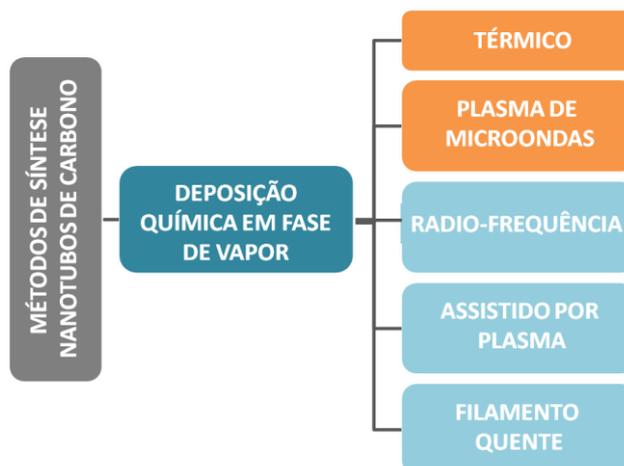
Tabela 2.2 - Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono.

NANOESTRUTURAS	
DE CARBONO	MÉTODOS DE SÍNTESE
MWCNT	Deposição Química em Fase de Vapor
	Deposição por Descarga por Arco Elétrico
	Deposição por Ablação à Laser
	Deposição Assistida por Feixe de Íons
SWCNT	Deposição Química em Fase de Vapor
	Deposição por Descarga por Arco Elétrico
	Deposição por Ablação à Laser
	Conversão de CO em Alta Pressão (HiPCO)

Fonte: Adaptada de Yang (2015).

Dentre os métodos citados, a deposição química em fase de vapor (do inglês “Chemical Vapor Deposition”, CVD) se destaca pela possibilidade de produção dos CNTs em grande escala, além de possibilitar um melhor controle dos parâmetros de síntese em comparação com os outros métodos utilizados. Através do método CVD é possível obter MWCNTs em temperaturas entre 600°C e 900°C e SWCNTs em temperaturas elevadas, em torno de 900°C a 1200°C. Isto indica que os SWCNTs apresentam maior energia de formação, o que pode ser correlacionado com diâmetros muito pequenos, resultando em alta curvatura e alta energia retida na deformação (PUROHIT et al., 2014).

Figura 2.3 - Métodos de Síntese de CNTs por CVD.



Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 2.3 são mostrados os métodos CVD mais utilizados para síntese dos nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono também podem ser produzidos de diversas formas, tais como: descarga por arco elétrico, ablação por laser empregando alvo de grafite, eletrólise, produção de CNT por energia solar e deposição química na fase vapor (CVD).

Quando comparado a outros métodos de obtenção de CNTs, como Descarga por Arco e Ablação por Laser, o CVD apresenta diversas vantagens, pois permite a síntese de nanotubos de carbono a baixas temperaturas e pressão ambiente. Em termos de cristalinidade, isto é, qualidade dos nanotubos, os métodos de Descarga por Arco e Ablação por Laser são superiores. Todavia, quando se trata da pureza dos nanotubos, o CVD apresenta melhores resultados. Além disso, o CVD permite o melhor controle da estrutura dos nanotubos, pois permite a utilização de diversos catalisadores e precursores em diferentes estados físicos, vários substratos, possibilitando a obtenção de nanotubos alinhados ou curvados, em forma de pó ou filmes finos, mais estreitos ou mais largos, entre outros. Em suma, permite um melhor controle dos parâmetros de crescimento (KUMAR; ANDO, 2010). Dentre os métodos CVD utilizados para síntese, destacam-se o CVD Térmico e o MWCVD, devido ao controle de processo que proporcionam.

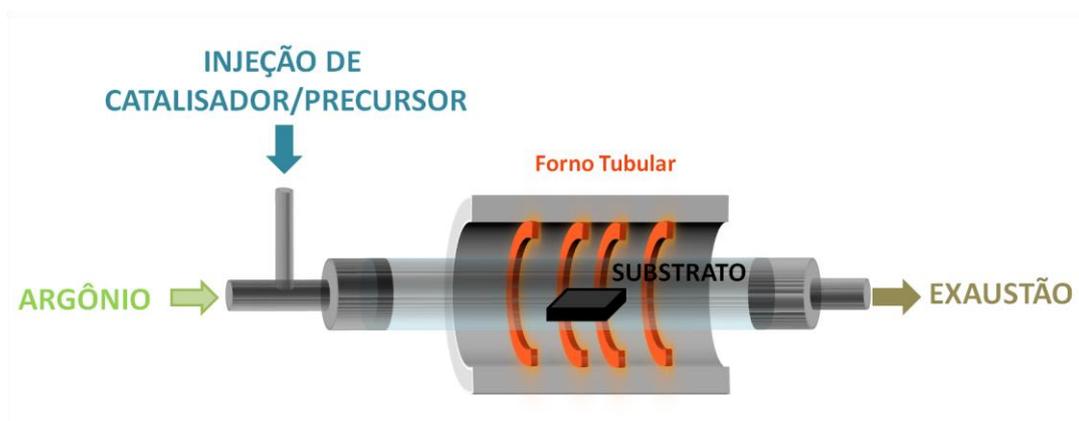
2.2.1 CVD térmico (CVDT)

O CVDT é o método mais popular na produção de nanotubos atualmente. Nesse processo, é feita a decomposição térmica de um hidrocarboneto (fonte de carbono) em altas temperaturas na presença de partículas metálicas catalisadoras, fazendo com que o hidrocarboneto seja decomposto e deposite sobre o substrato (YANG, 2015). As fontes de carbono mais utilizadas são: metano, monóxido de carbono, acetileno e cânfora (PUROHIT et al., 2014).

A aplicação do CVDT apresenta diversas vantagens, tais como a temperatura de síntese relativamente baixa, a possibilidade de crescimento controlado de estruturas complexas, a produção em larga escala e equipamentos simples (XIE et al., 2008).

O método de CVD térmico envolve a vaporização de um hidrocarboneto para dentro de um reator tubular com temperatura suficiente para que catalisador ou precursor seja evaporado (600 a 1200°C). Então, são formadas as nanoestruturas sobre o catalisador, as quais são recolhidas após o resfriamento do sistema. Para precursores (fonte de carbono) líquidos, é necessária a utilização de um sistema de aquecimento acoplado ao forno, para que o líquido seja evaporado e arrastado para dentro do forno por um gás inerte. Já para o caso do precursor estar no estado sólido, ele pode ser inserido diretamente dentro do forno na região onde ocorre a reação (região de maior temperatura). Materiais voláteis como a cânfora e o ferroceno, passam diretamente de sólido para vapor, levando ao crescimento dos nanotubos quando em contato com o catalisador na região reativa do forno. Assim como os precursores, os catalisadores também podem ser usados no estado gasoso, líquido e sólido (PUROHIT et al., 2014). É um processo versátil por permitir o crescimento de CNTs em diversas formas, tais como pó, filmes finos, alinhados ou emaranhados, retos ou curvos, ou até mesmo padronizado em algumas regiões do substrato. Na Figura 2.4 é mostrado o esquema de um reator tubular utilizado para aplicação do método CVDT.

Figura 2.4 – Imagem representativa do reator tubular utilizado no método CVDT.



Fonte: Produção de Autor.

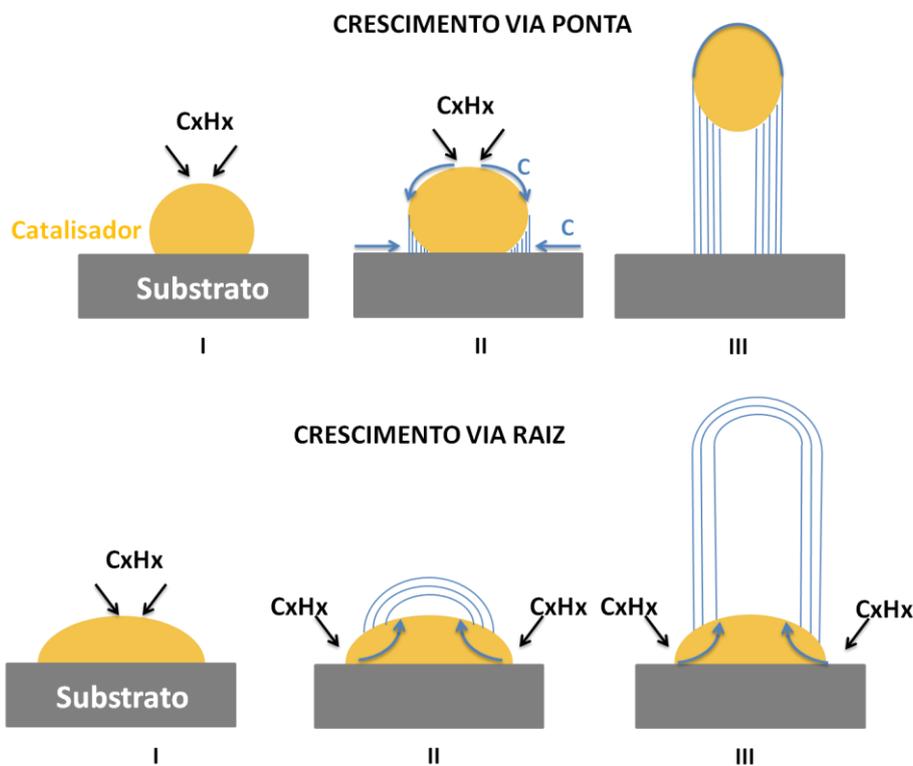
Sabendo-se que a formação dos nanotubos de carbono ocorre devido à interação do precursor com o catalisador, diversos modelos de crescimento foram propostos, sendo os mais aceitos mostrados na Figura 2.5 (CHOUDHARY; HWANG; CHOI, 2014; TEMPEL; JOSHI; SCHNEIDER, 2010). Este mecanismo consiste no contato do hidrocarboneto vaporizado com as partículas nanometálicas, o qual leva a decomposição do hidrocarboneto em hidrogênio e carbono. Após atingir o limite de solubilidade de carbono nas partículas metálicas, o carbono começa a se acumular. Esta situação de acúmulo de carbono resulta na formação da primeira camada gráfica sobre a superfície da partícula catalisadora. Após esta fase, haverá a formação de uma estrutura cilíndrica energeticamente estável (PUROHIT et al., 2014).

Considerando-se que a decomposição do hidrocarboneto é um processo exotérmico, há um ganho de calor por parte do metal, enquanto a precipitação do carbono absorve o calor do metal. Este gradiente térmico é o que dá continuidade ao processo de deposição de carbono sobre a partícula catalisadora (PUROHIT et al., 2014).

Ademais, a formação dos nanotubos pode ocorrer de duas maneiras distintas: a primeira é quando a interação entre o catalisador e substrato é fraca, neste caso há precipitação do carbono na parte inferior da partícula, fazendo com

que a mesma seja elevada e separada do substrato (BAKER et al., 1972), o outro caso é quando há uma forte interação entre a partícula e o substrato, levando à deposição do carbono sobre a partícula metálica, isto é, a mesma não perde contato com o substrato (BAKER; WAITE, 1975). O primeiro mecanismo é denominado “crescimento via ponta”, o segundo é o “crescimento via raiz”. No “crescimento via ponta”, as partículas catalisadoras ficam inativas durante a síntese, pois estão encobertas pela camada gráfica. Ambos os mecanismos de crescimento estão representados na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Mecanismos de crescimento dos CNT.



Fonte: Produção do Autor.

2.2.2 CVD por plasma de micro-ondas (MWCVD)

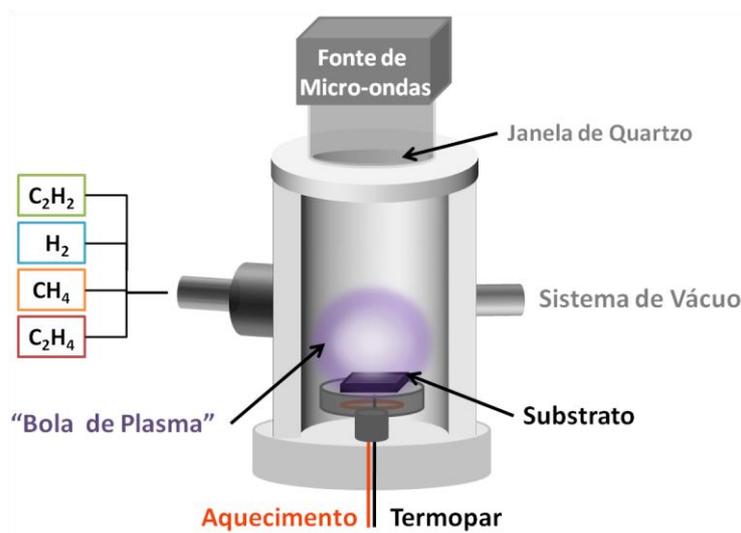
Outro método muito utilizado na síntese dos CNTs é o CVD por Plasma de Micro-ondas (Figura 2.6), no qual o hidrocarboneto gasoso é ionizado e depositado sobre a partícula catalisadora (YANG, 2015).

Dentre as vantagens do método, destaca-se a possibilidade de deposição com baixas temperaturas no substrato. Além disso, é possível controlar a qualidade cristalina e as estruturas formadas (comprimento dos nanotubos, diâmetro, alinhamento, entre outros) através da variação na fonte de carbono, nos parâmetros de deposição e nas propriedades das partículas catalisadoras (FANG et al., 2014; YANG, 2015).

Diferente do CVD Térmico, neste método a possibilidade de fontes de carbono é usualmente restrita à utilização de gases, tais como metano (CH_4), etileno (C_2H_4) e acetileno (C_2H_2). O plasma de micro-ondas é um plasma de alta densidade e apresenta grande eficácia na decomposição de moléculas de H_2 para geração de átomos de hidrogênio (HIRAMATSU et al., 2007).

Geralmente, um gerador de micro-ondas (800 W, 2,45 GHz, no caso deste trabalho) é acoplada a uma câmara. Quando há acionamento da fonte, é formada uma “bola de plasma” em cima do substrato, a qual é responsável pelo seu aquecimento. O reator é operado em pressões máximas de 104 Pa, sendo que a pressão e a potência do micro-ondas não são fatores totalmente independentes. Em pressões muito elevadas ou baixas potências de micro-ondas, o plasma não pode ser mantido. Por outro lado, se a potência do gerador de micro-ondas estiver muito elevada para uma determinada pressão, a bola de plasma tende a ir para próximo da janela de quartzo, podendo ocasionar danos na janela devido ao aquecimento (HIRAMATSU et al., 2007). Na Figura 2.6 é mostrado um reator convencional de micro-ondas.

Figura 2.6 - Imagem representativa do reator utilizado no método MWCVD.



Fonte: Produção do Autor.

2.3 Funcionalização

O estudo dos métodos de funcionalização de materiais carbonosos, tais como nanotubos de carbono e grafeno, tem grande importância, pois estes materiais geralmente apresentam características bem definidas quando se trata de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade.

Neste âmbito, os nanotubos de carbono como crescidos apenas com um catalisador e um precursor, sem inserção de outros elementos que possam reagir física ou quimicamente com o carbono, possuem característica essencialmente super-hidrofóbica. Logo, sua aplicação é limitada como eletrodos supercapacitores, por exemplo, visto que não haverá molhabilidade do eletrólito com a superfície do material. Além disso, não é possível fazer soluções com estes materiais, devido à baixa interação com o solvente.

Os processos de funcionalização de materiais carbonosos podem ser classificados em duas categorias: processos covalentes e não covalentes. No caso dos processos covalentes, ocorre a ligação covalente entre os grupos funcionais e a superfície do material. Já no caso de processos não covalentes, há a adsorção de moléculas funcionais na superfície dos nanotubos. A funcionalização covalente pode ocorrer de forma direta com as paredes

externas dos CNTs ou de forma indireta com os grupos carboxílicos presentes na superfície dos nanotubos. Na forma direta, há mudança na hibridização do carbono de sp^2 para sp^3 . Já na forma indireta, os grupos carboxílicos são gerados no processo de crescimento ou após tratamentos oxidativos e, uma vez que a funcionalização ocorre, há formação de grupos carbonila e carboxila na superfície dos nanotubos (CHEN et al., 2011). A formação destes grupos pode ser utilizada posteriormente como nucleadores para outros processos de funcionalização. Um dos inconvenientes da funcionalização covalente é o aumento de defeitos na estrutura cristalina do material, o que pode ocasionar mudanças significativas em suas propriedades físicas. No entanto, ao contrário da funcionalização covalente, a funcionalização não covalente pode ser realizada em condições reacionais de menor energia, além de possibilitar a manutenção da qualidade cristalina do material (MENG; FU; LU, 2009).

As formas mais disseminadas de promover a funcionalização covalente química são através da oxidação ácida, utilizando ácidos como HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_2O_2 e $KMnO_4$, oxidação por ozônio e oxidação por plasma (NASEH et al., 2010). Considerando estes processos, as pontas dos CNTs tendem a ser mais reativas do que as paredes, visto que durante os mesmos há abertura das pontas (início do processo de esfoliação) (CHEN et al., 2011).

Uma das aplicações dos processos de funcionalização é na otimização da interação dos nanotubos de carbono com matrizes metálicas, sendo a funcionalização covalente mais amplamente aplicada; em particular, a funcionalização por oxigênio. No caso da matriz de cobre, por exemplo, a ligação entre o oxigênio e as paredes dos nanotubos é forte, por isso não há possibilidade de que o processo possa gerar uma futura corrosão no material desenvolvido. Outra possibilidade de funcionalização é utilizar o nitrogênio de forma não covalente (MILOWSKA et al., 2019).

Dentre os métodos citados, a opção mais atrativa são os tratamentos por plasma, por serem processos eficientes quando o intuito é a modificação superficial. Além disso, os tratamentos a plasma propiciam o controle necessário para que haja o mínimo de prejuízo às propriedades físicas do material. No tratamento a plasma, as espécies excitadas interagem com as

ligações C=C, quebrando-as e criando sítios ativos para que ocorra a ligação dos grupos funcionais. Comparado a outros métodos de modificação superficial por via química, o plasma apresenta como vantagens o baixo tempo de tratamento e o controle dos parâmetros de processo, como potência, temperatura, pressão, gases, possibilitando assim a criação de um processo em escala (CHEN et al., 2011).

2.4 Esfoliação/unzipping

Nanotubos de carbono são frequentemente descritos como folhas de grafeno enroladas, assim a abertura das estruturas cilíndricas dos CNTs deve ser explorada como uma alternativa para a obtenção do grafeno (CANO-MÁRQUEZ et al., 2009). Os nanotubos de carbono apresentam grandes áreas superficiais, o que lhes permite ter altas capacitâncias, mesmo em dispositivos pequenos. A esfoliação ou total abertura das folhas de grafeno que formam os CNTs surgem como alternativas para melhorar a área superficial e, conseqüentemente, o comportamento capacitivo deste material (CANO-MÁRQUEZ et al., 2009; DINH et al., 2013; SAGHAFI et al., 2014).

Folhas de grafeno são constituídas de átomos de carbono com hibridização sp^2 e apresentam grande eficiência no armazenamento de elétrons. Uma vez desenroladas, as folhas de grafeno apresentam grande potencial para a modificação química e funcionalização. Tendo em vista que esses processos tendem a ocorrer preferencialmente em regiões que apresentam defeitos estruturais, nas extremidades e onde existirem tensões nas ligações C=C (LOBO et al., 2012)[54]. Essas modificações químicas são responsáveis por potencializar o número de aplicações deste material (BOWER et al., 1998; CHEN et al., 1998a; UCHIDA; KUMAR, 2005; ZHANG; XIONG, [s.d.]). A estrutura complexa e frágil das folhas de grafeno torna um desafio a obtenção de camadas de alta qualidade, alta pureza, baixo custo de fabricação e a possibilidade de produção em larga escala. Isto torna a esfoliação de CNTs uma alternativa a ser estudada, uma vez que este processo possibilitaria a obtenção do grafeno em temperaturas mais baixas (MOHAMMADI; KOLAHDOUZ; MOHAJERZADEH, 2013).

A obtenção de grafeno pela esfoliação de nanotubos de carbono tem sido realizada através de tratamentos químicos e exposição a plasmas (BOWER et al., 1998; MOHAMMADI; KOLAHDOUZ; MOHAJERZADEH, 2013). Um fato relevante que tem sido relatado é o fato de que a presença de terminações de oxigênio e grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono facilita sua esfoliação (CHEN et al., 1998a). A oxidação de CNTs pode ser realizada por meio de tratamentos químicos (CHEN et al., 1998b), foto-oxidação (GRUJICIC et al., 2003) e plasma de oxigênio (MURPHY; PAPAKONSTANTINOU; OKPALUGO, 2006).

Para muitas aplicações em potencial dos nanotubos de carbono são requeridas, além das propriedades já muito conhecidas, uma elevada pureza. Uma impureza comumente encontrada nos CNTs são os aglomerados de partículas metálicas remanescentes do processo de obtenção. Estudos mostram que tratamentos ácidos aplicados a nanotubos de carbono, além de resultar na eliminação de outros grupos carbônicos e impurezas metálicas, ocasionam a esfoliação e outras modificações estruturais, assim como na inserção de grupos funcionais em sua estrutura (ANTUNES et al., 2011; DATSYUK et al., 2008). HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 KMnO_4 são exemplos de ácidos que podem ser usados para purificar, adicionar grupos funcionais ou remover carbono amorfo de CNTs. No entanto, esses processos exigem várias etapas de tratamento de longa duração e em alguns casos em temperaturas elevadas (MARTÍNEZ et al., 2003). Um exemplo é a aplicação de solução de ácido sulfúrico/peróxido de hidrogênio (solução piranha) que, em condições controladas, pode corroer nanoestruturas unidimensionais de carbono. Em altas temperaturas, a “solução piranha” danifica as paredes dos nanotubos de carbono, agindo preferencialmente em sítios danificados. Longos períodos de exposição resultam em nanotubos cada vez mais curtos (ZIEGLER et al., 2005).

Em outra vertente, estão os tratamentos de nanotubos a plasma, que de modo geral exigem menos etapas, além de períodos mais curtos de exposição. Alguns trabalhos (MOHAMMADI; KOLAHDOUZ; MOHAJERZADEH, 2013) relatam a esfoliação de nanotubos de carbono em nanoestruturas de grafeno

utilizando tratamentos a plasma de hidrogênio/oxigênio a temperaturas elevadas. Neste, relata-se que o tratamento consome de forma controlada os nanotubos de carbono, descompactando-os e, simultaneamente, oxidando as folhas de grafeno resultantes. Segundo os autores, a potência de plasma necessária para descompactar os nanotubos depende diretamente da espessura e quantidade de defeitos presente nos CNTs. E ainda, que o plasma de hidrogênio é responsável pela esfoliação dos nanotubos, atacando preferencialmente as regiões onde se localizam os defeitos estruturais; enquanto que o plasma de oxigênio ataca as paredes com defeitos, sendo os já existentes e aqueles produzidos pelo plasma de hidrogênio, resultando em paredes mais lisas com terminações em grupos moleculares de oxigênio.

Ao esfoliar parcialmente os nanotubos, a aglomeração de partículas metálicas catalisadoras ocorre nas extremidades esfoliadas. Contudo, este fenômeno é mais comum em CNTs de grande espessura e de baixa qualidade. Essas partículas presas entre as paredes dos nanotubos durante o processo de crescimento são liberadas após o processo de esfoliação, formando aglomerados que tendem a se localizar nas pontas dos nanotubos. Embora sejam consideradas impurezas para uma série de aplicações (ANTUNES et al., 2011), tem sido mostrado que a presença destas partículas potencializa a esfoliação longitudinal dos CNTs (ZIEGLER et al., 2005).

2.5 Processos de dessalinização

Apesar de o planeta Terra apresentar um estoque de água da ordem de $1,4 \text{ Gm}^3$, deste total apenas 2,5% é água potável, o restante, 97,5%, é água salina (CIPOLLINA, MICALE, RIZZUTI, 2009). Destes 2,5%, 0,26% estão em fontes acessíveis, tais como rios, lagos e lençóis freáticos (SHIKLOMANOV, 2000). Esta baixa porcentagem de água potável disponível, juntamente com o aumento da população mundial e com a maior necessidade de utilização de água na indústria e na agropecuária, geram a necessidade de desenvolvimento de tecnologias que permitam o fornecimento de água potável de modo seguro, barato e energeticamente eficiente (MAGAZINEL, 2011; SEMIAT, 2008; SHANNON et al., 2008).

Ao longo dos anos, diversos sistemas de dessalinização foram desenvolvidos, a fim de compensar o aumento do consumo e permitir a utilização de água salobra para fins industriais, por exemplo. Dentre as tecnologias desenvolvidas estão a destilação, a osmose reversa, a eletrodialise e a deionização capacitiva (ANDERSON; CUDERO; PALMA, 2010).

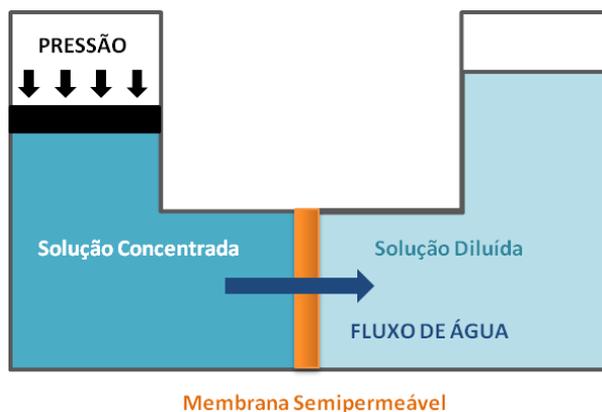
2.5.1 Destilação (MSF)

A destilação MSF (“Multi-Stage Flash”) é baseada no método de mudança de fase, e compreende aproximadamente 44% da capacidade mundial de dessalinização. Nestes sistemas, a água salobra entra em câmaras de baixa pressão, nas quais é evaporada e direcionada na forma de um jato de vapor sobre espiras resfriadas, sendo o vapor coletado separadamente do precipitado (MEZHER et al., 2011; OREN, 2008).

2.5.2 Osmose reversa

A osmose reversa é um método de dessalinização menos intensivo energeticamente, responsável por 41% da capacidade de dessalinização mundial. Este processo se baseia num método de separação, no qual água pressurizada é forçada a passar através de uma membrana, a qual permite passagem de solvente e exclui os íons dissolvidos na água (Figura 2.7). Em osmose reversa, a energia consumida para dessalinização é proporcional à concentração de sal na água. A dessalinização MSF consome uma média de 4 kWh/m³ para dessalinizar água do mar, operando com uma média de 25% de eficiência (HUMPLIK et al., 2011). Já no caso de osmose reversa, também para água do mar, o melhor resultado obtido foi para 1,58 kWh/m³ e 42% de eficiência (SHANNON et al., 2008). Todavia, uma das grandes desvantagens do processo de osmose reversa está relacionada à polarização das membranas empregadas, além de problemas de rejeição de íons em altas concentrações (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; HUMPLIK et al., 2011).

Figura 2.7 - Sistema de osmose reversa para dessalinização.



Fonte: Produção do Autor.

2.5.3 Eletrodialise

Assim como a osmose reversa, a eletrodialise também é baseada no emprego de uma membrana como meio de dessalinizar a água, sendo que neste caso são utilizadas membranas que permitem troca iônica. O sistema de eletrodialise consiste em uma membrana, um cátodo e um ânodo. Durante o funcionamento, uma corrente é aplicada entre os dois eletrodos por uma fonte externa, forçando os íons a migrar para o seu respectivo contra-eletródo, isto é, cátions para o ânodo e ânions para o cátion. É possível ainda adicionar membranas seletoras de íons através das quais os ânions podem passar livremente, sendo apenas a passagem de cátions bloqueada, ou vice-versa. O mesmo ocorre durante a migração de ânions. Como resultado desta limitação de migração, são formados sítios diluídos e concentrados entre as membranas, de forma alternada. Em suma, um campo elétrico é aplicado entre as membranas, fazendo com que os íons migrem de uma membrana a outra, dessalinizando assim o meio (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Este método reduz os efeitos de polarização de membrana. Contudo, um pré-tratamento é necessário para prevenir a contaminação delas.

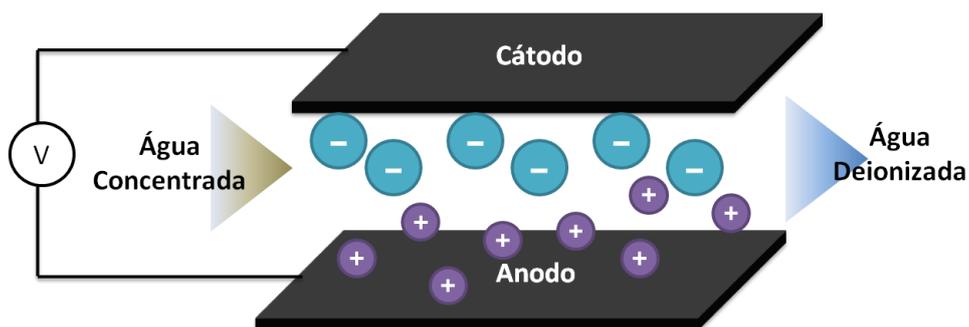
2.5.4 Deionização capacitiva

A deionização capacitiva é uma tecnologia para tratamento de dessalinização de água, na qual os sais e os minerais são removidos por aplicação de um

campo elétrico entre dois eletrodos, os quais são posicionados de forma paralela, similar a supercapacitores (SHARMA; BHATTI, 2010). Neste sistema, os íons são armazenados em duplas camadas elétricas formadas na interface da solução com os microporos dos eletrodos.

Um sistema CDI convencional é baseado nos seguintes processos: aplicação de diferença de potencial entre dois eletrodos (geralmente 1 V, devido à realização ocorrer em meio aquoso), adsorção de sais na superfície dos eletrodos, inversão da polaridade e dessorção dos íons em um processo de regeneração dos eletrodos. Os eletrodos são separados por uma pequena distância, formando um canal de fluxo para a água. Quando é aplicada uma diferença de potencial ou uma corrente elétrica entre os dois eletrodos, os ânions são adsorvidos no cátodo e os cátions no ânodo, produzindo assim água deionizada. Depois de atingida a capacidade máxima de adsorção dos eletrodos, a diferença de potencial aplicada é reduzida a zero ou invertida, e uma pequena quantidade de água com alta concentração de sal é liberada. Logo, é produzida água deionizada e água concentrada de modo intermitente. Um esquema do funcionamento do sistema CDI é mostrado na Figura 2.8.

Figura 2.8 - Esquema do funcionamento de um sistema de deionização capacitiva, com placas paralelas como eletrodos.



Fonte: Produção do Autor.

Uma das aplicações tecnológicas de eletrodos de carbono porosos é a deionização capacitiva, a qual surgiu como uma técnica robusta, energeticamente eficiente e de baixo custo para deionização de água salobra e/ou contaminada com metais pesados em médias e baixas concentrações

(ANDERSON; CUDERO; PALMA, 2010). Apesar de a técnica estar sendo documentada academicamente desde os anos 1960, somente recentemente houve um aumento do interesse comercial e industrial por sistemas CDI. Todavia, tratando-se de nanomateriais, por exemplo, os processos de saturação do eletrodo ocorrem de forma extremamente rápida, o que dificulta o controle do sistema em termos de eficiência energética em relação ao tempo de tratamento. Atualmente, os processos CDI têm envolvido basicamente materiais como grafeno, nanotubos de carbono, "Carbon Black", entre outros. Híbridos destes materiais também podem ser aplicados, tanto como nanocompósitos como com utilização de eletrodos heterogêneos. Neste campo de estudo também está inserida a análise de métodos de funcionalização de materiais carbonosos para melhorar a molhabilidade e, conseqüentemente, a eficiência capacitiva do material.

No sistema CDI, as propriedades do material utilizado como eletrodo têm extrema importância para que um sistema eficiente seja obtido. Em teoria, os eletrodos podem ser fabricados a partir de qualquer material porosos que apresente alta condutividade. Eletrodos de materiais porosos tem um potencial significativo para aplicação em sistemas de deionização capacitiva. Nesse sentido, destacam-se os materiais carbonosos devido à sua grande área superficial, alta condutividade elétrica e alta capacidade de adsorção. Os sistemas CDI surgiram como uma alternativa aos métodos atuais de dessalinização para soluções de baixa ou média concentração salina, devido à sua alta eficiência energética, robustez e relação custo/benefício. A adsorção de sais na superfície dos eletrodos está associada a diversos fatores, tais como: área superficial, molhabilidade do eletrodo, porosidade, concentração de sais na água, este último terá influência direta na formação da dupla camada e, conseqüentemente, no comportamento capacitivo do material.

Na Tabela 2.3 estão relacionados alguns materiais a base de carbono e seu desempenho em um sistema CDI.

Tabela 2.3 - Relação de materiais de carbono e seus respectivos desempenhos em um sistema CDI.

Material	Concentração Inicial (mg/L)	Adsorção de NaCl (mg/g)	Tensão aplicada (V)	Ref.
Carvão Ativado	5,8	1,01	1,5	(ZENG et al., 2017)
Carbono mesoporoso – CNTs	46	0,63	1,2	(PENG et al., 2012)
Grafeno- CNTs	29	1,4	2	(ZHANG et al., 2012)
CNTs de parede múltipla (MWCNTs)	3000	1,7	1,2	(DAI et al., 2005)
Grafeno	25	1,8	2	(LI et al., 2009)
Óxido de grafeno reduzido – carvão ativado	50	2,9	1,2	(LI et al., 2012)

Fonte: Adaptado de Porada et al. (2013).

Contudo, o carvão ativado, além de alta resistividade, apresenta grande quantidade de microporos, os quais são inacessíveis aos íons hidratados, resultando em redução da eficiência do processo de dessalinização. Já os CNTs apresentam uma distribuição mais uniforme de diâmetros, grande área eletroativa, baixa resistividade e alta estabilidade (CHEN et al., 2002a; OZTURK et al., 2015; SIMON; GOGOTSI, 2008).

Segundo Zhang et al.(2006), a eficiência da dessalinização, isto é, a remoção de NaCl da água, é diretamente dependente da área superficial e do volume de poros dos nanotubos de carbono. Em seu trabalho, o tratamento de purificação dos MWCNTs com solução de HNO₃ em ultrassom de alta potência foi empregado para retirada das partículas metálicas das pontas dos nanotubos, gerando a redução do comprimento dos mesmos e esfoliação das pontas,

aumentando a área superficial específica e o volume de poros, além de promover uma maior eficiência no desempenho do material no sistema CDI. Logo, os nanotubos de carbono se mostraram promissores para esta aplicação.

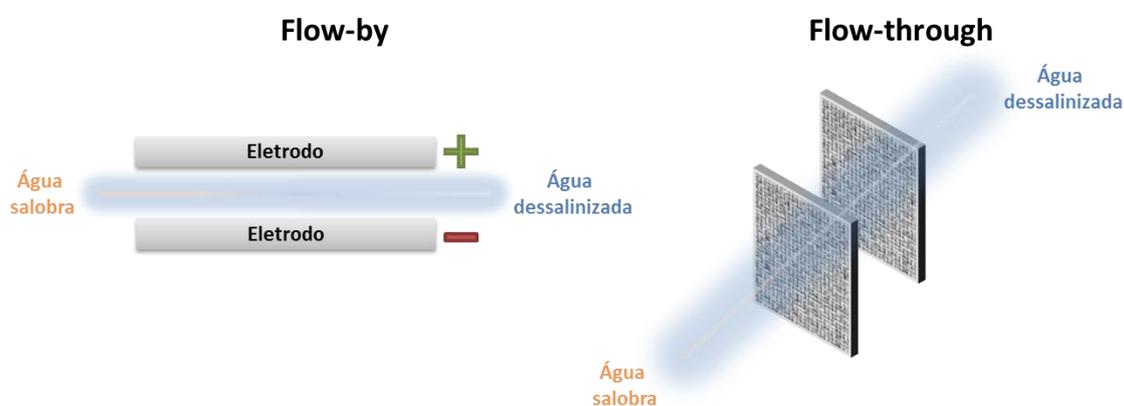
Em outro estudo, (ZOU, 2012) apresentou resultados em relação a diversos eletrodos com base em carbono para deionização capacitiva. Neste trabalho são apresentados os perfis de condutividade e capacidade de remoção dos nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) e de parede dupla (do inglês “Double Walled Carbon Nanotubes”, DWCNTs), respectivamente. Como esperado, o aumento de voltagem aplicada ao sistema promove uma maior eficiência na remoção dos sais da água, devido à maior força eletrostática entre os íons e os eletrodos. A redução no processo de adsorção na condutividade observada foi correlacionada à proximidade dos eletrodos da saturação. Neste trabalho também foi observado que os coeficientes angulares das curvas de adsorção são maiores para o DWCNTs e para SWCNTs, em relação ao carvão ativado, indicando que os íons podem ser facilmente transferidos em CNTs devido à maior condutividade apresentada por esse material, resultando em maior taxa de adsorção. Além disso, as curvas de regeneração mostraram que todos os eletrodos foram regenerados de forma eficiente. Para cada valor de voltagem a capacidade de remoção dos sais segue a seguinte ordem: SWCNTs > DWCNTs > Carvão ativado.

O sistema CDI pode ser operado de duas formas básicas: o método de passagem simples (“Single-Pass Mode”, SP), e o método batch (“Batch-Mode”, BM). No método SP, a água é abastecida utilizando-se um reservatório e a salinidade desta água é medida diretamente na saída da célula. Neste sistema, a salinidade do efluente de saída decai rapidamente depois de aplicada a voltagem, e aumenta novamente quando os eletrodos atingem sua capacidade máxima de adsorção. Tal efluente pode ser descartado ou reaproveitado; no último caso o reservatório tem que ter grandes dimensões para assegurar que o fluxo de entrada tenha uma salinidade controlada (SONIN; PROBSTEIN, 1968; AVLONITIS; KOUROUMBAS; VLACHAKIS, 2003; BIENER et al., 2011; BIESHEUVEL, 2009). Já no método batch, o reservatório de reaproveitamento é menor, e a salinidade é medida dentro do mesmo, a qual reduz durante o

processo de adsorção de íons, atingindo um valor constante (ACCOMAZZO; EVANS, 2007; AVLONITIS; KOUROUMBAS; VLACHAKIS, 2003; P.M.; B.; A., 2009).

Atualmente, modificações têm sido propostas para criação de sistemas CDI mais eficientes, tais como a inserção de membranas separadoras (BIESHEUVEL; VAN DER WAL, 2010), liberação dos íons por inversão de voltagem (BIESHEUVEL et al., 2011) e operação do sistema em corrente constante (ZHAO; BIESHEUVEL; VAN DER WAL, 2012). Além disso, existem também as modificações de geometria dos eletrodos, tais como os eletrodos conhecidos como ou “flow-by”, nos quais os eletrodos são posicionados paralelamente, e água flui no espaço entre eles (LI et al., 2008). Outro tipo de geometria é a “flow-through”, onde a água salobra é bombeada para passar através dos eletrodos, os quais devem conter poros macrométricos (ANDELMAN, 2011; SUSS et al., 2012). As geometrias de “flow-by” e “flow-through” estão ilustradas na Figura 2.9.

Figura 2.9: Geometrias de um sistema CDI.



Fonte: Produção do Autor.

Na geometria “flow-by” são utilizados pares de eletrodos, os quais estarão carregados com cargas opostas. É possível montar um sistema com somente um par de eletrodos, ou diversos pares emparelhados. Neste caso, os pares podem ser idênticos ou compostos de materiais diferentes (PARK et al., 2007). Contudo, para o funcionamento adequado do sistema CDI, é necessário que

haja uma simetria na geometria utilizada, isto é, o mesmo número de eletrodos carregados positivamente e negativamente.

Quando o “flow-by” é aplicado, o fluxo de água pode ocorrer através de um canal aberto entre dos eletrodos ou construído com a utilização de um separador, podendo ser uma membrana porosa, por exemplo (CHANG; DUAN; LIU, 2011).

No caso do sistema “flow-through” a água salobra passa através dos poros dos eletrodos, os quais estão carregados positiva/negativamente. Nessa geometria é necessário que haja um sistema de bombeamento acoplado, visto que a água terá que ser forçada a passar pelos poros do material. Com o “flow-through” torna-se possível a construção de sistemas CDI em camadas, de maneira mais compactada, visto que haverá necessidade apenas de um separador entre os eletrodos para não haver contato elétrico, e não a criação de um canal de passagem para a água salobra, como é o caso da geometria “flow-by”. Além disso, esse sistema apresenta como principal vantagem uma maior taxa de dessalinização se comparada aos sistemas “flow-by” (SUSS et al., 2012).

2.5.4.1 Sistemas de deionização capacitiva

A capacidade de deionização é dependente basicamente do tipo de material aplicado como eletrodo, visto que os processos de transferência de carga ocorreram na interface eletrodo/eletrólito. Neste foco, (MUTHA, 2013) demonstrou em seu trabalho a dinâmica de formação de dupla camada elétrica em eletrodos com deposição de nanotubos de carbono verticalmente alinhados. O comportamento deste material foi investigado utilizando-se uma célula de três eletrodos e solução de cloreto de sódio como eletrólito. Como esperado, a variação da capacitância ocorreu linearmente com a massa de CNTs. A dinâmica de formação da dupla camada elétrica foi compatível com o modelo de Gouy-Chapman-Stern, indicando que o efeito da porosidade dos eletrodos é negligenciável neste aspecto. Devido à sua razão de aspecto, os nanotubos apresentam uma maior área superficial e, conseqüentemente, maior eficiência de transferência de carga em relação à massa de CNTs. Além disso,

é demonstrada a necessidade de funcionalização superficial dos nanotubos para melhora no desempenho capacitivo.

Alguns trabalhos demonstram a deposição de partículas nos nanotubos de carbono para formação de um compósito. Li et al. desenvolveram um estudo com CNTs e TiO₂ para aplicação como eletrodos em deionização capacitiva. O comportamento do material foi investigado utilizando-se um sistema de CDI *Batch Mode*. Os maiores valores de capacitância foram encontrados para menores porcentagens de TiO₂. Este eletrodo apresentou também alta capacidade de eletroadsorção, a qual foi quase duas vezes o valor encontrado para nanotubos de carbono como crescidos (LI; MA; NIU, 2016). Todavia, a adição de partículas na superfície dos CNTs pode causar um aumento da pseudocapacitância do material. Isto é, algumas partículas que são depositadas geram a ocorrência de reações de oxidação e redução na interface de formação da dupla camada. A pseudocapacitância é um processo temporário, visto que é baseado em reações químicas e não em adsorção de moléculas. Por fim, este tipo de adição deve ser considerado dependendo de sua influência no tempo de vida e operacionalidade do sistema de deionização.

Li et al. (2015) demonstraram o desempenho de eletrodos de CNTs de parede simples do ponto de vista de eficiência de carga deste material para aplicação em sistemas CDI. Neste estudo fica evidente a dependência da eficiência de carga destes eletrodos em relação à diferença de potencial aplicada e à concentração da solução. A capacidade de adsorção e a carga dos CNTs aumentaram linearmente com o aumento da voltagem na célula. Além disso, a eficiência de carga dos nanotubos foi maior do que a medida para eletrodos de carbono ativado nas mesmas condições.

Wimalasiri et al. realizaram um estudo baseado na aplicação de nanocompósitos formados por nanotubos de carbono de parede simples e nanofolhas de óxido de grafeno (CNTs/GO) (WIMALASIRI; ZOU, 2013). A estrutura do compósito pode ser descrita como CNTs posicionados entre as folhas de óxido de grafeno, formando canais que favorecem a rápida condução iônica e, conseqüentemente, melhor eficiência na transferência de carga. O aumento da capacitância associado às características estruturais dos

nanocompósitos resultou em um melhor desempenho do material para deionização. Além disso, o compósito CNTs/OG apresentou 100% de regeneração, mostrando-se um material com potencial para aplicação em CDI.

Diferentes estruturas formadas por nanotubos de carbono podem ser aplicadas como eletrodos para CDI. Wang et al. mostraram em seu trabalho a possibilidade da utilização de eletrodos de esponja de nanotubos de carbono em sistema CDI. Os CNTs em esponja foram obtidos por processo de deposição química em fase de vapor (CVD) (WANG et al., 2011). Os eletrodos apresentavam caráter flexível e estrutura mesoporosa. Os testes de desempenho do material como eletrodo foram realizados em uma célula CDI polarizada a 1,2V com soluções de diferentes concentrações salinas (NaCl). Por fim, o material apresentou excelente potencial para esta aplicação devido à sua grande área superficial eletroativa, microestrutura e porosidade homogênea.

2.6 Capacitores de dupla camada – supercapacitores

Quando líquidos iônicos entram em contato com determinada superfície, ocorre a formação de uma interface devido ao fenômeno de polarização. Utilizando-se análises eletroquímicas é possível avaliar as reações ocorrentes, a cinética de reação e os mecanismos de adsorção que estão presentes nesta interface. Métodos galvanostáticos ou potenciostáticos são utilizados para adquirir informações sobre a adsorção de íons na superfície do material e sobre a migração dos íons na interface (LINK, 2017).

Em eletroquímica, a interface eletrodo/eletrólito formada é devido à separação de duas fases distintas e sua capacitância será diretamente proporcional ao grau de polarização. Quando estas fases entram em contato, é possível avaliar a ocorrência de reações químicas. No caso de materiais com comportamento capacitivo, haverá transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito, gerando assim uma diferença de potencial na interface eletrodo/eletrólito.

Esta interface formada entre eletrodo e eletrólito é conhecida como dupla camada elétrica. É uma camada formada através da transferência de carga (íons e elétrons) entre as fases. No caso do eletrodo, a carga será estimada

pela transferência de elétrons ou cátions não móveis, resultando assim na formação de uma diferença de potencial elétrico (QUN; WENMAO; LAN, 2012). As propriedades da dupla camada elétrica estão relacionadas não só à concentração de espécies devido aos fenômenos de adsorção/dessorção, mas também pelas propriedades elétricas e estruturais do material aplicado na fabricação do eletrodo (SCHELLER, 2014).

A dupla camada elétrica pode ser analisada como um conjunto de subcamadas. Uma parte das cargas adsorvidas no eletrodo forma uma camada “estável” na interface. A formação desta subcamada causa a variação do potencial ao longo do distanciamento do “bulk” da solução (em direção à superfície do eletrodo). Esta primeira subcamada também é conhecida como a camada interna de Helmholtz. A próxima camada é conhecida como camada externa de Helmholtz, a qual apresenta interação com a superfície do eletrodo. Todavia, a camada externa de Helmholtz simplificava as interações nesta interface. Gouy, Chapman e Stern propuseram então um modelo que levava em consideração o transporte de íons, isto é, difusão de espécies (cargas).

Outro fenômeno de grande importância para o estudo da formação de duplas camadas elétricas é a eletrocapilaridade, a qual descreve a influência da tensão superficial entre eletrólito e eletrodo no potencial do eletrodo. No início da formação da dupla camada, os íons em solução migram para a interface eletrodo/eletrólito. No caso de ocorrer um acúmulo em excesso de cargas na superfície do eletrodo, as mesmas irão se repelir, causando a redução da tensão superficial (ZHAI et al., 2011).

A dupla camada elétrica é uma característica que surge em dependência com as propriedades de superfície do eletrodo a ser aplicado. Considerando-se que a área dos eletrodos terá grande influência na densidade de energia apresentada pelo dispositivo, os materiais que apresentam maior porosidade têm grande potencial nesta aplicação. Dentre eles estão os materiais carbonosos, tais como os nanotubos de carbono, os quais apresentam uma alta razão entre área superficial e volume (DU; PAN, 2007). Logo, a alta densidade de energia fornecida pelos supercapacitores depende basicamente da alta área superficial dos eletrodos, de uma separação de cargas pequena e

da utilização de um eletrólito suficientemente condutor. Logo, o equilíbrio termodinâmico e a cinética de reações serão diretamente influenciados pela molhabilidade do material. A dinâmica do ângulo de contato entre eletrólito/eletrodo é regida prioritariamente pela rugosidade e pela porosidade do eletrodo. Maiores ângulos de contato são sinônimos de menor área de interação entre o eletrólito e o eletrodo. Este fenômeno reduz diretamente a adsorção de espécies, além de aumentar a resistência à transferência de carga na interface. Neste sentido, a realização de tratamentos superficiais que possibilitam a funcionalização superficial do material apresenta grande importância no desempenho deste como capacitor (GAO et al., 2016; LOBO et al., 2012; SUN et al., 2002). No caso dos nanotubos de carbono, os quais são super-hidrofóbicos como crescidos, processos de funcionalização são essenciais para garantir a formação efetiva de dupla camada elétrica melhorar o desempenho capacitivo do material (CHEN et al., 2002b; YE et al., 2005).

Em relação aos capacitores, o eletrólito utilizado apresenta grande influência nos valores finais de capacitância. Eletrólitos aquosos são popularmente utilizados devido à sua alta condutividade, baixa resistência, fácil manuseio e controle de molhabilidade. Contudo, eletrólitos de baixa condutividade tendem a reduzir a capacitância do dispositivo. Com o aumento da concentração de espécies do eletrólito, ocorre um aumento na velocidade de formação da camada difusa (QUN; WENMAO; LAN, 2012).

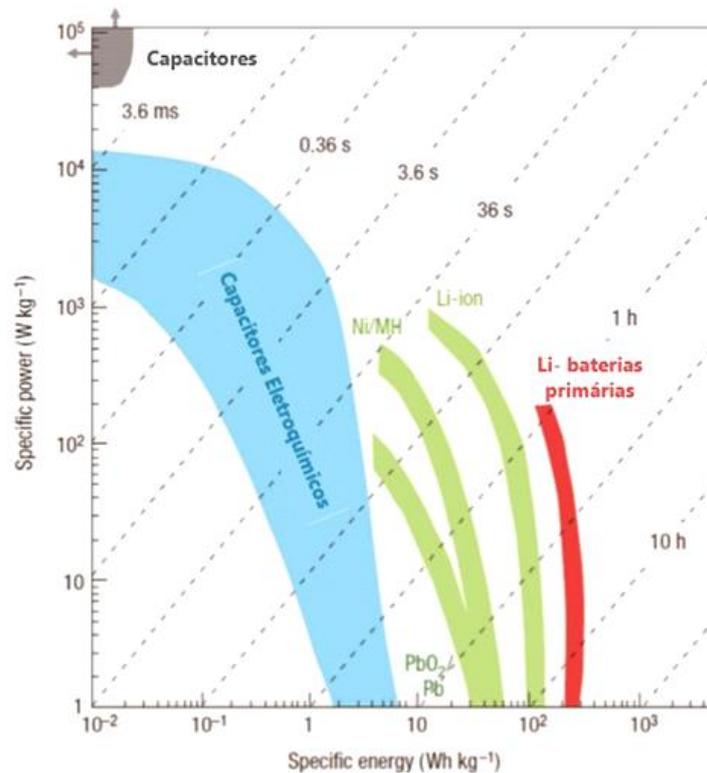
O desenvolvimento e o estudo das características dos supercapacitores têm recebido certo destaque no meio acadêmico devido ao grande potencial que estes apresentam em solucionar uma série de problemas tecnológicos.

Os capacitores de dupla camada (do inglês, “Electrochemical Double-Layer Capacitance”, EDLC), também conhecidos como supercapacitores, ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, caracterizam-se por apresentar uma densidade de potência e uma densidade de energia intermediária entre os capacitores e as baterias (CHEN; DAI, 2013). Contudo, devido ao desenvolvimento de EDLCs com maior densidade de energia, os mesmos podem ser vistos também como potenciais substitutos para baterias, isto é, dispositivos que apresentam alta capacidade de armazenamento de carga com

maior densidade de potência (XIONG et al., 2017). Além disso, supercapacitores tendem a apresentar longos ciclo de vida e são mais estáveis a variações de temperatura (CHEN; DAI, 2013).

Na Figura 2.10 é mostrado o gráfico de Ragone, no qual a potência específica está correlacionada com a energia específica. A potência específica é a capacidade de fornecimento de carga em um curto intervalo de tempo, e a energia específica é a capacidade de armazenamento de energia que um determinado dispositivo apresenta. Neste gráfico é possível analisar diversos sistemas de armazenamento de energia. Baterias apresentam fornecimento de potência mais lento mesmo que com altas densidades de energia. Logo, o uso de baterias é limitado em sistemas que necessitem da combinação de carga rápida e alta potência. Contudo, como pode ser visto no gráfico de Ragone, os supercapacitores podem apresentar altas potências específicas e baixo tempo de carga e descarga (PORTET et al., 2005). Uma das aplicações dos supercapacitores é como dispositivo complementar a bateria de carros elétricos. Devido ao seu menor tempo de descarga, os capacitores eletroquímicos são utilizados para que no momento da ignição forneçam a potência necessária para iniciar a rotação do motor.

Figura 2.10 - Ragone Plot.



Fonte: Adaptado de Zhai et al. (2011).

Os dispositivos de armazenamento de energia funcionam através da formação da dupla camada elétrica quando há aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos imersos em um eletrólito. A construção de um EDLC compreende também a utilização de uma membrana separadora, a qual é colocada entre os eletrodos polarizados. O eletrólito utilizado tem extrema importância no funcionamento do EDLC, visto que o potencial aplicado é limitado pela estabilidade do eletrólito. Quando são utilizados eletrólitos aquosos, por exemplo, o potencial máximo aplicado deve ser 1V para que a evolução de hidrogênio não influencie no processo.

Na Tabela 2.4 são mostradas as principais diferenças entre as características de uma bateria de Lítio convencional e um supercapacitor. A escolha do dispositivo mais adequado para uma aplicação deve ser feita levando-se em conta principalmente os requisitos de potência e energia.

Tabela 2.4 - Comparação das principais características de baterias de lítio e supercapacitores.

	BATERIA DE LÍLIO	SUPERCAPACITOR
Resistência interna	Alta	Baixa
Tempo de carga	Horas	Segundos-minutos
Densidade de Energia (Wh L⁻¹)	115	-
Potência específica (W kg⁻¹)	Alto	Mínimo
Energia específica (Wh kg⁻¹)	100	1-10
Capacidade	Alta	Baixa
Ciclos de carga e descarga	500 - 1000	100.000
Eficiência (%)	85	95

Fonte: Adaptado de Cai et al. (2010).

Uma das maneiras de aumentar a capacidade de armazenamento de um dispositivo supercapacitor é combinar a capacitância gerada pela formação da dupla camada elétrica com a pseudocapacitância fornecida pela ocorrência de reações redox provenientes da presença de partículas metálicas, por exemplo (LI; HE, 2017). Capacitores não ideais tendem a apresentar uma colaboração significativa de pseudocapacitância, contudo, quanto maior for a pseudocapacitância do dispositivo, menor será o número de ciclos de carga e descarga que o mesmo poderá efetuar, visto que a ocorrência de reações redox depende basicamente da concentração de espécies eletroativas disponíveis e da reversibilidade dos processos de oxidação e redução.

Para análise do desempenho de um supercapacitor é necessário o conhecimento de características específicas do mesmo, tais como área superficial do eletrodo, capacitância específica do dispositivo por unidade de

área, capacitância gravimétrica, capacitância volumétrica do supercapacitor, a impedância, o formato da voltametria cíclica, a densidade de potência e a densidade de corrente fornecidas pelo supercapacitor (CONWAY, 1999).

Em uma célula de dois eletrodos com configuração simétrica, a capacitância gravimétrica específica obtida a partir dos dados de testes galvanostáticos pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C = 2(I\Delta t / m\Delta V) \quad (2.1)$$

Onde C é a capacitância gravimétrica específica, I é a corrente aplicada, Δt é o tempo de descarga, ΔV a queda de tensão na descarga e m a massa de um eletrodo.

Também é possível obter a densidade de energia (E) e a densidade de potência (P) através das equações a seguir:

$$E = [C(\Delta V)^2] / 8 \quad (2.2)$$

Onde E é a densidade de energia, C é a capacitância gravimétrica e ΔV a janela de potencial.

Já para o cálculo da densidade de potência utiliza-se a equação:

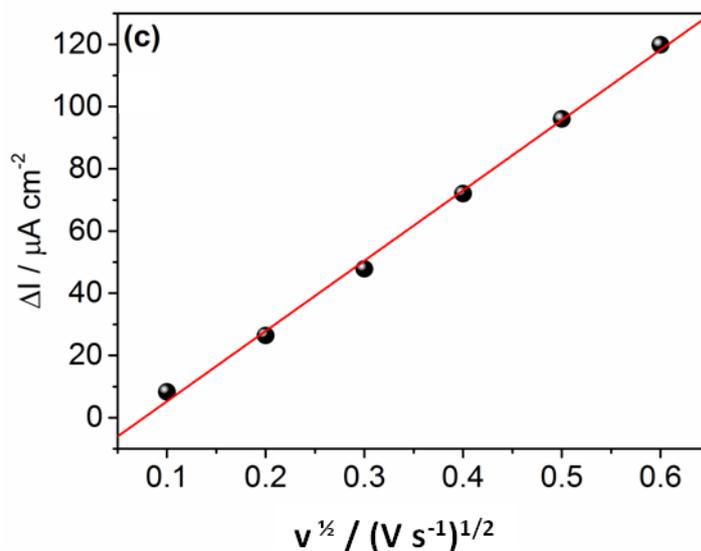
$$P = E / \Delta t \quad (2.3)$$

Onde P é a densidade de potência, E é a densidade de energia e Δt tempo de descarga.

A área superficial do eletrodo pode ser estimada através da análise por voltametria cíclica. Neste caso é necessário que haja a utilização de um eletrólito contendo partículas eletroativas, isto é, que serão reduzidas e oxidadas devido à aplicação de potencial. No caso da utilização de um eletrólito contendo o par redox ferri-ferro, é possível medir as correntes de pico anódicas e catódicas. Para que não haja influência por perda de corrente, esta voltametria deve ser realizada em um sistema de três eletrodos. Plotando as

correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura é possível analisar se os processos que estão ocorrendo na interface entre o eletrodo e o eletrólito são controlados apenas por difusão. Neste caso, o gráfico será uma reta, como mostrado na Figura 2.11.

Figura 2.11 - Ilustração do gráfico de corrente de pico em função da velocidade de varredura



Fonte: Produção do Autor.

Para o cálculo da área eletroativa do material é utilizada a equação de Randles-Sevcik (Equação 2.4):

$$I_p = -2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C_{\infty} \times v^{1/2} \quad (2.4)$$

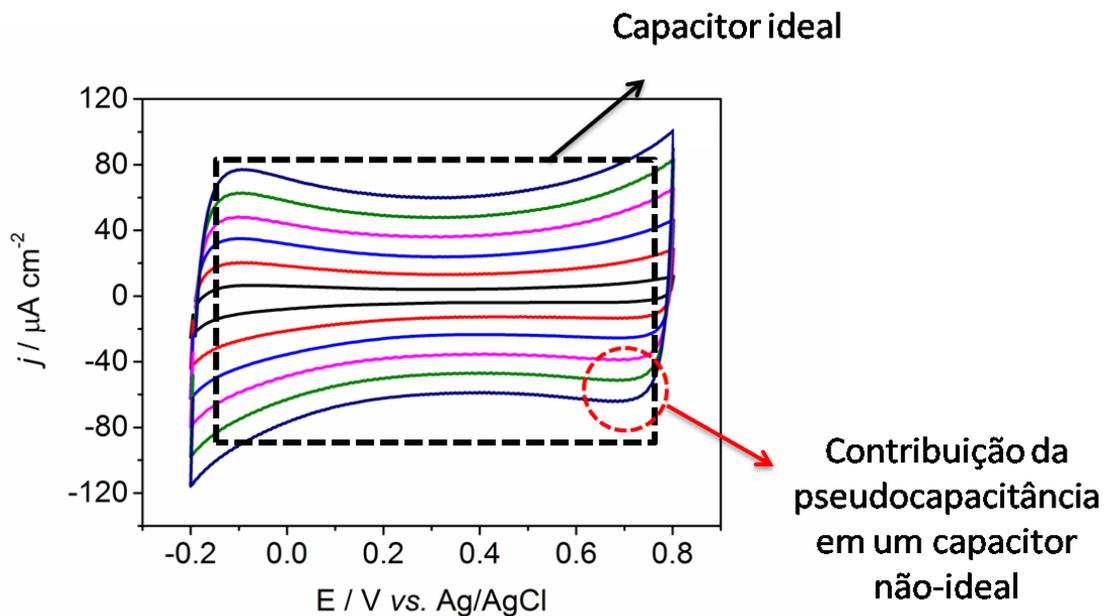
Onde I_p é a corrente de pico em Ampère do processo de redução da espécie eletroativa, n é o número de elétrons envolvidos nesta reação redox destas espécies, A é a área eletroativa em cm^2 , D é o coeficiente de difusão para uma determinada espécie eletroativa em um eletrólito específico, C_{∞} é a concentração do reagente contendo a espécie eletroativa e v é a velocidade de varredura em Vs^{-1} .

Com os dados de área eletroativa calculados é possível estimar o valor de capacitância específica por unidade de área do eletrodo, dada em $F.cm^{-2}$,

também conhecida como capacitância intrínseca. Neste caso o valor de capacitância é mais dependente da capacidade de penetração dos íons nos poros do material carbonoso em questão. Já a dependência em relação ao potencial aplicado está relacionada à relação não linear entre a carga na dupla camada elétrica e a diferença de potencial da superfície do eletrodo para o “bulk” da solução.

Além disso, a voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada na caracterização de supercapacitores por permitir a avaliação de ocorrência de reações Faradaicas, isto é, aquelas que envolvem a transferência de massa. Apesar de um EDLC ideal não apresentar este tipo de reações, na prática elas podem ocorrer. Um material capacitor ideal apresentará um voltamograma retangular (Figura 2.12). No caso da ocorrência de reações redox, a corrente aumentará de modo exponencial, e a capacitância terá a contribuição de elementos de pseudocapacitância, a qual é gerada por reações redox dentro do sistema.

Figura 2.12 - Voltamogramas cíclicos de um capacitor ideal e um capacitor não ideal.



Fonte: Produção do Autor.

Outra maneira de calcular a capacitância específica de um determinado eletrodo é utilizando-se a capacitância gravimétrica, uma das mais utilizadas nas pesquisas deste seguimento. Esta capacitância é dada em $F.g^{-1}$, e considera que toda a superfície do eletrodo é acessível para troca iônica. Contudo, é questionada devido ao fato de considerar somente a massa dos eletrodos e não a área acessível aos íons do eletrólito.

Uma terceira maneira de analisar a capacitância é através do cálculo da capacitância volumétrica, a qual considera a densidade de poros na amostra, ou quão empacotada está a estrutura no caso dos nanotubos de carbono. Isto é, esta capacitância permite a análise real de uma grandeza física em função da morfologia da amostra.

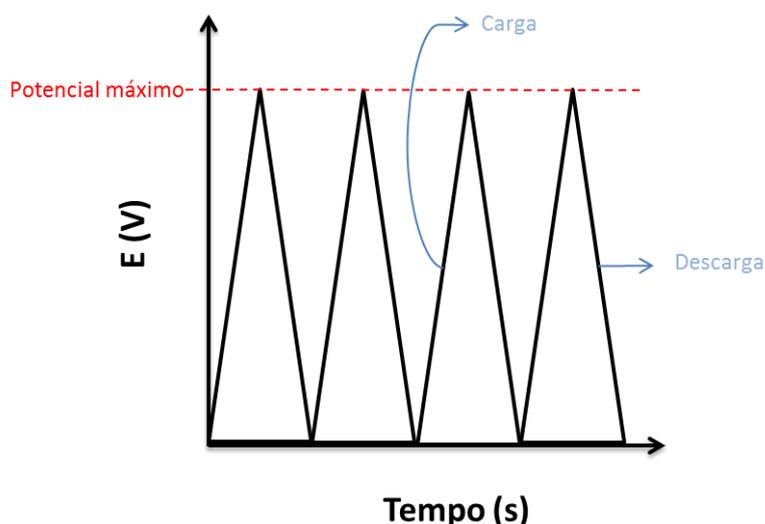
A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, EIS) pode fornecer diversas informações sobre as resistências presentes nos componentes da célula de dois eletrodos. A resistência equivalente em série (RES) e a reatância capacitiva de uma célula EDLC variam em função da frequência. Para frequências baixas, a RES e a reatância tendem a ser constante. Contudo, em altas frequências a RES e a reatância reduzem. Logo, a densidade de potência pode ser avaliada através da queda ôhmica quando há um aumento de corrente. Tal parâmetro pode fornecer uma medida comparativa da capacidade de carga e descarga do material.

Um dispositivo EDLC é composto de dois eletrodos e um separador iônico entre eles. Cada um dos eletrodos terá uma capacitância C . Portanto, a capacitância total medida no dispositivo será de $C/2$.

O cálculo da capacitância efetiva do dispositivo EDLC pode ser efetuado através da curva de descarga gerada através da análise de cronopotenciometria. Nesta técnica, um pulso de corrente é aplicado no eletrodo de trabalho, resultando na medida de um potencial contra o eletrodo de referência em função do tempo. No caso de uma célula de dois eletrodos o potencial não será medido em relação ao eletrodo de referência, isto é, nesse tipo de montagem as reações Faradaicas são mascaradas (PYUN et al., 2012).

Logo, é possível calcular os valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência utilizando apenas as curvas de carga/descarga, através das Equações 2.1, 2.2 e 2.3. Os gráficos gerados a partir desta análise são mostrados na Figura 2.13.

Figura 2.13: Gráfico gerado pela análise de cronopotenciometria.



Fonte: Produção do Autor.

2.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito empregada na caracterização de materiais carbonosos, como o grafeno, os nanotubos de carbono, o carbono pirolítico, o Diamond Like Carbon (DLC), entre outros. Por esses materiais apresentarem um espalhamento Raman considerável, há geração de bandas bem definidas em seus espectros. Este método de análise mostra informações detalhadas das diferentes nanoestruturas do carbono e seu grau de desordem estrutural (CUESTA, DHAMELIN COURT, LAUREYNS, 1994), além disso, pode ser empregado também na avaliação das interações entre cadeias poliméricas e nanotubos de carbono em materiais compósitos (ABBASI; CARREAU; DERDOURI, 2010; BOKOBZA et al., 2013; PÖTSCHKE et al., 2005).

No caso dos nanotubos de carbono, podem ser observados os espalhamentos de primeira e segunda ordem, referentes aos processos de ressonância e dupla ressonância, sendo esta última dominante em espalhamentos no modo

de alta energia. Por apresentarem características distintas, esses tipos de espalhamento Raman fornecem as diferentes características físicas dos nanotubos analisados.

Os espectros de espalhamento Raman de nanotubos de carbono normalmente apresentam três bandas características, as quais são a banda D em 1320 – 1370 cm^{-1} , seu segundo harmônico D' em 1601 - 1612 cm^{-1} (surge como um “ombro” na banda G), a banda 2D, próxima a 2650 cm^{-1} e a banda G em 1530 – 1610 cm^{-1} . Esta última está correlacionada com os modos tangenciais de vibração Raman do grafite, onde dois átomos numa célula unitária de grafeno estão vibrando tangencialmente, um contra o outro. Além das principais bandas, podem surgir bandas de segunda ordem de baixa intensidade em 2682 – 2692 cm^{-1} além de bandas de ordens mais altas, em deslocamentos de 4255 – 4320 cm^{-1} (MURPHY; PAPAKONSTANTINOU; OKPALUGO, 2006).

Para um baixo deslocamento Raman, pode-se observar a presença de um pico próximo a 250 cm^{-1} , referente aos modos de respiração radial do nanotubo (“*Radial-Breathing Modes*”, RBM) dos tubos excitados, o qual é um modo característico de vibração dos nanotubos de carbono. Para o caso de uma amostra com vários nanotubos, haverá diversos picos devidos ao RBM. A frequência deste pico depende do diâmetro dos nanotubos, mas em geral se encontram entre 100 e 400 cm^{-1} . Todavia, diversos materiais apresentam frequências de vibração nessa faixa de energia, logo, o espectro de baixa energia não pode ser utilizado para caracterizar os nanotubos de carbono (DRESSELHAUS et al., 2005).

A banda D é gerada por fenômenos de dupla ressonância (THOMSEN; REICH, 2000), e sua frequência depende da energia de excitação do laser, visto que é originada por modo de vibração híbrido associado às bordas da folha de grafeno. Está relacionada aos defeitos presentes na estrutura dos nanotubos. A intensidade da banda D em relação à da banda G, conhecida também como razão I_D/I_G , é utilizada para avaliar a qualidades dos nanotubos (JORIO et al., 2003).

No espectro Raman de CNTs, nota-se que a banda 2D (próxima a 2650 cm^{-1}), deve-se ao espalhamento Raman por dupla ressonância de dois fônons, e é a segunda ordem da banda D. Contudo, a banda D consiste de um espalhamento elástico e um inelástico, enquanto a banda 2D consiste em dois espalhamentos inelásticos (PARK et al., 2009).

O espectro Raman dos MWCNTs é semelhante ao dos SWCNTs, salvo que no espectro dos MWCNTs o sinal da intensidade dos modos de respiração é mais fraco e a banda D costuma apresentar maior intensidade. O modo de respiração perde sinal, pois a presença de vários tubos concêntricos inibe este modo. Já a maior intensidade da banda D pode ser atribuída ao fato de que como há maior densidade de tubos, haverá maior desordem na estrutura.

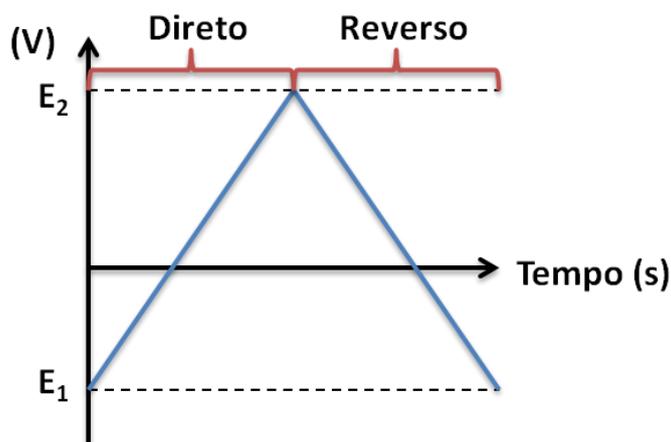
2.8 Técnicas eletroquímicas

2.8.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica de varredura de potencial que pode ser empregada para estudar a cinética de transferência de elétrons e analisar o comportamento eletroquímico de um composto, assim como a superfície de um eletrodo (MABBOTT, 1983). A corrente é medida como uma função do potencial aplicado linearmente. Cada espécie reage em potenciais diferentes e com intensidades diferentes, assim a CV permite múltiplas detecções em uma única medição (qualitativa), e uma estimativa da concentração de cada espécie em solução (qualitativa). A corrente detectada é resultado da ocorrência de reações redox na solução (corrente Faradaica) e da formação da dupla camada de carga (corrente capacitiva). Graficamente, pode-se representar a corrente como uma função da variação da tensão com o tempo, como ocorreria em medidas de potencial de passo (DELCOURT-LANCON ALICE, 2011). Além disso, as correntes de pico catódico e anódico são parâmetros eletroquímicos importantes para a caracterização de um sistema quanto à sua reversibilidade e à análise da ocorrência de reações acopladas ao processo do eletrodo.

A tensão aplicada na célula eletroquímica é medida usando uma onda de forma triangular como mostrado na Figura 2.14:

Figura 2.14 - Potencial aplicado a uma célula eletroquímica em função do tempo.



Fonte: Produção do Autor.

Neste caso a tensão oscila entre dois valores em uma taxa fixa, a partir de um potencial inicial E_1 , onde o valor aumenta até E_2 e a varredura é invertida até retornar a E_1 . O tempo necessário para varrer uma dada faixa de potencial é o que determina a velocidade de varredura (v), determinado pelo coeficiente angular de $V=f(t)$.

A camada de difusão na superfície do eletrodo é linear e o voltamograma cíclico para uma reação eletroquímica reversível pode ser caracterizado como segue:

- A relação entre os picos de corrente anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) é igual a um.
- Os picos de corrente são proporcionais à raiz quadrada da taxa de varredura, $v^{1/2}$, como expresso pela equação de Randles-Sevcik (Equação 4):

O potencial de pico e o potencial do par redox E_p estão relacionados na Equação 2.5:

$$E_p = (E_{pc} + E_{pa})/2 \quad (2.5)$$

A posição dos picos de potencial é independente da taxa de varredura. Quando z elétrons estão envolvidos em uma reação a separação entre os picos de tensão pode ser estimado pela Equação 2.6:

$$E_{pc}-E_{pa} = 2,218RT/F \quad (2.6)$$

O tamanho da camada de difusão varia de acordo com a velocidade de varredura de potencial. Em baixas velocidades de varredura, a camada de difusão irá crescer para mais longe da superfície do eletrodo em comparação com velocidades mais altas. Conseqüentemente, o fluxo de espécies para a superfície do eletrodo é consideravelmente menor em baixas velocidades de varredura. Como a corrente é proporcional à quantidade de espécies que chegam ao eletrodo, a magnitude da corrente será pequena em baixas velocidades e grande para altas velocidades de varredura.

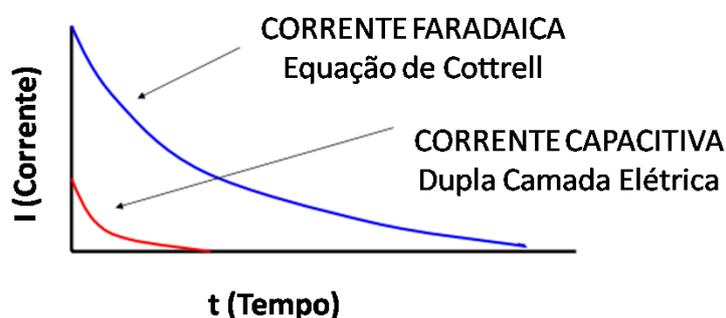
2.8.2 Cronoamperometria – capacitância real e pseudocapacitância

Uma das maneiras de classificar os materiais é em relação à sua inércia química. Neste campo, existem os materiais com altos potenciais de redução, isto é, materiais que não sofrem reações de oxidação e redução quando inseridos em determinados meios e submetidos à aplicação de uma diferença de potencial. Esta é uma das principais características a ser considerada no desenvolvimento de materiais para aplicação como supercapacitores. A regeneração do supercapacitor apresenta-se como uma grande vantagem em relação a outros dispositivos de armazenamento de carga, visto que possibilita um maior tempo de vida do material utilizado. Todavia, para que este objetivo seja alcançado, supercapacitores devem ser desenvolvidos preferencialmente com materiais com maior inércia química. No caso de sistemas de deionização capacitiva, por exemplo, um dos requisitos é que o material aplicado como eletrodos apresente o mínimo de suscetibilidade à oxidação em meio salino.

Uma das formas de avaliar a capacidade regenerativa de um supercapacitor é através da análise da contribuição da pseudocapacitância. A cronoamperometria é uma análise eletroquímica que pode ser aplicada com esta finalidade (MOLINA et al., 2008).

A cronoamperometria baseia-se na aplicação de um potencial e na medida da variação da corrente em função do tempo. O sinal de corrente pode ser classificado em dois componentes: a corrente gerada devido à formação da dupla camada elétrica e a corrente devido à ocorrência de reações redox envolvendo as espécies eletroativas presentes no sistema. Na Figura 2.15 são mostradas as duas curvas de i vs. t (KAMAT et al., 2010).

Figura 2.15 - Curvas de cronoamperometria representativas de correntes faradaicas e capacitivas.



Fonte: Produção do Autor.

A componente de corrente faradaica seguirá a equação de Cottrell (Equação 2.8):

$$i = (n F A D^{1/2} C^b) / (\pi t)^{1/2} \quad (2.8)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos por molécula ou íons eletroativo, F é a constante de Faraday, A é a área superficial do eletrodo em cm^2 , D é o coeficiente de difusão em cm^2/s , C^b é a concentração de espécies eletroativas em mol/cm^3 e t é o tempo em segundos.

Contudo, a corrente capacitiva (não faradaica) apresenta um decaimento exponencial com o tempo:

$$I_{\text{capacitiva}} = e^{-kt} \quad (2.9)$$

Logo, o decaimento da corrente capacitiva será mais rápido em relação ao decaimento da corrente faradaica. Isso implica que para maiores tempos de

aplicação do potencial, a razão entre corrente faradaica e corrente capacitiva será maior.

A curva gerada através da análise de cronoamperometria pode ser analisada então como uma curva bi-componente: abaixo de 0,1 segundos, a contribuição da corrente é majoritariamente capacitiva e pode ser analisada segundo a equação abaixo (KAMAT et al., 2010):

$$I_{\text{capacitiva}}(t) = (E/R_u) \exp [-t / (R_u C_d)] \quad (2.10)$$

Onde E é o potencial aplicado, R_u é a resistência não compensada, C_d é a capacitância de dupla camada e t é o tempo.

Deste modo, é possível avaliar a contribuição da capacitância. Além disso, com a variação das faixas de potencial analisadas, pode-se inferir quais são as espécies que realmente contribuem para a geração de pseudocapacitância no supercapacitor. No caso dos eletrodos de nanotubo de carbono, a pseudocapacitância será gerada devido às reações faradaicas envolvendo espécies como ferro e cobalto.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Parâmetros de síntese dos nanotubos de carbono

3.1.1 Análise da influência dos parâmetros de síntese – CVD térmico

O substrato empregado foi o aço inoxidável 304L. Primeiramente, o aço foi cortado em amostras de área aproximada de 1cm^2 , com 2 mm de espessura. Tais amostras foram limpas em ultrassom seguindo o procedimento: 10 minutos em álcool isopropílico e 10 minutos em acetona. A superfície limpa é então submetida ao processo de crescimento do filme de silício, por deposição química na fase de vapor assistida por plasma (PECVD) do gás silano, a um fluxo de 2-2,5 sccm e uma tensão de 750 V, durante 20 minutos. Posteriormente, os nanotubos de carbono foram crescidos em forno tubular pelo processo de deposição química por vapor. Nesta etapa, foram empregados diferentes catalisadores e precursores para posterior análise da qualidade do material obtido (Tabela 3.1). O crescimento dos CNTs seguiu a seguinte metodologia: com as amostras dentro do forno tubular, é aberto um fluxo de argônio de 200 sccm, o qual é mantido por 15 minutos para fazer purga do ambiente do forno; após esta etapa o fluxo de argônio é reduzido para 100 sccm e a temperatura do forno é ajustada para 650°C ; neste momento é iniciada a evaporação do catalisador (a 200°C), numa taxa de $0,4\text{ ml/min.}$, durante 5 minutos. Por fim, a temperatura do forno é aumentada para 800°C e é feita a evaporação do precursor (a 200°C) numa taxa de $0,4\text{ ml/min.}$, durante 5 minutos.

Tabela 3.1 - Parâmetros de síntese de CNTs em aço inoxidável.

ENSAIOS	SÍNTESE DOS CNTs
1	Catalisador: Ferroceno + Hexano (solução saturada) Precursor: Cânfora em hexano 200 g/L + Ferroceno 15g /L
2	Catalisador: Ferroceno + Hexano (solução saturada) Precursor: Cânfora em hexano 200g/L
3	Catalisador: Solução saturada de Fe_2Co 0,025mol/L Precursor: Cânfora em hexano 200g/L

Fonte: Produção do Autor.

Um estudo complementar sobre os parâmetros de síntese em CVD Térmico foi efetuado com o intuito de avaliar a influência dos seguintes fatores:

- Tempo de crescimento;
- Temperatura;
- Concentração do Precursor;
- Composição do Precursor.

Neste procedimento, foi empregada uma solução de cânfora contendo o catalisador ferroceno (1 g/L) e o substrato empregado foi o aço inoxidável. A solução de precursor/catalisador foi evaporada a 200 °C por uma garrafa térmica acoplada na entrada do reator. O vapor foi arrastado por um fluxo de argônio de 200 sccm para dentro do reator. Os parâmetros analisados estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Variação dos parâmetros de síntese por CVD Térmico.

DESCRIÇÃO	PARÂMETRO
Concentração de Precursor (Cânfora)	200 g/ L
	300 g/ L
Tempo de crescimento	10 minutos
	20 minutos
Temperatura	700 °C
	650 °C
Composição do Precursor	Cânfora
	Cânfora + CO ₂

Fonte: Produção do Autor.

A temperatura nos experimentos nos quais não houve variação da mesma, foi mantida em 650 °C. A concentração de cânfora foi mantida em 200 g/L, assim como o tempo em 20 minutos e utilizando a cânfora como precursor.

3.1.2 Estudo dos CNTs obtidos em diferentes substratos com os catalisadores de Fe₂Co e Fe₂Co com ferroceno

Os nanotubos de carbono foram obtidos utilizando-se o método de deposição química em fase de vapor, em um reator tubular.

A síntese seguiu o esquema mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Esquema do processo de síntese dos CNTs por método CVD.



Fonte: Produção do Autor.

Os catalisadores empregados foram obtidos da seguinte forma: para o Fe₂Co foi dissolvida 1g de nitrato férrico nonahidratado e 0,36g de nitrato de cobalto II

(oso) hexa-hidratado em álcool etílico. Ao outro catalisador apenas foi adicionada 0,5g de ferroceno aos reagentes citados acima.

Neste estudo, os substratos foram primeiramente imersos em solução de catalisador, e submetidos à secagem em estufa a 100 °C por aproximadamente 30 minutos, para obtenção de um filme fino de catalisador sobre a superfície. Posteriormente, a amostra foi colocada no forno tubular, no qual estava acoplado um sistema de aquecimento para evaporação da solução de cânfora (concentração de 200g/ L para todos os experimentos realizados nesta etapa). Então, foi ligado um fluxo de argônio de 200 sccm por 15 minutos para promover a purga da atmosfera do reator. Após, este fluxo foi reduzido para 100 sccm para que o vapor de precursor fosse arrastado para dentro da zona reativa do tubo. As temperaturas de crescimento foram variadas, como mostrado na Tabela 3.3. A síntese teve duração de 10 minutos para todas as condições testadas.

Tabela 3.3 - Parâmetros de crescimento dos CNTs.

SUBSTRATO	TEMPERATURA	CATALISADOR
Fibra de Vidro	700°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
	600°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
Fibra de Carbono	700°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
	600°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
Aço Inoxidável 304L	700°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
	600°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
Ti6Al4V	700°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno
	600°C	Fe ₂ Co Fe ₂ Co com ferroceno

Fonte: Produção do Autor.

3.1.3 Síntese de CNTs por MWCVD

O reator empregado nesta etapa é constituído de uma câmara de alumínio anodizado, com cavidade ressonante cilíndrica TM_{01x} de diâmetro interno de 108 mm e um “magnetron” de forno de cozinha de 800 W de potência.

O substrato utilizado foi o Ti6Al4V. A mudança do substrato a partir desta etapa do trabalho ocorreu devido aos primeiros testes realizados na célula de dois eletrodos, na qual a utilização de eletrólitos salinos e ácidos, simultaneamente à aplicação de uma diferença de potencial, levou à oxidação das amostras de aço inoxidável (304L e 316L). Primeiramente, o catalisador foi depositado por “spin coating” e seco a 100°C, formando um filme fino sobre o substrato. Após as amostras serem inseridas no reator, foi feito o vácuo na câmara do reator, até a atingir a pressão de fundo de 1 Torr. Um sistema de aquecimento ligado ao porta-substrato foi acionado para que as amostras chegassem a uma temperatura de 650°C. Após a estabilização da temperatura (aproximadamente 10 minutos), a câmara foi preenchida com gás hidrogênio até uma pressão de 35 Torr. O fluxo de H_2 foi de 40 sccm. O plasma foi ligado utilizando-se uma fonte de tensão com uma corrente de 0,3 A e 3600 V. Isto é, a potência enviada pela fonte de tensão para o magnetron foi de aproximadamente 1750 W. O plasma de H_2 foi mantido por 5 minutos, e então foi inserido o gás metano (8,4 sccm), com o plasma ainda ligado. Este processo teve duração também de 5 minutos, e logo após o plasma foi interrompido e os gases desligados.

3.1.4 Síntese de CNTs em grafite

Nesta etapa foram abrangidos dois métodos de crescimento de CNTs: CVD térmico e MWCVD. O catalisador aplicado em ambos os métodos é composto de nitrato de ferro (III) e nitrato de cobalto (II), solubilizados em etanol.

- CVD térmico

Um filme de catalisador é depositado por *dip coating* e a amostra é então seca a 80°C por 5 minutos. A amostra é colocada em um reator tubular e é feita a purga com argônio por 15 minutos. Após esse período, a amostra é inserida na região termicamente ativa do reator, para que seja aquecida a 650°C. O

período de estabilização da temperatura é de aproximadamente 10 minutos. Neste processo, são aplicados como precursores uma solução de etanol e gás acetileno. A solução de etanol é evaporada a uma taxa de 1 mL/min, a 120°C. O fluxo de acetileno é de 20 sccm. O crescimento é feito por 5 minutos com fluxo de 100 sccm de argônio para inserção do etanol no reator.

- MWCVD

Primeiramente, um filme de catalisador é depositado sobre o substrato de grafite pelo processo de “dip coating”. Após secas, as amostras são inseridas no reator e é feito um vácuo até uma pressão de aproximadamente 0,5 Torr. Então, é acionado um sistema de aquecimento das amostras a 650°C. A estabilização da temperatura ocorre, em média, após 10 minutos. Os fluxos de hidrogênio e metano são ajustados em 40 sccm e 8 sccm, respectivamente. A pressão de síntese dos nanotubos de carbono é 20 Torr. O crescimento é realizado durante 5 minutos.

3.2 Processos de funcionalização de CNTs

3.2.1 Funcionalização por jato de plasma e PECVD

Nesta etapa foram comparados dois métodos de funcionalização dos CNTs: jato de plasma e PECVD com gás oxigênio. Para o processo de oxidação dos nanotubos de carbono crescidos, foi empregado o processo de PECVD com gás oxigênio, variando-se o tempo de exposição da amostra ao tratamento, conforme Tabela 3.4. Outro modo de oxidação empregado foi o Jato de Plasma, utilizando o reator de Plasma Jet da instituição UNESP – FEG. Este tratamento foi realizado seguindo as condições de tratamento descritas abaixo:

- Fluxo de Argônio: 1.6 L/min;
- Frequência: 19 kHz;
- Tempo de tratamento: 90 s;
- Tensão: 12 kV;
- Distância eletrodo interno-bocal do jato: 40 mm;

- Distância bocal do jato - superfície do vidro: 12 mm (então, a distância entre a superfície da amostra e o bocal do jato é de 12 mm – espessura da amostra);
- Potência induzida nessas condições: 8.1 W.

Tabela 3.4 - Parâmetros de funcionalização dos CNTs.

ENSAIOS	SÍNTESE	FUNCIONALIZAÇÃO
1	<p>Catalisador: Ferroceno + Hexano (solução saturada)</p> <p>Precursor: Cânfora em hexano 200 g/L + Fe 15 g/L</p>	<p>PECVD (O₂): 2 minutos</p> <p>Jato de Plasma: 90 s</p>
2	<p>Catalisador: Ferroceno + Hexano (solução saturada)</p> <p>Precursor: Cânfora em hexano 200 g/L</p>	<p>PECVD (O₂): 2 minutos e 4 minutos</p>
3	<p>Catalisador: Solução saturada de Fe₂Co 0,025 mol/L</p> <p>Precursor: Cânfora em hexano 200 g/L</p>	<p>PE-CVD (O₂): 2 minutos e 3 minutos</p>

Fonte: Produção do Autor.

3.2.2 Funcionalização por plasma de oxigênio (reator MWCVD)

A funcionalização por plasma de oxigênio foi feita utilizando-se um reator MWCVD, com magnetron de 800 W e uma fonte de potência operando a 0,5 A e 3600 V. Os parâmetros de tratamento foram fixados para todos os materiais analisados. Foi utilizada uma pressão de 5 Torr por 30 segundos. O fluxo de oxigênio foi mantido em 10 sccm.

3.3 Métodos de esfoliação/unzipping

3.3.1 Plasma de hidrogênio em MWCVD

Para realizar o estudo do processo de esfoliação foram utilizadas amostras de nanotubos de carbono crescidos sobre placas de Ti6Al4V pelo método descrito no item 3.1.3. Estas amostras foram tratadas em reator MWCVD, segundo os parâmetros apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Parâmetros do processo de esfoliação de CNTs via plasma de H₂.

PRESSÃO (Torr)	TEMPO	TEMPERATURA DO SUBSTRATO
10	10	200
10	15	200
10	20	200
15	5	270

Fonte: Produção do Autor.

O fluxo de hidrogênio empregado foi de 100 sccm em todos os experimentos. A temperatura do substrato variou apenas devido à exposição ao plasma, isto é, não houve emprego de um sistema de pré-aquecimento do substrato.

3.3.2 Crescimento de CNTs esfoliados por MWCVD

A obtenção de CNTs esfoliados seguiu o mesmo procedimento já descrito no item 3.1.3 para substratos de Ti4Al6V. Todavia, algumas mudanças nos parâmetros foram feitas. O sistema de aquecimento do porta-amostras foi estabilizado em 750°C. O fluxo de hidrogênio foi alterado para 50 sccm e o fluxo de CH₄ foi mantido em 8,4 sccm. As condições de plasma não foram alteradas, sendo mantida a corrente em 0,3 A e a tensão em 3600 V. Todavia, a pressão utilizada neste processo foi de 50 Torr durante o crescimento. A duração do plasma foi de 5 minutos somente para o hidrogênio e 5 minutos com H₂ e CH₄.

3.3.3 CNTs unzipping por MWCVD

A obtenção dos nanotubos completamente esfoliados (também conhecido como *unzipping*) foi realizada de maneira similar ao crescimento de nanotubos esfoliados por MWCVD (item 3.3.2). As mudanças feitas para esse procedimento foram somente no fluxo de hidrogênio e na pressão aplicada durante o crescimento.

Para este processo foi utilizada uma pressão de 40 Torr e um fluxo de H₂ de 60 sccm. O fluxo de metano e os tempos de plasma não foram alterados.

3.3.4 Esfoliação de CNTs em grafite

O processo de esfoliação dos nanotubos é feito apenas com o aumento da pressão de síntese, seguindo o procedimento descrito no item 3.1.4. Isto é, logo após o crescimento ser finalizado, é feito o aumento da pressão de 20 Torr para 50 Torr, sem que nenhum outro parâmetro seja modificado. O processo de esfoliação é diretamente proporcional ao tempo. Neste caso, foram testados tempos de 30 segundos, 1 minuto e 2 minutos. O objetivo deste estudo é mostrar o processo de unzipping como um processo contínuo e controlável.

3.4 Técnicas de caracterização

A Tabela 3.6 mostra as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho, assim como equipamentos utilizados e objetivo das análises.

Tabela 3.6 - Técnicas de Caracterização.

ANÁLISE	EQUIPAMENTO (Marca/Modelo)	FUNÇÃO
Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Efeito de Campo (MEV/FEG)	Tescan/ Mira 3 *	Análise morfológica e estrutural
MEV/FEG Detector <i>Backscattered</i> (BSE)	Tescan/ Mira 3 *	Análise de regiões de aglomerado de partículas catalisadoras
Difratometria de Raios-X (DRX)	Panalytical/X'Pert Pro *	Análise estrutural
Medida de Ângulo de Contato	Ramé- Hart/500 **	Análise de molhabilidade
Espectroscopia por Infravermelho (FTIR)	PerkinElmer/FTIR SpectrometerFrontiers**	Identificação de ligações químicas e terminações superficiais
Espectroscopia Raman	Horiba/LabRAM Evolution*	HR Análise estrutural

Fonte: Produção do Autor.

* Equipamentos localizados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS), no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

** Equipamentos localizados no Laboratório de Materiais (LABMAT) no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos.

3.5 Análises eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram feitas utilizando um potenciostato Metrohm PGSTAT302N. A Tabela 3.7 mostra as análises realizadas e a finalidade de

cada uma delas. As especificidades de cada análise realizada serão descritas concomitantemente à apresentação dos resultados.

Tabela 3.7 - Análises eletroquímicas.

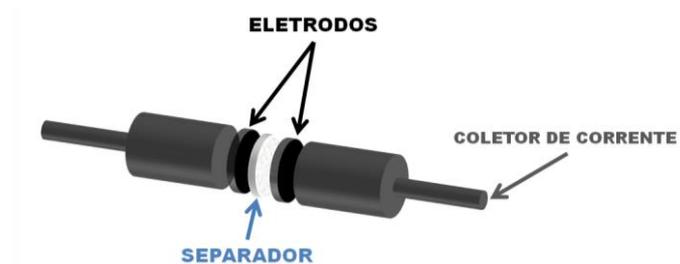
ANÁLISE	FUNÇÃO
Voltametria Cíclica (VC)	Obtenção de informações qualitativas acerca de processos eletroquímicos, tais como reações redução/oxidação, reversibilidade de reações e coeficiente de difusão do eletrólito.
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	Análise da dinâmica de mobilidade das cargas na interface eletrodo/eletrólito, possibilitando a elaboração de um circuito equivalente aos processos na interface.
Cronopotenciometria	Avaliação das curvas de carga e descarga dos materiais aplicados como supercapacitores.
Cronoamperometria	Monitoramento dos processos faradaicos ocorrentes no eletrodo em função do tempo.

Fonte: Produção do Autor.

3.5.1 Célula de dois eletrodos

Na Figura 3.2 é mostrado um desenho esquemático da célula de dois eletrodos utilizada nas análises eletroquímicas. A célula consiste em dois coletores de corrente confeccionados em grafite, dois eletrodos idênticos e um separador iônico. Na montagem da célula, os eletrodos são molhados pelo eletrólito e colocados em contato com os coletores de corrente. Para que não haja contato entre os eletrodos é colocado um separador iônico de fibra de vidro (0,25 μm), o qual é embebido na solução do eletrólito.

Figura 3.2 - Célula de dois eletrodos.



Fonte: Produção do Autor.

3.6 Sistema de deionização capacitiva

O sistema de deionização capacitiva desenvolvido neste trabalho consiste em uma célula na qual são inseridos os eletrodos. Nesta célula, há uma entrada e uma saída para passagem do fluxo de água. O fluxo é controlado através da utilização de válvulas solenoides. São três válvulas de entrada (para água salgada, água de limpeza e ar) e duas válvulas de saída (para água salobra e água deionizada). Este sistema possibilita o controle do fluxo de água para cada etapa da deionização e o período no qual cada etapa será realizada. A montagem é mostrada na Figura 3.3.

Em relação às etapas, é possível dividi-las da seguinte forma:

Etapa 1: A água salgada é bombeada para dentro da célula com um fluxo moderado (para que haja tempo suficiente para o processo de adsorção dos íons de sal na superfície dos eletrodos) por um período determinado, através da válvula “Água Salgada”. Durante toda esta etapa, há aplicação de uma diferença de potencial de 1 V nos eletrodos. Após o término do período, o fluxo de água salgada é interrompido pelo fechamento da válvula solenoide.

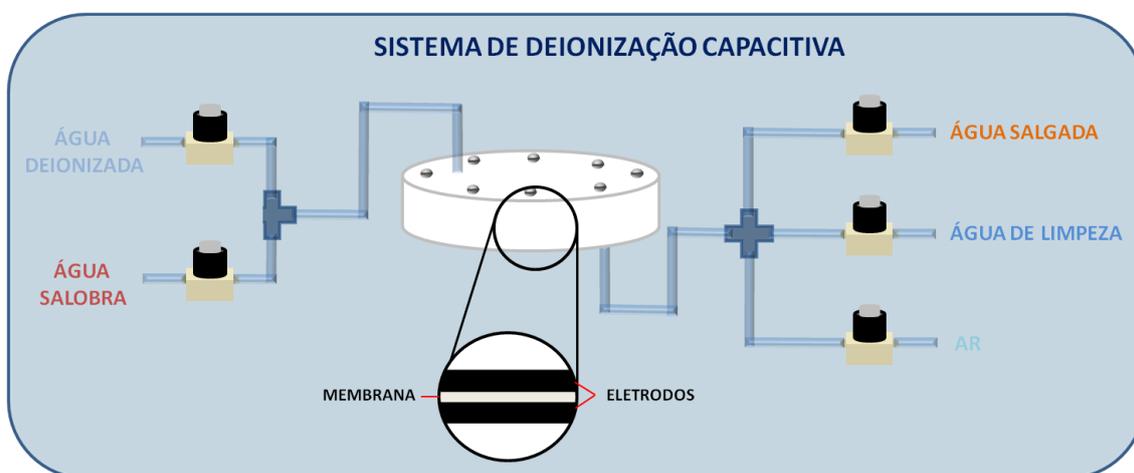
Etapa 2: É a etapa na qual é feita a exaustão do sistema. Com as válvulas de entrada “Água Salgada” e “Água de Limpeza” fechadas, a válvula solenoide “Ar” é aberta e um fluxo alto é colocado por um período curto, para que seja possível drenar toda a água que permaneceu na célula e nas tubulações. A saída é feita pela válvula “Água Salobra”. Nesta etapa os polos positivos e negativos da aplicação do potencial permanecem os mesmos da Etapa 1. Após

o término do período, o fluxo de ar é interrompido pelo fechamento da válvula solenoide.

Etapa 3: Nesta etapa é inserida a água de limpeza no sistema, através da abertura da válvula “Água de Limpeza”. Esta etapa tem como objetivo fazer com que os sais adsorvidos nos eletrodos sejam liberados e os eletrodos estejam limpos para o próximo ciclo. No início desta etapa, juntamente com a abertura da válvula solenoide, há a inversão dos potenciais de aplicação de potencial nos eletrodos. Esta etapa tem a mesma duração da Etapa 1 com mesmo fluxo, visto que o intuito é repetir a etapa de dessalinização, porém com desorção dos íons, e não mais adsorção. A saída desta água de limpeza é feita pela válvula “Água de Salobra” Após o término do período, o fluxo de água de limpeza é interrompido pelo fechamento da válvula solenoide.

Etapa 4: É apenas uma repetição da Etapa 2 de exaustão. Neste caso, o potencial permanece o mesmo da Etapa 3.

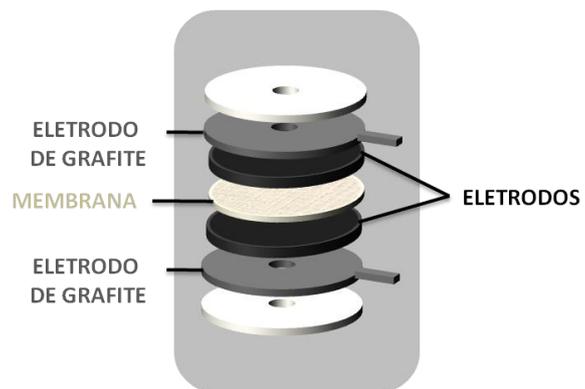
Figura 3.3 - Sistema de deionização capacitiva.



Fonte: Produção do Autor.

A célula idealizada para este sistema permite a colocação de um número grande de eletrodos polarizados, sem que o restante do sistema tenha que ser modificado. A montagem da célula é feita como mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Célula utilizada no sistema CDI.



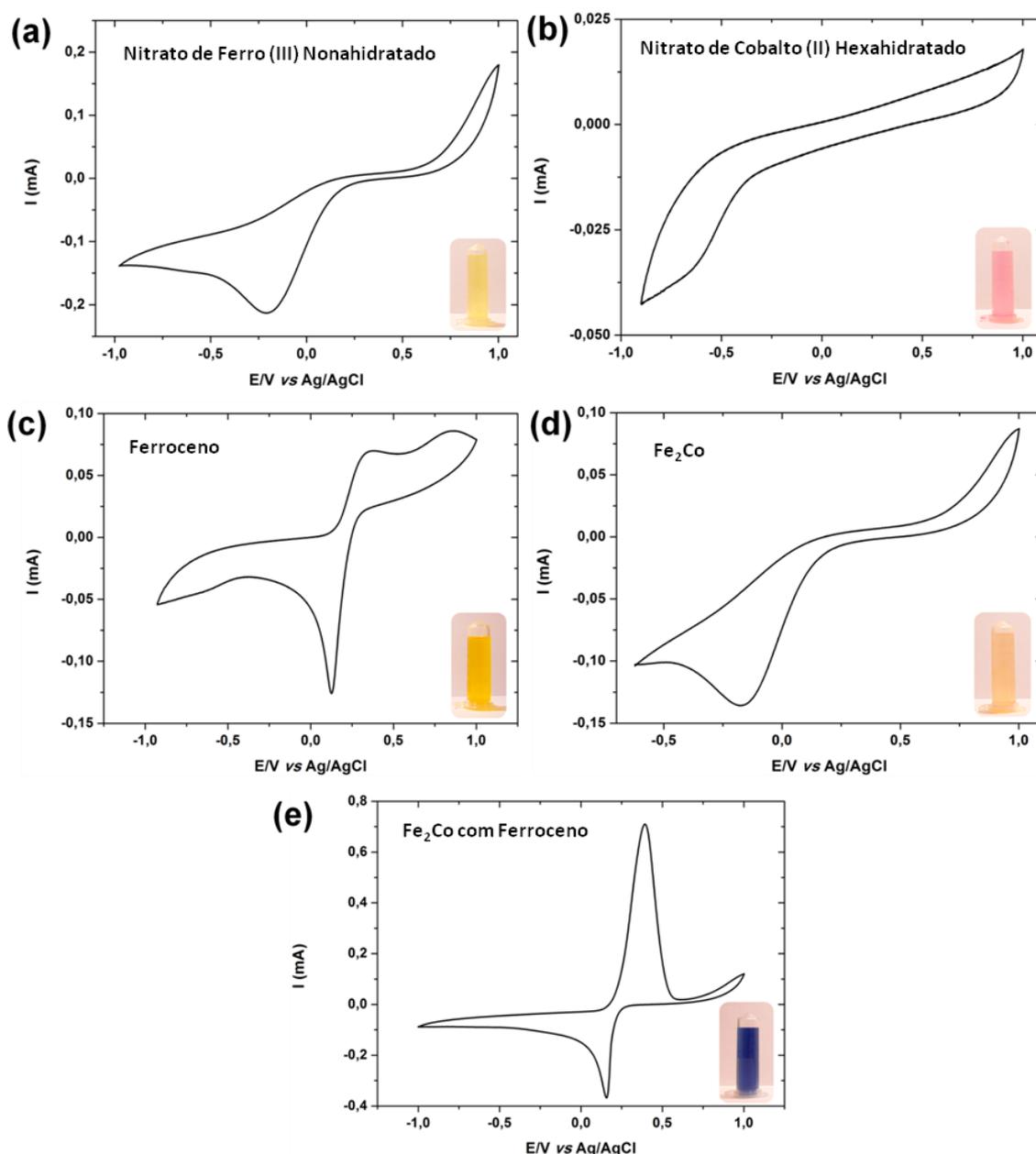
Fonte: Produção do Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento do catalisador Fe₂Co com ferroceno

Nesta etapa foram analisados dois catalisadores: o Fe₂Co e o Fe₂Co com ferroceno. Com o objetivo de comparar o Fe₂Co, já consagrado como catalisador para obtenção dos CNTs, e o Fe₂Co com ferroceno desenvolvido neste trabalho, foram analisadas as reações redox dos íons de ferro e cobalto de ambos os catalisadores para estabelecer as principais diferenças entre suas composições. Além disso, as soluções foram também analisadas com voltametria cíclica para avaliar as reações e íons formados nos catalisadores. Para isso, foi utilizada uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,1M. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Voltamogramas dos catalisadores Fe_2Co , Fe_2Co com ferroceno e seus componentes.



Fonte: Produção do Autor.

No voltamograma do nitrato de ferro nonahidratado, pode-se observar um pico de corrente anódica de 0,19 mA, o qual é correlacionado com a redução dos íons Fe^{3+} presentes no nitrato férrico (ZHANG et al., 2014). Os picos de corrente catódica apresentam uma variação não significativa, confirmando a ausência de íons Fe^{2+} neste sal quando solubilizado em etanol. Não foram

observadas correntes redox para o nitrato de cobalto dissolvido em etanol. Este comportamento está relacionado com a estabilidade do Co^{2+} na estrutura do nitrato na janela de potencial analisada (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 2012).

O voltamograma da solução de ferroceno em etanol apresentou dois picos de corrente relacionados com os processos de oxidação e redução dos íons de ferro. O ferroceno apresentou uma baixa corrente de oxidação (0,07 mA), comparada à magnitude da corrente de redução de 0,11 mA. Esta diferença nos valores de corrente sugere que o ferroceno em etanol dissocia-se em Fe^{3+} . Isto é, a oxidação do Fe^{2+} contido no ferroceno ocorre quando o material é dissolvido em etanol. Baixas correntes de oxidação podem ser relacionadas aos átomos de ferro não oxidados (BOND et al., 1987).

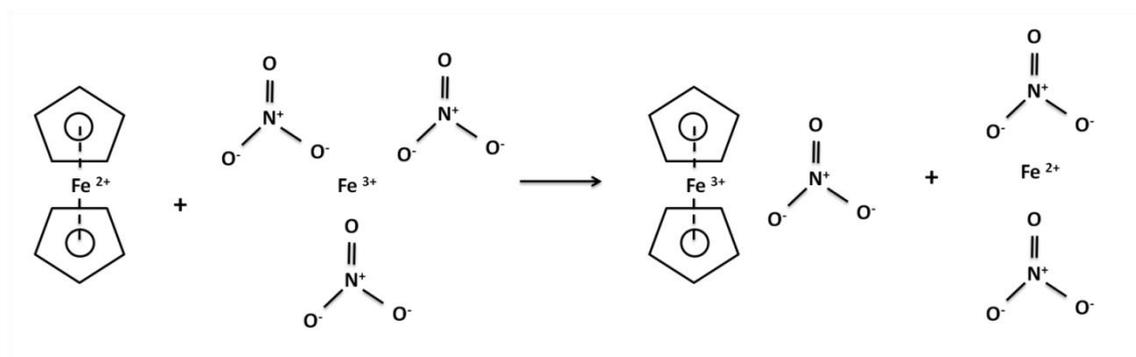
A solução do catalisador Fe_2Co não apresentou picos de corrente oxidativa nos potenciais analisados. Esta solução foi obtida a partir da mistura dos nitratos de ferro e cobalto e não foram observados picos de oxidação referentes à estas espécies, somente o pico de redução foi obtido no voltamograma. Pode-se inferir que a reação entre os nitratos não tem influência nos estados de oxidação das espécies analisadas. Logo, o pico de redução pode ser relacionado com o decréscimo do estado de oxidação do ferro (RADHI, 2014).

No voltamograma da solução de Fe_2Co com ferroceno pode-se observar um pico de oxidação de 0,73 mA e um pico de redução de 0,35 mA. A baixa corrente de redução em relação à corrente de oxidação indica a presença de maiores quantidades de íons Fe^{2+} na solução em relação à quantidade de íons Fe^{3+} . Isto é, é um voltamograma típico de das reações redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Logo, pode-se atribuir o pico de redução à redução do estado de oxidação das espécies anteriormente oxidadas na superfície do cátodo. Tal comportamento pode ser um indicativo da ocorrência de reações durante a solubilização do nitrato em etanol, formando uma estrutura que permite a estabilização dos íons Fe^{2+} .

A introdução do ferroceno na solução de Fe_2Co causou uma clara modificação da coloração de laranja para azul, como pode ser observado nos detalhes da Figura 4.1. A análise dos voltamogramas permite concluir que a reação do

ferroceno com os nitratos de ferro e cobalto resultou na estabilização dos íons Fe^{2+} , isto é, esta reação gerou a formação de uma estrutura estabilizadora destes íons, a partir do seu aprisionamento. A presença de Fe^{2+} na solução pode ser confirmada a partir da adição de hidróxido de sódio à solução, a qual causa instantaneamente a formação de um precipitado (VOGEL, 1981). A coloração azulada da solução é um indicativo da presença de ferrocênio (ZORY V. TODRES, 2003). Logo, é possível concluir que a reação entre o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) resulta em oxidação do ferroceno, formando os íons ferrocênio. A reação de oxidação do ferroceno, já reportada na literatura (CASTAGNOLA et al., 1973), é descrita como um processo reversível envolvendo a transferência de um elétron, isto é, é uma reação que apresenta uma alta velocidade de transferência eletrônica (TSIERKEZOS, 2007). Geralmente, reações envolvendo apenas um elétron apresentam um ΔE_p de 0,06 V. Contudo, os voltamogramas mostram um ΔE_p de 0,23 V, o qual pode ser atribuído à resistência à transferência de carga. A possível reação ocorrente entre os nitratos férrico e de cobalto com o ferroceno é mostrada na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Reação do Fe_2Co com o ferroceno.

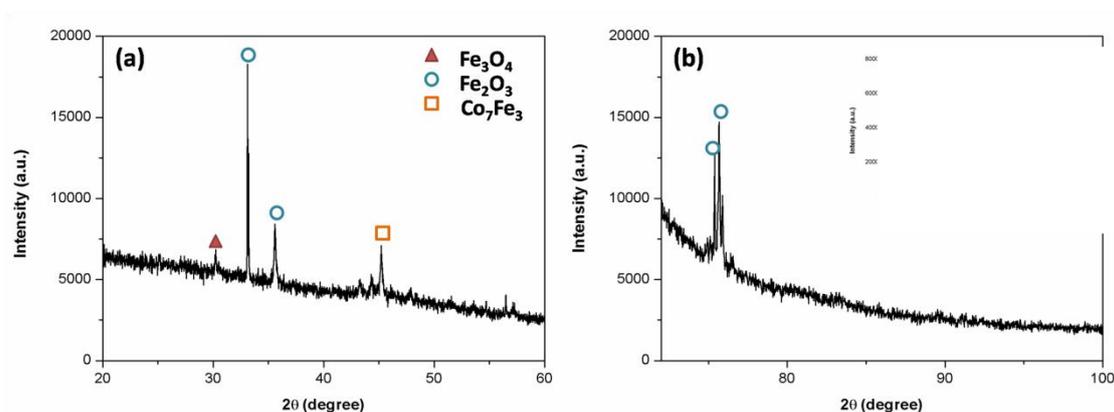


Fonte: Produção do Autor.

Análises por DRX foram realizadas após a deposição dos catalisadores e a aplicação das condições de crescimento dos CNTs. As Figura 4.1 e Figura 4.2 mostram os difratogramas de DRX para cada um dos catalisadores. Resultados similares foram obtidos para temperaturas de crescimento de 500°C, 600°C e 700°C. A partir dos difratogramas obtidos, é possível observar que ambos os

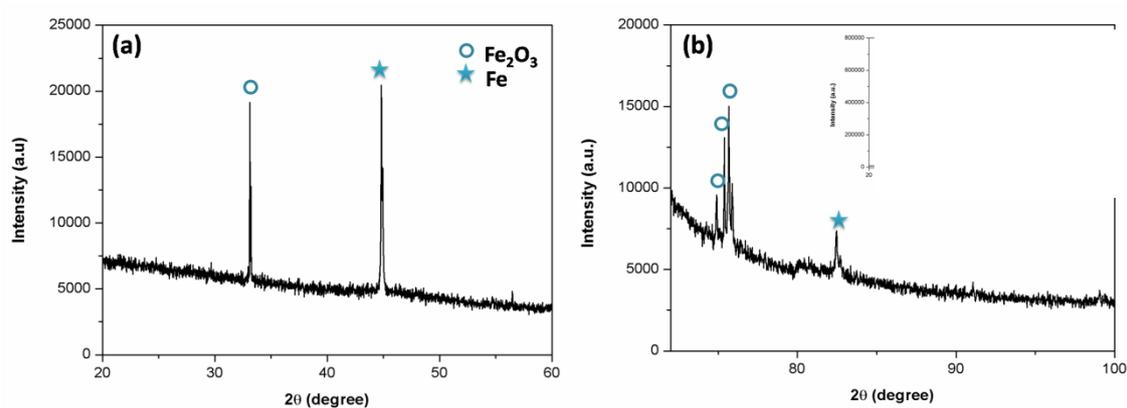
catalisadores apresentam a formação de óxido de ferro após o aquecimento. A presença de oxigênio deve-se ao fato do sistema de síntese não ser operado em vácuo. Além disso, a reação de oxidação inicia-se a partir do contato do catalisador com a atmosfera. O Fe_2Co apresentou a formação dos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Além disso, houve formação de Co_7Fe_3 . Enquanto o catalisador Fe_2Co com ferroceno formou apenas Fe_2O_3 . A Figura 4.3 apresenta um pico em torno de 44° e um em 82° , indicando a presença de partículas de ferro não oxidadas (SINGHAL et al., 2012). A presença de partículas de ferro mesmo após as amostras terem sido aquecidas corrobora a hipótese de que a inserção do ferroceno promoveu a estabilização do ferro na estrutura do nitrato. Como o crescimento dos nanotubos de carbono é baseado na solubilidade e na difusividade do carbono nas partículas catalisadoras, partículas livres de ferro indicam um aumento da atividade catalítica do Fe_2Co com ferroceno (JOURDAIN; BICHARA, 2013). Logo, a principal diferença na composição dos catalisadores analisados é a presença dos íons Fe^{2+} resultantes da formação do nitrato de ferro (II).

Figura 4.3 - Difratoograma do catalisador Fe_2Co .



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.4 - Difratoograma do catalisador Fe₂Co com ferroceno.



Fonte: Produção do Autor.

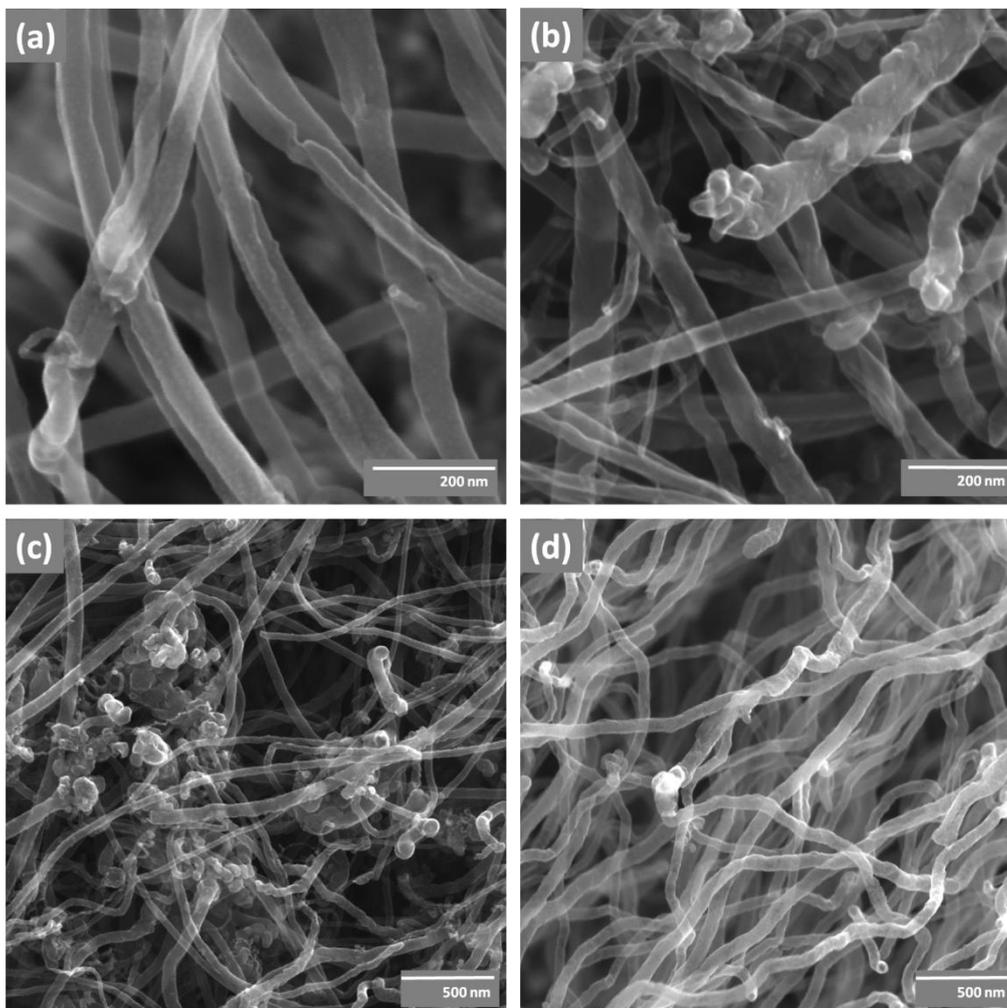
4.2 Parâmetros de síntese dos nanotubos de carbono

4.2.1 Análise da influência dos parâmetros de síntese – CVD térmico

Com intuito de avaliar a influência dos parâmetros de síntese dos CNTs por CVD térmico foram introduzidos dois fatores variáveis nesta seleção de experimentos: a introdução de ferro no precursor e a mudança de catalisador, conforme discutido na seção experimental.

As micrografias das amostras com e sem ferro no precursor e com diferentes catalisadores são mostradas na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Micrografias dos CNTs sintetizados utilizando (a) precursor sem ferro (Cânfora em hexano 200g/L). (b) precursor contendo ferro (Cânfora em hexano 200g/L + 0,3g Fe/20 ml. (c) catalisador de solução saturada de ferroceno + hexano. (d) catalisador de Fe₂Co.



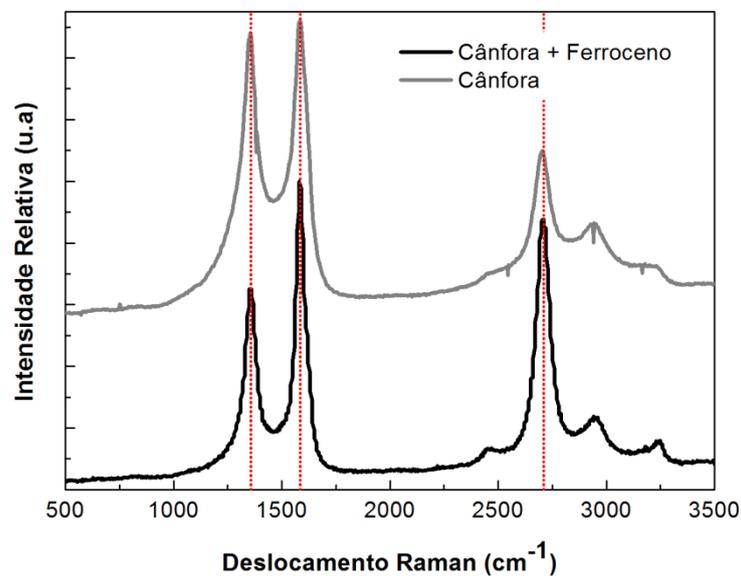
Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 4.5 pode-se observar que os nanotubos crescidos com precursor sem ferro apresentaram defeitos superficiais, confirmando os resultados obtidos por espectroscopia Raman, os quais serão discutidos a seguir. Contudo, nas micrografias referentes às amostras sintetizadas utilizando precursor com ferro, pode-se observar que os nanotubos crescidos apresentaram pequenas esferas em sua superfície, isto é, defeitos possivelmente devidos ao acúmulo de ferro.

No caso das amostras crescidas com a solução saturada de ferroceno em hexano, há presença de acúmulo de carbono em algumas regiões. Quando feito o crescimento utilizando Fe_2Co , os nanotubos apresentam paredes lisas, distribuição de diâmetro uniforme e baixo acúmulo de carbono amorfo.

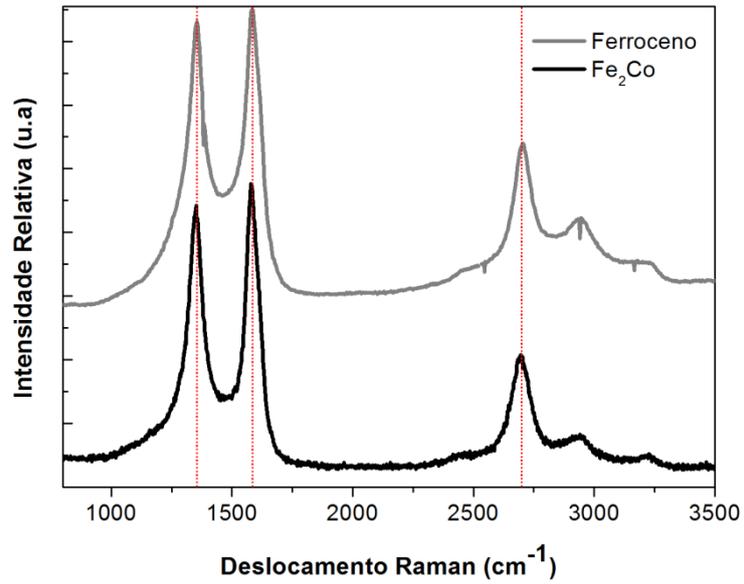
Na Figura 4.6 são mostrados os espectros Raman das amostras crescidas com diferentes precursores.

Figura 4.6 - Espectros Raman dos CNTs obtidos com precursor contendo ferro (Cânfora em hexano 200g/L + Fe 15 g/L) e precursor sem ferro (Cânfora em hexano 200g/L).



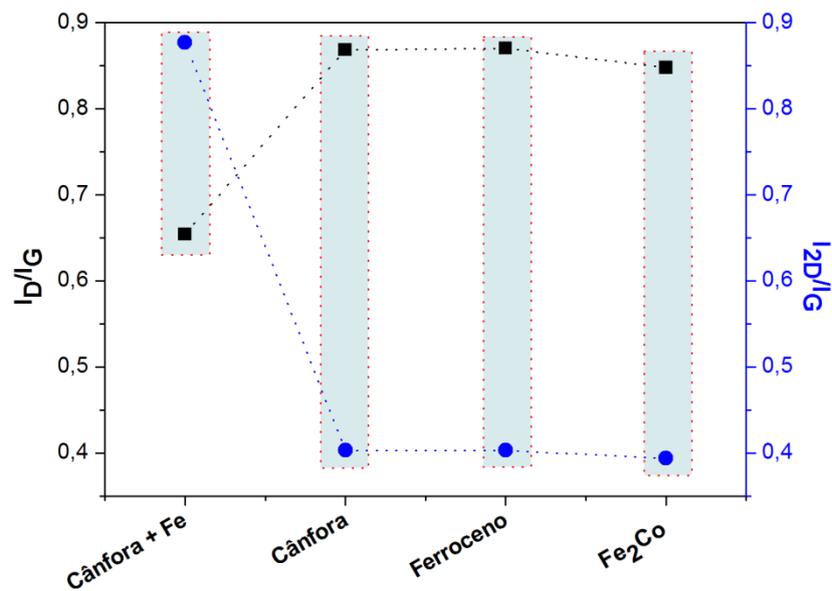
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.7 - Espectro Raman dos CNTs crescidos com catalisador de Fe_2Co e catalisador de solução saturada de ferroceno em hexano.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.8 - Gráfico comparativo das razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G .



Fonte: Produção do Autor.

A partir da análise dos espectros Raman mostrados na Figura 4.6, é possível inferir que a adição de ferroceno no precursor ocasionou um aumento da qualidade cristalina do material obtido, com redução da intensidade relativa da banda D e aumentos das bandas G e 2D, em relação aos espectros de CNTs obtidos com precursor sem ferro. Estes dados estão dispostos de forma simplificada na Figura 4.8, na qual são mostradas as razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G , obtidas a partir da deconvolução dos espectros Raman mostrados nas Figura 4.6 e Figura 4.7. Comparando-se estas razões para os CNTs crescidos com precursor com e sem adição de ferroceno, nota-se que houve uma redução da razão I_D/I_G com a adição do ferroceno, de 0,65, sendo a mesma razão com valor de 0,868 para os nanotubos crescidos na ausência de ferro no precursor, indicando uma menor densidade de defeitos na estrutura e baixo acúmulo de carbono amorfo nas paredes dos CNTs. Contudo, tais defeitos podem se tornar sítios onde há maior probabilidade de ocorrência da esfoliação, logo, o aumento da desordem não pode ser considerado como algo maléfico para os objetivos deste estudo.

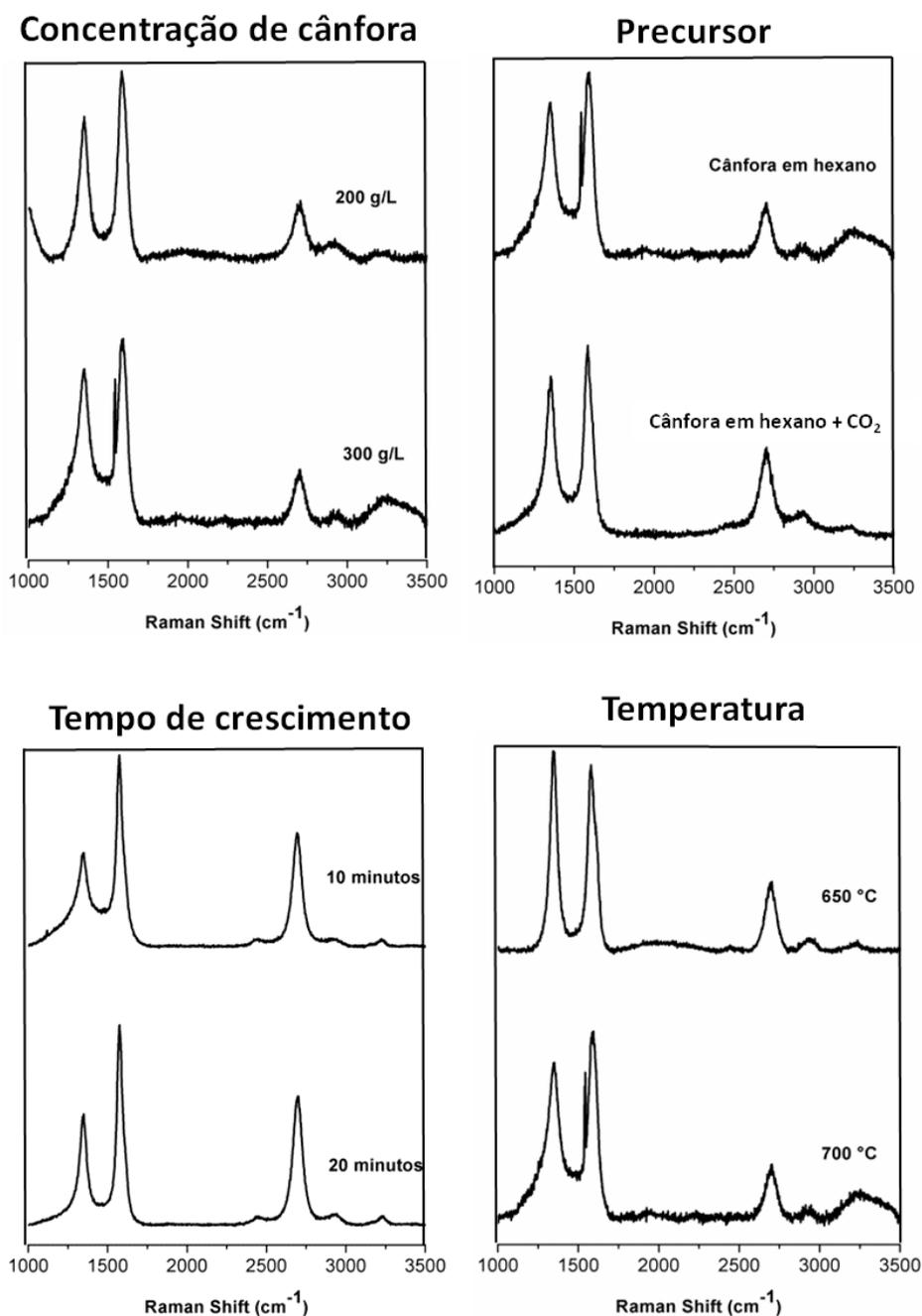
Já a razão I_{2D}/I_G sofre um aumento significativo com a adição do ferroceno, indicando que houve uma melhora na qualidade cristalina da estrutura gráfica.

Para as amostras crescidas com diferentes catalisadores, é possível observar nos espectros Raman (Figura 4.7) que houve uma similaridade nas intensidades das bandas D, G e 2D. Tal fato pode ser confirmado a partir da análise das razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G na Figura 4.8.

Os dados apresentados Figura 4.8, referentes à deconvolução dos espectros da Figura 4.7, mostram que não houve diferenças significativas entre os dois catalisadores utilizados, em relação à presença de defeitos nos CNTs produzidos, visto que as razões I_D/I_G foram próximas em ambos os casos ($I_D/I_G = 0,87$ quando empregada a mistura de ferroceno + hexano como catalisador e, $I_D/I_G = 0,85$ para o catalisador de Fe_2Co). Logo, pode-se afirmar que para os parâmetros de crescimento utilizados neste experimento não há variação na densidade de defeitos e na qualidade cristalina dos CNTs quando variada a fonte de partícula catalisadora de ferro.

A fim de realizar uma macroanálise dos principais parâmetros de síntese de CNTs em CVD térmico, foi realizado um estudo da qualidade cristalina dos CNTs quando obtidos com variações em: concentração de precursor (cânfora), tipo de precursor, tempo de crescimento e temperatura. Os resultados de espectroscopia Raman são mostrados na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Espectros Raman dos CNTs obtidos em diferentes condições de síntese, variando-se concentração de cânfora, precursor, tempo de crescimento e temperatura.



Fonte: Produção do Autor.

A partir da análise dos espectros Raman mostrados na Figura 4.7, é possível extrair a influência dos parâmetros de crescimento sobre a qualidade cristalina

dos nanotubos e seu grau de desordem estrutural. As razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G para os diferentes parâmetros de obtenção de CNTs analisados.

Descrição	Parâmetro	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Concentração de cânfora em hexano	200 g/L	0,819	0,328
	300 g/L	0,839	0,289
Tempo de crescimento	10 min.	0,580	0,593
	20 min.	0,560	0,643
Temperatura	650 °C	1,060	0,383
	700 °C	0,883	0,311
Precursor	Cânfora	0,835	0,304
	Cânfora+CO ₂	0,923	0,469

Fonte: Produção do Autor.

Comparando-se as concentrações de cânfora dissolvida em hexano (200 g/L e 300 g/L), pode-se observar que os valores de I_D/I_G ficaram muito próximos, isto é, não há diferença significativa na qualidade dos nanotubos para esta variação de concentração.

Em relação ao precursor utilizado durante a síntese, há um aumento da banda 2D quando um fluxo de CO₂ é acoplado ao precursor. A banda 2D é referente à segunda ordem da banda D, logo, está relacionada à qualidade cristalina do nanotubo. Neste caso, uma maior banda 2D significa a obtenção de nanotubos de maior qualidade.

Analisando-se os dados obtidos para diferentes tempos de crescimento, pode-se notar que não há um aumento da banda de desordem quando a síntese tem duração de 20 minutos. Este fato pode ser atribuído a uma possível formação de carbono amorfo no material, visto que a quantidade de carbono fornecida neste caso foi maior. A atividade catalítica das partículas metálicas pode não ter sido suficientemente alta para catalisar todo o carbono fornecido pela

atmosfera de crescimento, a qual estava excessivamente saturada durante o experimento de maior duração. Isto pode ser facilmente compreendido, uma vez que é conhecido que o crescimento dos CNTs depende diretamente da taxa de difusão do carbono para dentro da partícula catalisadora. E ainda, tais partículas possuem uma vida útil, isto é, tempo máximo de atividade, que depende essencialmente das condições de síntese.

Por fim, a análise dos espectros obtidos para diferentes temperaturas de síntese mostra que houve um aumento da desordem estrutural quando a temperatura era de 650°C. Isso se deve possivelmente à redução de energia no sistema, a qual favorece a formação de nanotubos de menor qualidade.

4.2.2 Estudo dos CNTs obtidos em diferentes substratos com os catalisadores de Fe₂Co e Fe₂Co com ferroceno

Neste estudo objetivou-se comparar o comportamento de dois catalisadores para o crescimento de CNTs pelo método CVD: o Fe₂Co, já reportado na literatura, e o Fe₂Co com ferroceno, desenvolvido neste trabalho.

Abaixo são apresentados os resultados para os diferentes catalisadores em diversos substratos, nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.

Vale salientar que para possibilitar a comparação entre os catalisadores, o método de deposição realizado foi o mesmo para todos os substratos. Além disso, os substratos com diferentes catalisadores foram crescidos em um mesmo experimento, para que não houvesse diferenças nas condições aplicadas para cada ensaio.

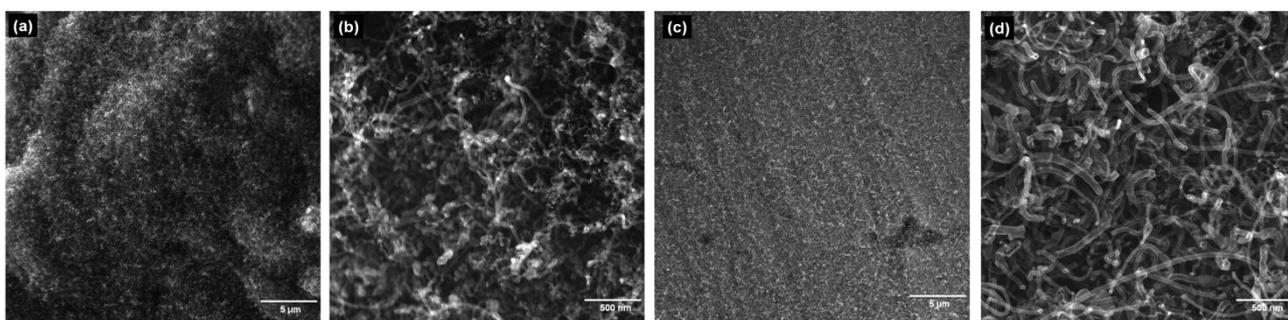
4.2.2.1 Aço inoxidável 304L

A partir da análise das micrografias mostradas nas Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12, referentes aos CNTs crescidos sobre aço inoxidável, nota-se que a 500°C, estes apresentaram baixo comprimento, contudo, o crescimento ocorreu de forma homogênea na superfície do substrato, para todos os catalisadores testados. A 600°C foram obtidos CNTs de maior comprimento utilizando o catalisador de Fe₂Co com ferroceno. Com o aumento da temperatura, é possível observar um aumento na atividade catalítica dos

catalisadores e mudanças no diâmetro dos nanotubos, o qual, de forma geral, reduz. Todavia, foram observados alguns nanotubos de maior diâmetro, o que provavelmente está correlacionado com o a aglomeração de partículas catalisadoras, que pode ocorrer nas temperaturas típicas de crescimento dos CNTs (KUMAR; ANDO, 2010).

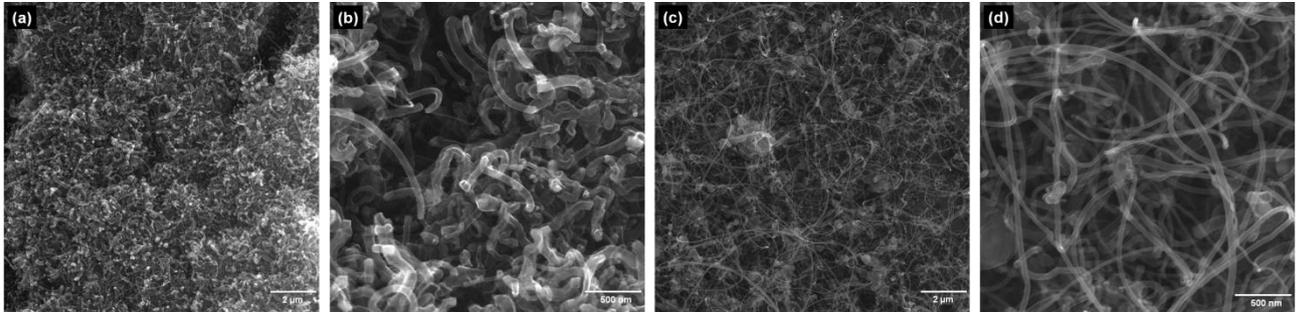
Contudo, a modificação mais significativa na morfologia das amostras obtidas foi observada para os CNTs crescidos a 700°C. O uso do catalisador Fe₂Co com ferroceno possibilitou o alinhamento dos nanotubos, além de nanotubos de maior comprimento, indicando um aumento da atividade catalítica deste catalisador a 700°C. O crescimento de nanotubos alinhados, principalmente no caso de processos realizados via CVD térmico, pode ser atribuído à alta densidade de nanotubos que reduz o espaço e condiciona seu alinhamento vertical. A observação do alinhamento dos CNTs indica, portanto, alta densidade de nanoilhas de catalisador. Não foi observado comportamento similar para o catalisador Fe₂Co, visto que não houve aumento significativo de densidade dos nanotubos ou maiores comprimentos de nanotubos em função do aumento da temperatura.

Figura 4.10 – Micrografias dos CNTs crescidos em aço inoxidável a 500°C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



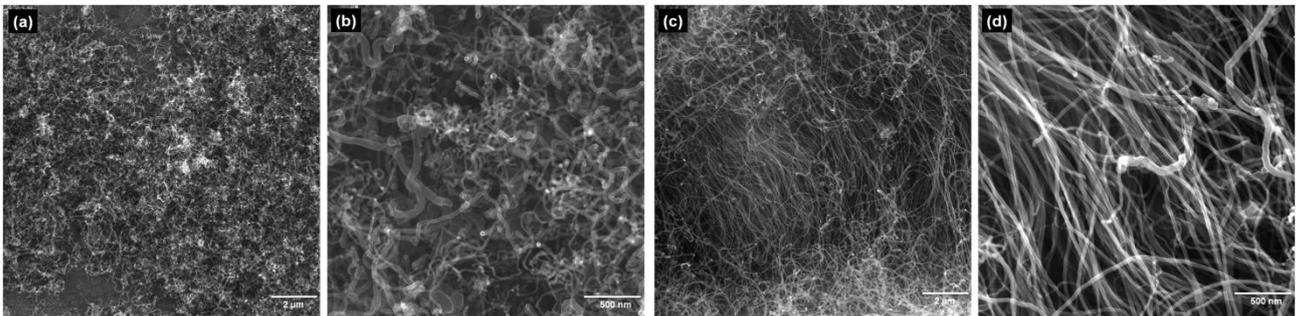
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.11 - Micrografias dos CNTs crescidos em aço inoxidável a 600°C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



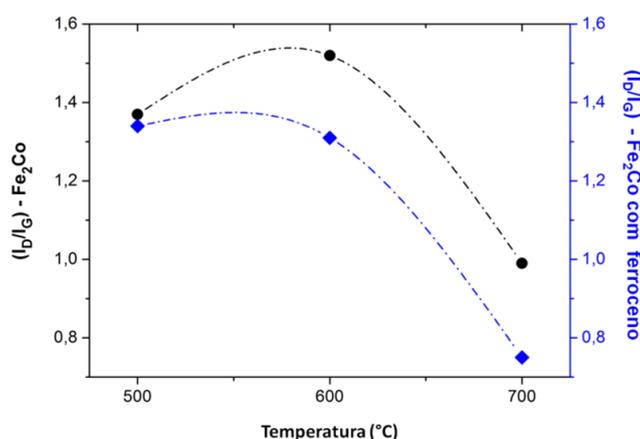
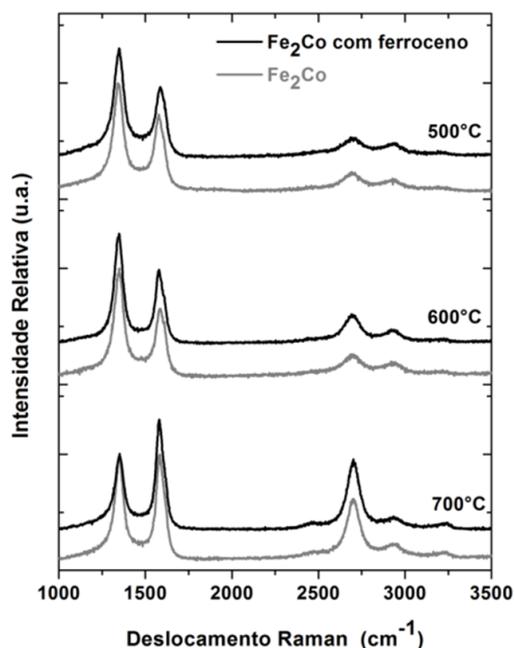
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.12 - Micrografias dos CNTs crescidos em aço inoxidável a 700°C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.13 – (a) Espetro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em aço inoxidável utilizando Fe_2Co e Fe_2Co com ferroceno a 500°C, 600°C e 700°C. (b) Variação da razão I_D/I_G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em aço inoxidável.



Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 4.13 são mostrados os espectros Raman relativos às diferentes condições de obtenção dos CNTs. Para as amostras obtidas a 500°C, é possível notar que não há diferenças significativas nas intensidades das bandas D, G e 2D com a variação de catalisador, conforme razões I_D/I_G mostradas. Nestas amostras há uma alta taxa de desordem e defeitos,

provavelmente relacionada à baixa temperatura de crescimento. Contudo, para os CNTs sintetizados a 600°C, houve um decréscimo da razão I_D/I_G quando utilizado o catalisador Fe_2Co com ferroceno, mostrando que houve uma redução na quantidade de defeitos e carbono amorfo. Tal fato pode ser corroborado pelas diferenças morfológicas observadas nas micrografias.

A partir da análise dos espectros Raman para os CNTs crescidos a 700°C, pode-se concluir que houve uma redução da desordem estrutural com a utilização do catalisador Fe_2Co com ferroceno. Foi observada uma redução na razão I_D/I_G , quando comparada à razão obtida com o catalisador Fe_2Co . Além disso, houve um aumento da intensidade da banda 2D para o catalisador Fe_2Co com ferroceno, isto é, melhora na qualidade cristalina da estrutura gráfica. Comparando-se com os nanotubos obtidos em outras temperaturas, pode-se observar que houve um aumento da atividade catalítica do catalisador Fe_2Co com ferroceno. A 700°C, foram obtidos nanotubos alinhados e de maior comprimento. Possivelmente, altas temperaturas favoreçam a atividade catalítica deste catalisador de forma mais efetiva, se comparado ao Fe_2Co .

4.2.2.2 Fibra de vidro

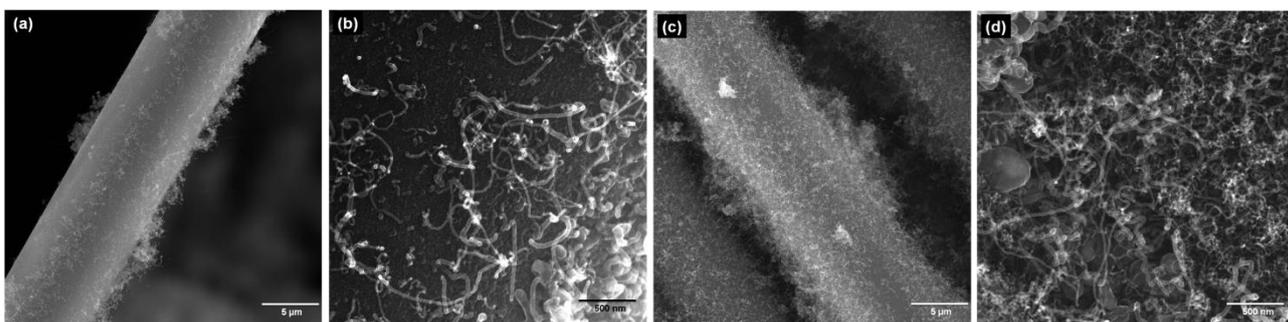
As micrografias mostradas nas Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16 referem-se aos CNTs crescidos em fibra de vidro a 500 °C, 600 °C e a 700 °C, respectivamente. Pode-se observar que o catalisador Fe_2Co apresentou uma baixa interação com o substrato, promovendo o crescimento de CNTs de baixa densidade, em comparação com o catalisador Fe_2Co com ferroceno. Além disso, a atividade catalítica do Fe_2Co não aumentou significativamente com a elevação da temperatura.

A 500 °C, uma maior atividade catalítica foi observada para o catalisador Fe_2Co com ferroceno, fato este que pode ser confirmado a partir do aumento significativo da densidade de nanotubos. A alta densidade de CNTs ocorreu provavelmente devido à maior interação entre o catalisador e a superfície do substrato.

A fibra de vidro apresentou uma boa interação com o Fe_2Co com ferroceno a $700\text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser observado pelas micrografias na Figura 4.16. Podemos interpretar a ausência de partículas de catalisador encapsuladas dentro dos nanotubos de carbono como um indicativo de boa interface entre o catalisador e o substrato. No entanto, esta interação foi menor a $600\text{ }^\circ\text{C}$, visto que partículas de catalisador podem ser observadas nas pontas dos CNTs (Figura 4.16 (d)).

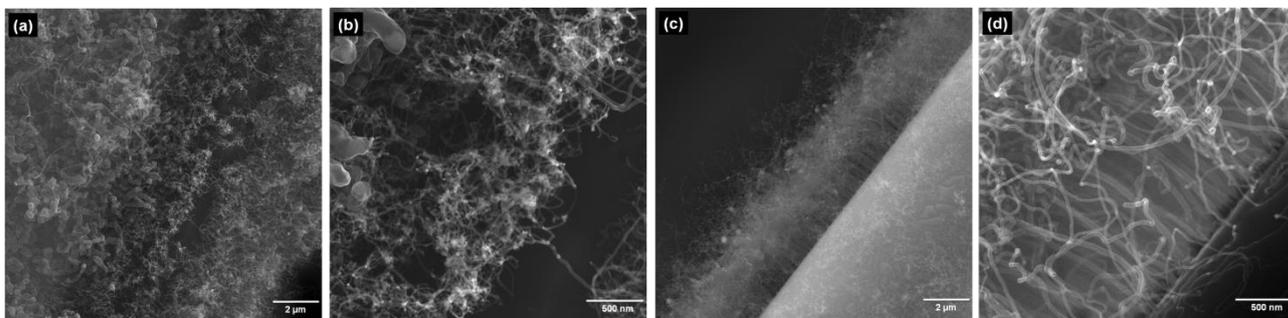
Pode-se observar que os CNTs verticalmente alinhados foram obtidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$ com Fe_2Co com ferroceno, o que indica uma alta densidade de partículas na superfície do substrato após o processo de deposição do catalisador por “dip coating”. Analisando as micrografias mostradas na Figura 4.15 (c) e (d) e na Figura 4.16 (c) e (d), pode-se inferir sobre a atividade catalítica do Fe_2Co com ferroceno e seu comportamento em diferentes condições de crescimento. A síntese a $700\text{ }^\circ\text{C}$ resultou em CNTs de comprimento elevado, se comparados aos obtidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Isso está diretamente relacionado com a atividade do catalisador e com a taxa de crescimento, que aumentou consideravelmente com a temperatura.

Figura 4.14 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de vidro a $500\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando (a)(b) Fe_2Co e (c)(d) Fe_2Co com ferroceno como catalisadores.



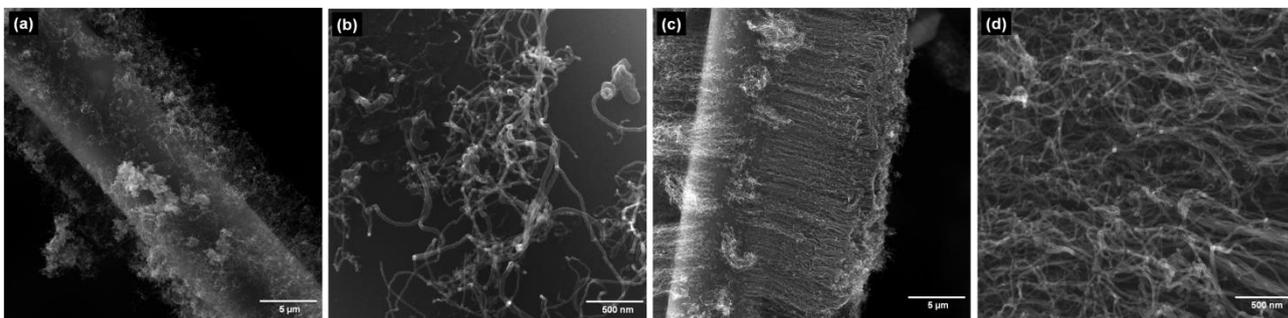
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.15 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de vidro a 600°C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.16 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de vidro a 700°C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



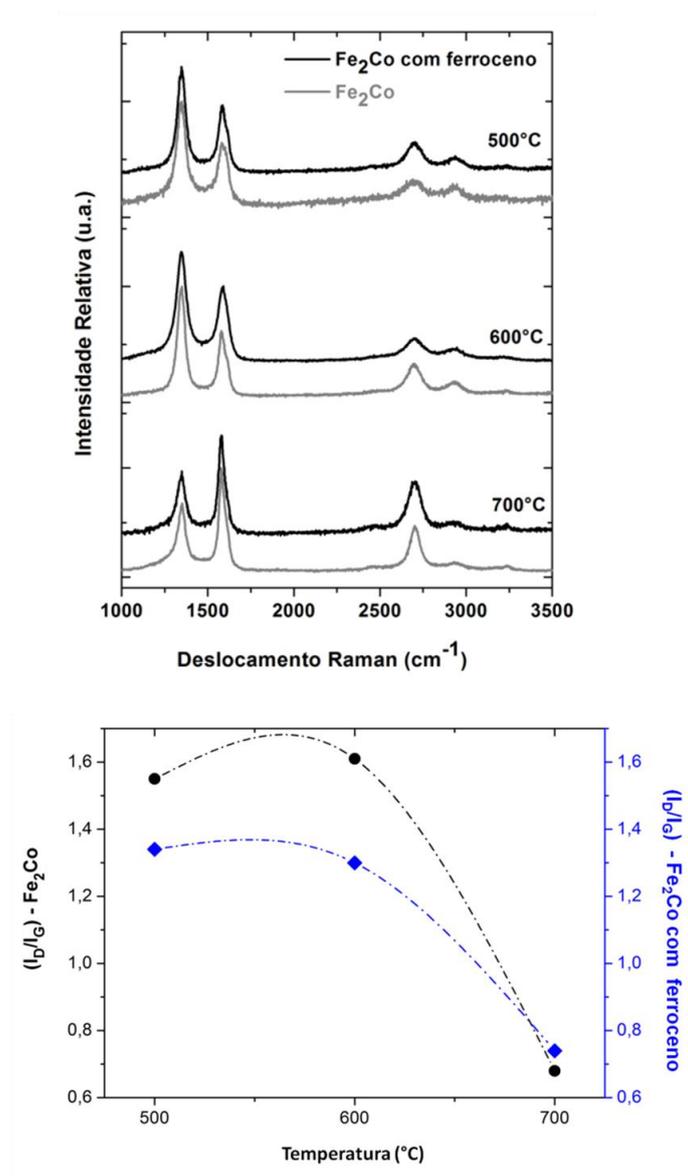
Fonte: Produção do Autor.

A partir da análise dos espectros Raman (Figura 4.17), nota-se que os nanotubos de carbono crescidos a 500 °C apresentaram maior densidade de defeitos, o que pode ser observado pelas altas intensidades da banda D em relação à banda G, nos espectros de ambos os catalisadores, em relação às outras temperaturas de crescimento. Todavia, o catalisador Fe₂Co com ferroceno permitiu uma redução na densidade de defeitos em relação ao Fe₂Co.

Observa-se uma variação das razões I_D/I_G para os nanotubos de carbono catalisados por Fe_2Co e por Fe_2Co com ferroceno a 600 °C. Utilizando o catalisador Fe_2Co com ferroceno, houve uma redução na razão I_D/I_G , isto é, uma menor densidade de defeitos em relação aos CNTs obtidos com Fe_2Co . Todavia, ambas as amostras apresentaram nanotubos com alto grau de desordem, ou seja, baixa qualidade cristalina. Resultados semelhantes foram obtidos a 500 °C e 600 °C. No entanto, a densidade de CNTs é significativamente maior usando Fe_2Co com ferroceno, como pode ser observado nas Figura 4.14 e Figura 4.15.

Além disso, pode-se notar que os CNTs obtidos a 700 °C variando o catalisador não apresentaram diferenças significativas nas razões I_D/I_G . Os CNTs resultantes de ambos catalisadores apresentaram um baixo grau de desordem estrutural, em comparação aos CNTs obtidos a 600 °C. De modo geral, em substratos de fibra de vidro, o Fe_2Co com ferroceno apresentou bons resultados para 600 °C e 700 °C.

Figura 4.17 - (a) Espetro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em fibra de vidro utilizando Fe_2Co e Fe_2Co com ferroceno a 500°C , 600°C e 700°C . (b) Variação da razão I_D/I_G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em fibra de vidro.

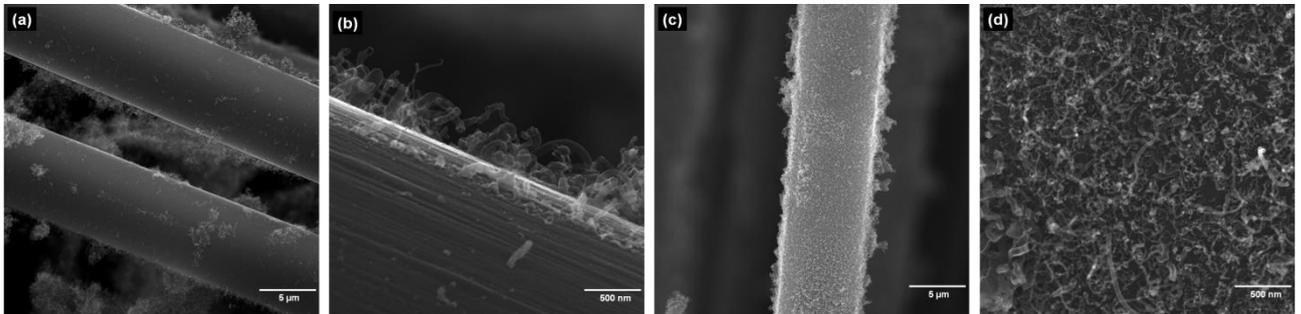


Fonte: Produção do Autor.

4.2.2.3 Fibra de carbono

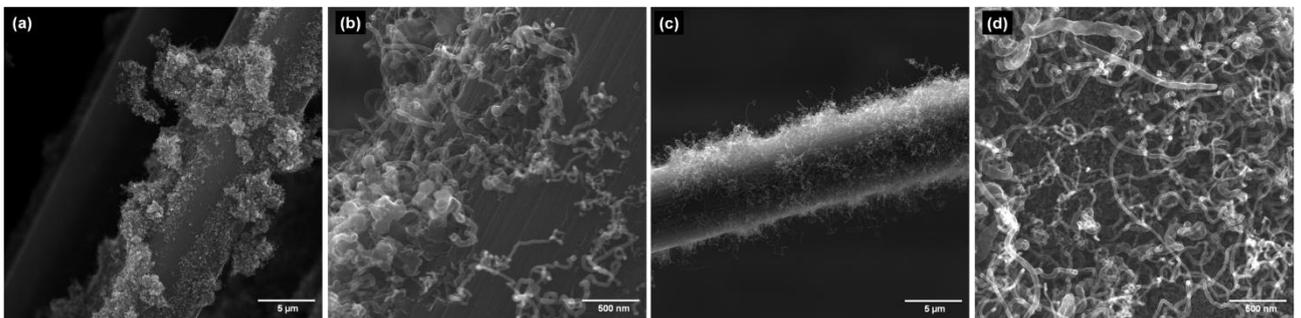
Micrografias das amostras de fibra de carbono após crescimento de CNTs a 500°C , 600°C e 700°C usando Fe_2Co e Fe_2Co com ferroceno como catalisadores são mostradas nas Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20, respectivamente.

Figura 4.18 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de carbono a 500 °C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



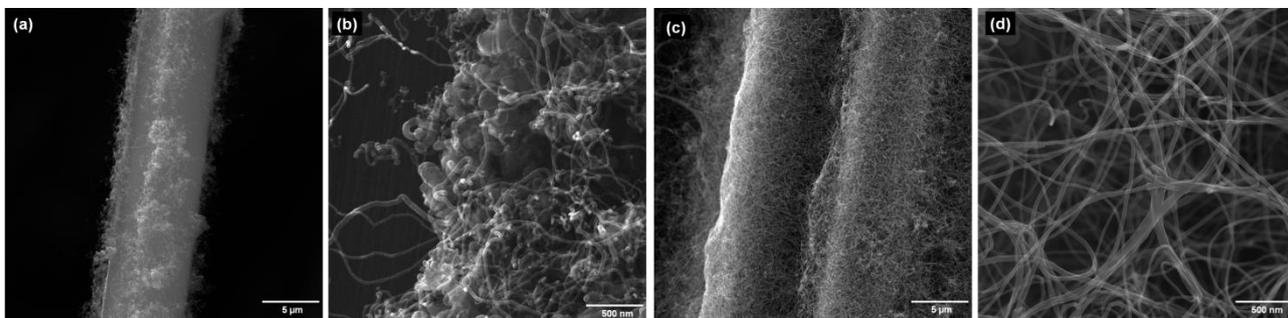
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.19 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de carbono a 600 °C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.20 - Micrografias dos CNTs crescidos em fibra de carbono a 700 °C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



Fonte: Produção do Autor.

Como é possível observar na Figura 4.18 (a), a superfície da fibra de carbono e as partículas do catalisador Fe₂Co apresentaram uma fraca interação, resultando em uma densidade extremamente baixa de CNTs. A interação catalisador-substrato pode ser vista como fator principal para a baixa densidade, pois não se observa melhora das interações, mesmo após o aumento da temperatura de síntese. No entanto, o catalisador Fe₂Co com ferroceno promoveu uma maior densidade de CNTs a 500 °C. Este comportamento está provavelmente relacionado à melhor interação entre a fibra e este catalisador. A alta taxa de crescimento a 700 °C para Fe₂Co com ferroceno está provavelmente associada à formação de ilhas de partículas metálicas (KUMAR; ANDO, 2010).

A menor interação catalisador-substrato pode ocorrer devido à temperatura de crescimento do processo (KUMAR; ANDO, 2010) ou pode estar relacionada ao substrato (BALBUENA et al., 2006; VERONESE et al., 2007). Como explicado anteriormente, as fibras de carbono não receberam tratamento prévio, de modo que as partículas do catalisador provavelmente formam uma interface com o “sizing” da fibra. A baixa adesão entre essas partículas e o “sizing” pode resultar em um processo de crescimento da ponta e, conseqüentemente, em partículas de metal encapsuladas dentro dos CNTs (KUMAR, 2010; MAGREZ et al., 2010). Outro fator que deve ser levado em conta é o fato das partículas, metais de transição, estarem em contato direto com a superfície da fibra de

carbono. No período em que a amostra é aquecida, a partir da temperatura ambiente até a temperatura de trabalho, estas partículas podem reagir com a superfície do material, uma vez que nesta etapa do processo a atmosfera é pobre em carbono. Esta reação do carbono proveniente do substrato, principalmente em baixas temperaturas, pode causar uma redução da eficiência das partículas catalisadoras quando a temperatura de trabalho é alcançada e o precursor de carbono é inserido. Isto pode explicar a diferença nas taxas de crescimento, qualidade e alinhamento entre os nanotubos de carbono obtidos sobre os substratos de fibra de carbono e de vidro.

Considerando os aspectos dos CNTs crescidos a 600 °C, observa-se que o Fe₂Co com ferroceno apresentou uma melhor adesão na superfície da fibra de carbono levando a um crescimento mais homogêneo. A menor densidade de CNTs observada na Figura 4.19 (b) confirmou a menor eficiência de Fe₂Co nas fibras de carbono. Os CNTs de baixo comprimento para ambos os catalisadores sugeriram que a temperatura de crescimento reduziu a atividade dos catalisadores.

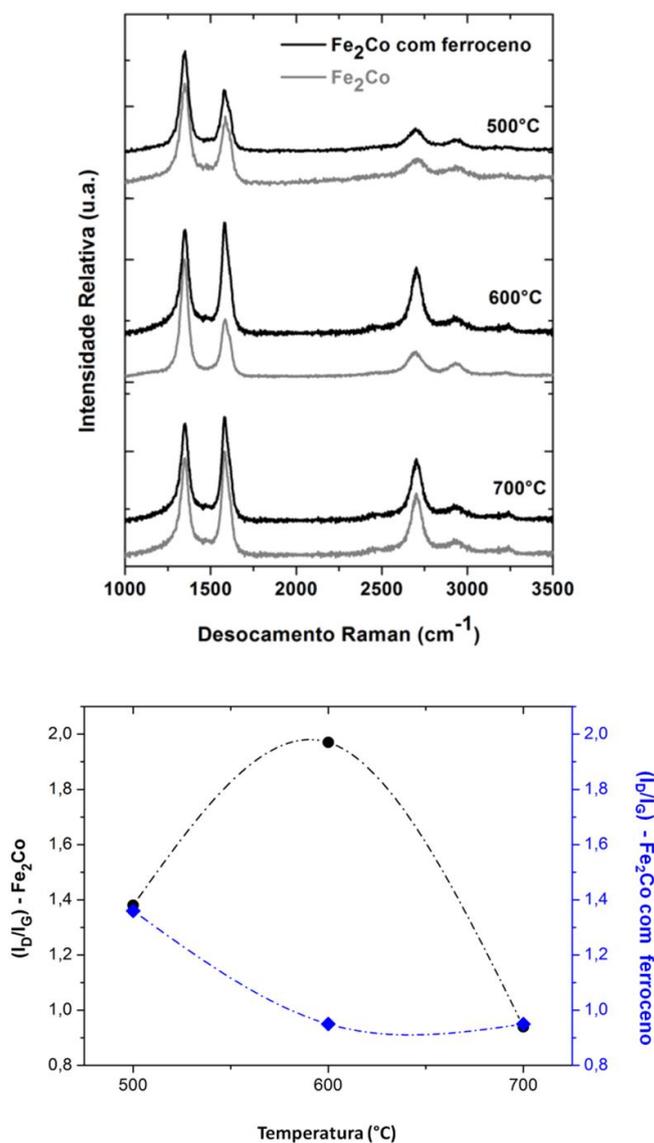
Aumentando a temperatura para 700 °C, nota-se um aumento abrupto na taxa de crescimento de CNTs para a amostra obtida com Fe₂Co com ferroceno. Além disso, este catalisador proporcionou o crescimento de CNTs de alto comprimento e com baixo nível de partículas metálicas encapsuladas. Em relação à atividade catalítica, é possível notar que o aumento na temperatura não teve efeito considerável na atividade Fe₂Co. Ao contrário deste comportamento, o Fe₂Co com ferroceno aumentou substancialmente sua atividade catalítica, como mostrado na Figura 4.20 (c) e (d). Para o Fe₂Co, a fraca aderência do filme do catalisador foi persistente, resultando em uma menor densidade de CNTs.

Uma das vantagens mostradas pelo Fe₂Co com ferroceno é a possibilidade de crescimento de CNTs de alta densidade em fibras de carbono sem nenhum processo de “*unsizing*”.

Uma importante aplicação dos nanotubos de carbono é em supercapacitores (SE et al., 2016; XIE et al., 2016). CNTs de alta densidade são desejáveis para

armazenamento de energia, devido à maior área superficial e à baixa resistividade elétrica, como pode ser obtido em fibra de carbono a 700 °C usando Fe_2Co com ferroceno. Fibras de carbono podem ser usadas para obter eletrodos flexíveis. Além disso, apresentam baixa densidade e alta condutividade, mostrando-se uma opção promissora para esta aplicação (DOGRU et al., 2016).

Figura 4.21 - (a) Espectro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em fibra de carbono utilizando Fe_2Co e Fe_2Co com ferroceno a 500 °C, 600 °C e 700 °C. (b) Variação da razão I_D/I_G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em fibra de carbono.



Fonte: Produção do Autor.

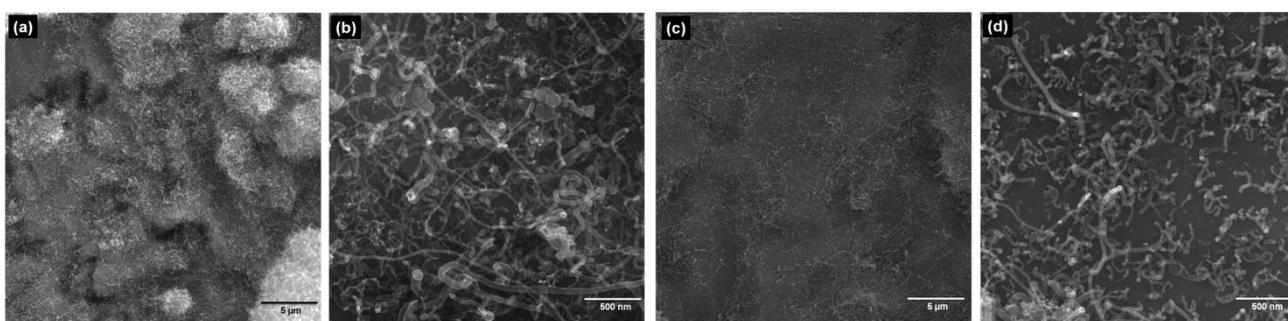
A Figura 4.21 contém espectros Raman de nanotubos de carbono crescidos em fibras de carbono a 500 °C, 600 °C e 700 °C. Analisando os espectros, pode-se afirmar que os CNTs crescidos usando Fe_2Co com ferroceno a 600 °C tiveram uma maior intensidade de banda G em comparação com Fe_2Co , isto é, uma melhora na qualidade cristalina. No entanto, a intensidade da banda D de

ambos os catalisadores foi maior que a intensidade da banda G para CNTs obtidos a 500 °C (I_D/I_G em torno de 1,37 para ambos os catalisadores), mostrando uma maior densidade de defeitos. Para os espectros de CNT crescidos a 700 °C, a relação I_D/I_G apresentou valores semelhantes para ambos os catalisadores empregados (aproximadamente 0,95). No entanto, as micrografias mostraram uma maior densidade de CNTs para o Fe₂Co com ferroceno.

4.2.2.4 Ti6Al4V

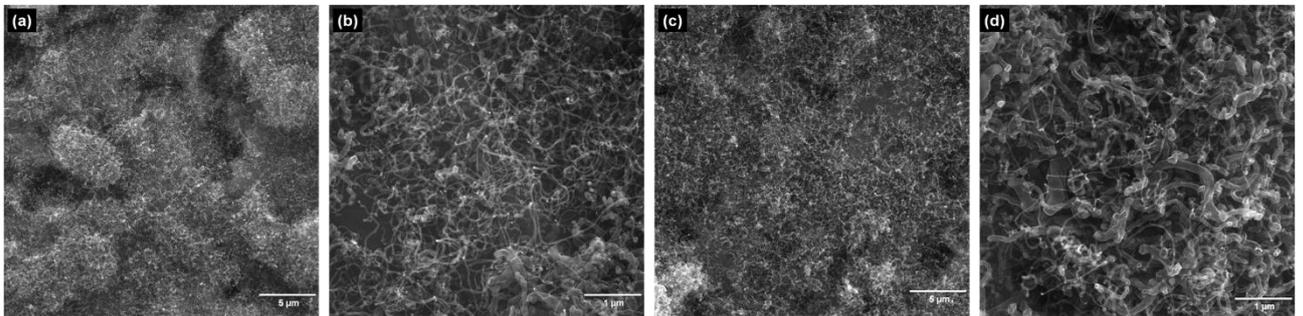
As micrografias nas Figura 4.22, Figura 4.23 e Figura 4.24 para os CNTs crescidos em Ti6Al4V mostram nanotubos orientados aleatoriamente. A variabilidade na atividade dos catalisadores foi semelhante. Considerando o aumento da temperatura de crescimento, ambos os catalisadores apresentaram um aumento na atividade, proporcionando um aumento na taxa de crescimento. No entanto, para Fe₂Co com ferroceno, observamos uma maior densidade de CNTs no substrato, o que pode estar relacionado a uma melhor interação entre as partículas metálicas e a superfície da liga. Ambas as partículas de metal apresentaram baixa atividade catalítica quando depositadas em Ti6Al4V para a faixa de temperatura analisada, visto que foram obtidos CNTs de comprimento curto mesmo para temperaturas mais altas.

Figura 4.22 - Micrografias dos CNTs crescidos em Ti6Al4V a 500 °C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



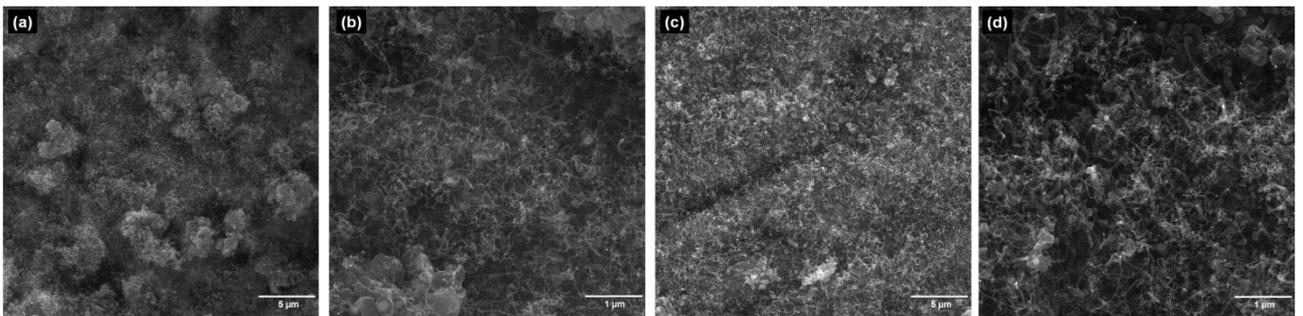
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.23 - Micrografias dos CNTs crescidos em Ti6Al4V a 600 °C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.24 - Micrografias dos CNTs crescidos em Ti6Al4V a 700 °C utilizando (a)(b) Fe₂Co e (c)(d) Fe₂Co com ferroceno como catalisadores.



Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 4.25, CNTs crescidos a 600 °C usando Fe₂Co com ferroceno apresentaram um aumento na intensidade da banda G, isto é, uma melhor qualidade cristalina do que aqueles obtidos com Fe₂Co. No entanto, ambas as condições levaram ao crescimento de CNTs de baixa qualidade cristalina com alta desordem estrutural, uma vez que a banda D tem maior intensidade que a banda G em ambos os casos.

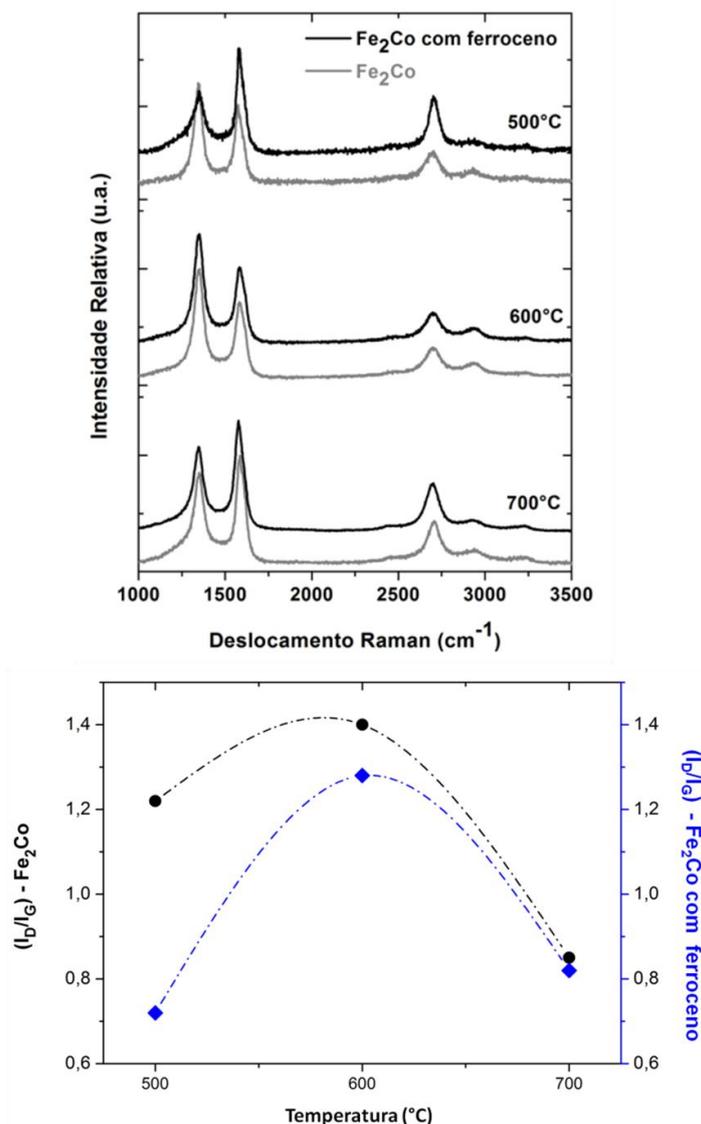
CNTs crescidos a 500 °C usando Fe₂Co com ferroceno como catalisador apresentaram maior intensidade das bandas G e 2D. Uma melhor qualidade cristalina está diretamente relacionada à interação entre o catalisador e o substrato. Fe₂Co com ferroceno tem uma melhor adesão na superfície da liga Ti6Al4V. A diferença de intensidade da banda G a 600 °C e 700 °C quando

aplicado o catalisador Fe_2Co com ferroceno pode ser considerada como uma consequência do método de deposição de catalisador.

A liga Ti6Al4V torna-se mais reativa em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (BAUER, 2007). Como o ferro é um estabilizador β metaestável para esta liga, a fase β pode ser formada pela difusão de ferro na estrutura (PERVAIZ et al., 2014). Logo, o limite de difusão do ferro nesta fase pode ter sido atingido nas condições de crescimento aplicadas, o que pode ter resultado em partículas de ferro livres na superfície do substrato.

Os espectros de Raman mostram que a qualidade dos nanotubos obtida usando ambos os catalisadores foi baixa, uma vez que os valores de I_D/I_G estão muito próximos. Houve apenas um ligeiro aumento na intensidade da banda D para o catalisador Fe_2Co .

Figura 4.25 - (a) Espectro Raman ($\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$) dos CNTs crescidos em Ti6Al4V utilizando Fe_2Co e Fe_2Co com ferroceno a 500 °C, 600 °C e 700 °C. (b) Variação da razão I_D/I_G relativa às temperaturas de crescimento dos CNTs em Ti6Al4V.



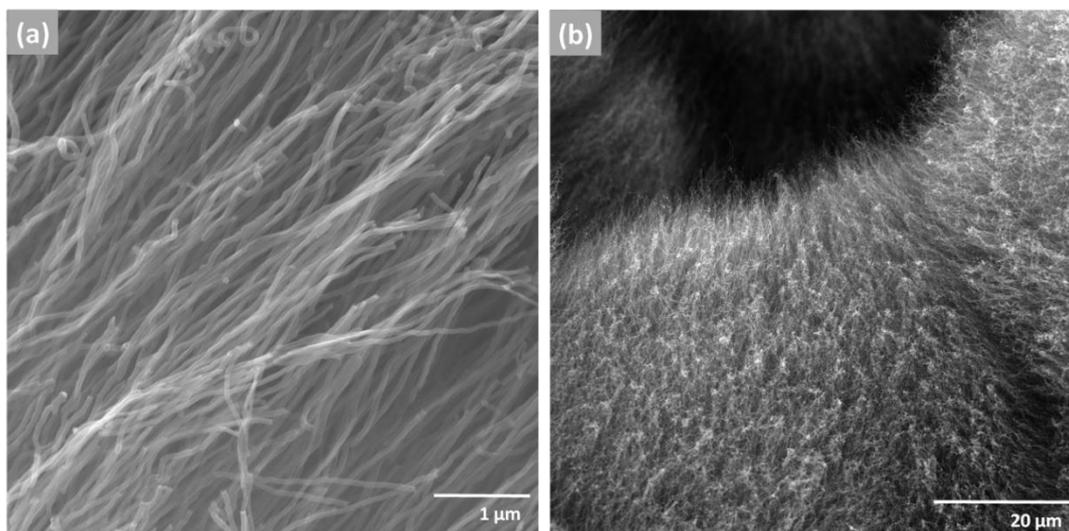
Fonte: Produção do Autor.

4.2.3 Síntese de CNTs em grafite por MWCVD

As micrografias dos nanotubos crescidos por MWCVD são mostradas na Figura 4.26. Nesta síntese, foi aplicado o catalisador de Fe_2Co . Pode-se observar que os nanotubos como crescidos apresentam paredes livres de defeitos e diâmetros homogêneos. Nota-se também a alta densidade de

nanotubos crescidos no substrato de grafite, o que pode ser atribuído ao fato de que o catalisador é absorvido pelo grafite, devido à sua relativa alta porosidade superficial.

Figura 4.26 - (a) e (b) Micrografias de CNTs obtidos por MWCVD.



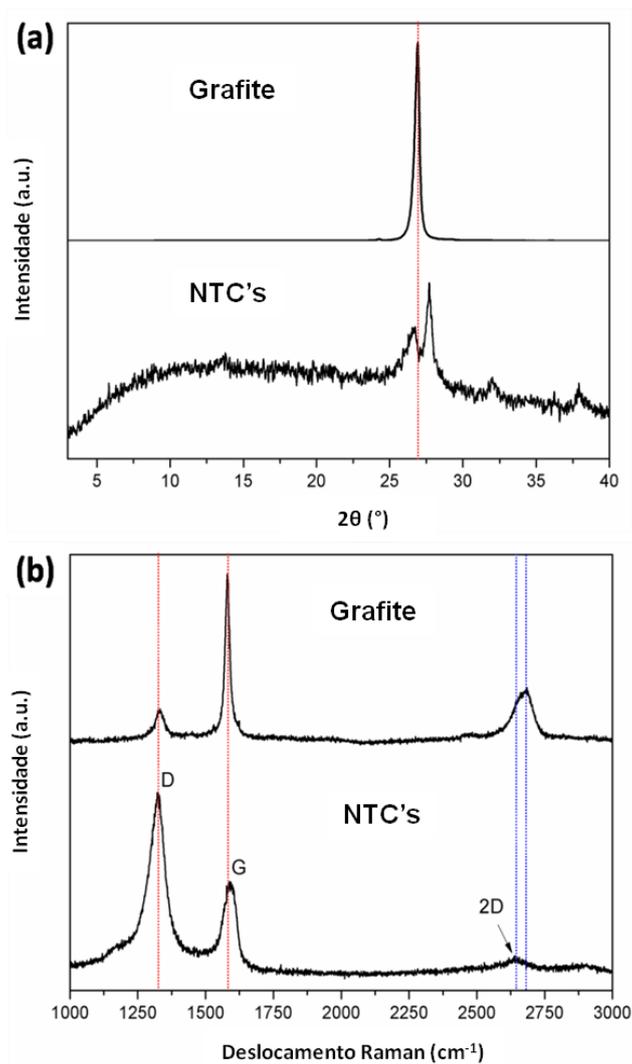
Fonte: Produção do Autor.

Análises de Difractometria de Raios-X e Espectroscopia Raman foram realizadas para estabelecimento de uma base de características estruturais dos nanotubos de carbono obtidos por MWCVD. Os espectros de ambas as análises são mostrados na Figura 4.27.

No difratograma de Raios-X, pode-se observar a presença dos picos característicos de material grafitico em $2\theta = 26,6^\circ$ e $27,7^\circ$, estabelecidos como difração no plano basal (002) da estrutura hexagonal do grafite (TORRES; PINILLA; SUELVES, 2017). Todavia, possivelmente o pico em $26,6^\circ$ corresponde ao substrato de grafite. O aquecimento do grafite durante o processo de síntese dos nanotubos pode ter acarretado uma expansão das camadas de grafite, aumentando assim a distância interplanar do plano (002). Já o pico em $27,7^\circ$ está relacionado ao plano (002) dos nanotubos de carbono. Alguns trabalhos sobre CNTs mostram o pico de difração do plano (002) dos nanotubos próximo de $2\theta = 26^\circ$ (CAO et al., 2001; GÓMEZ et al., 2017). O valor mais alto encontrado nesta análise pode ser atribuído à menor distância interplanar entre as paredes dos CNTs.

Analisando-se os espectros Raman, pode-se observar que há uma alta intensidade da banda D de defeitos, assim como baixas intensidades relativas das bandas G e 2D. Todavia, isso não pode ser interpretado como somente baixa qualidade cristalina, visto que o grafite, quando submetido ao processo de MWCVD, terá sua taxa de defeitos aumentada devido à alta reatividade com o hidrogênio atômico. Tal fator terá influência direta na intensidade da banda 2D, a qual será reduzida devido aos defeitos estruturais dos CNTs.

Figura 4.27 - (a) Difratoograma e (b) Espectro Raman (Laser $\lambda=514$ nm) do grafite e dos CNTs como crescidos.

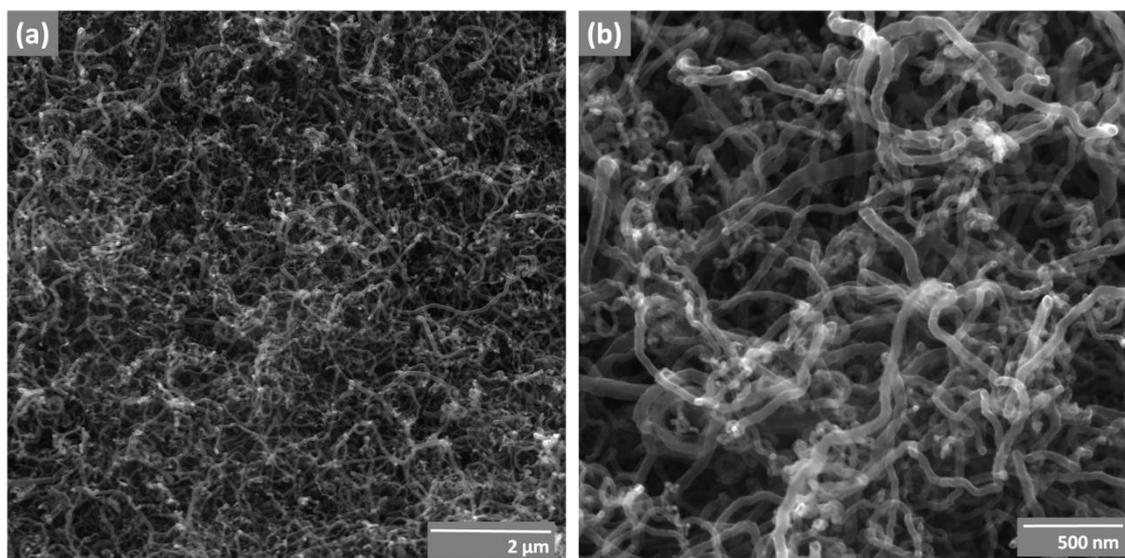


Fonte: Produção do Autor.

4.2.4 Síntese de CNTs em grafite por CVD térmico

O desenvolvimento de um método de crescimento de CNTs em grafite por CVD térmico tem grande importância para este trabalho, devido ao baixo custo do método e possibilidade de obtenção do material com grandes áreas superficiais. Nesta etapa foi utilizado o catalisador Fe_2Co . As micrografias dos CNTs obtidos em substrato de grafite são mostradas na Figura 4.28. Os nanotubos formaram-se de maneira desalinhada e com alta densidade sobre o substrato.

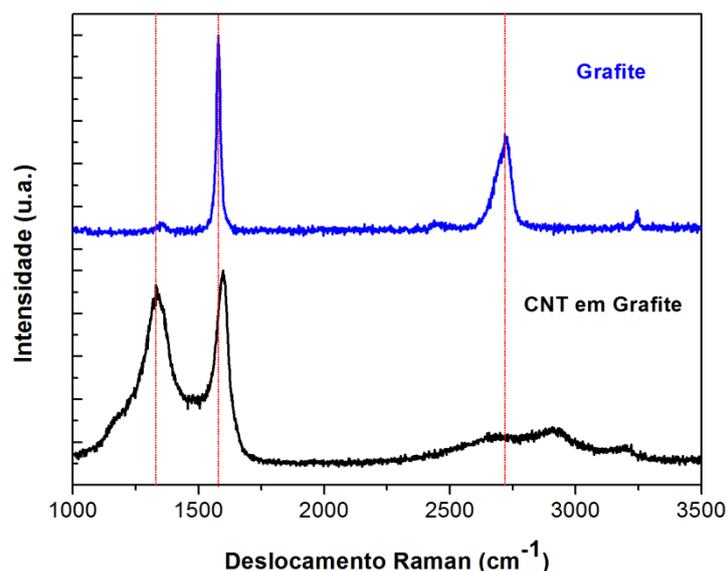
Figura 4.28 - Micrografias dos CNTs em grafite obtidos por CVD Térmico.



Fonte: Produção do Autor.

A partir da análise dos espectros Raman mostrados na Figura 4.29, é possível notar que os CNTs crescidos em grafite por CVD Térmico apresentam uma alta intensidade da banda D, isto é, uma alta densidade de defeitos na estrutura gráfica. Todavia, a banda 2D tem intensidade insignificante. Isto se deve ao fato de que o catalisador é depositado através do processo de “dip coating”, possibilitando que haja depósito de material carbonoso entre as folhas de grafite ou até mesmo o empacotamento delas. Neste caso, as bandas de dupla ressonância terão baixa intensidade.

Figura 4.29 - Espectros Raman (Laser $\lambda=514$ nm) do Grafite e dos CNTs em grafite (CVD Térmico).



Fonte: Produção do Autor.

4.3 Funcionalização de CNTs

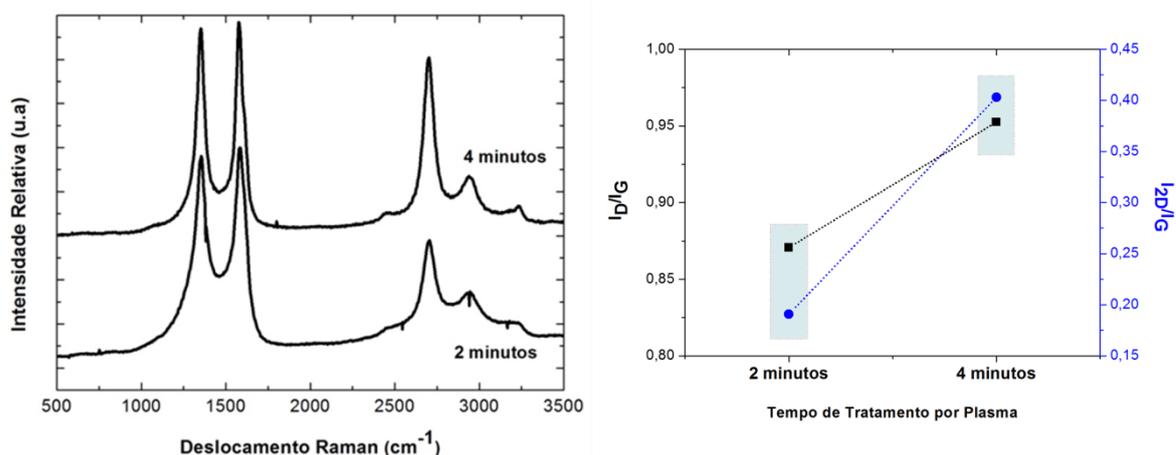
4.3.1 Funcionalização por PECVD

A eficácia do processo de funcionalização pode ser inferida através da quantidade de defeitos e de carbono na fase amorfa na superfície dos nanotubos. Como discutido na fundamentação teórica, as regiões em que se localizam os defeitos são aquelas em que há a maior probabilidade de ocorrência da funcionalização. Além disso, as ligações sp e sp^2 na fase amorfa, isto é, que não constituem a estrutura dos nanotubos propriamente dita, são mais suscetíveis à formação de CO e CO_2 sendo, portanto, consumidas durante este processo.

Assim, na Figura 4.30 é possível observar no espectro Raman que o tratamento por plasma de oxigênio durante 4 minutos apresentou maior eficácia da funcionalização, como pode ser visto na intensidade relativa da banda D. Além disso, pode-se observar que houve redução da razão I_{2D}/I_G com o aumento do tempo de tratamento, logo, ocorreu uma diminuição dos processos

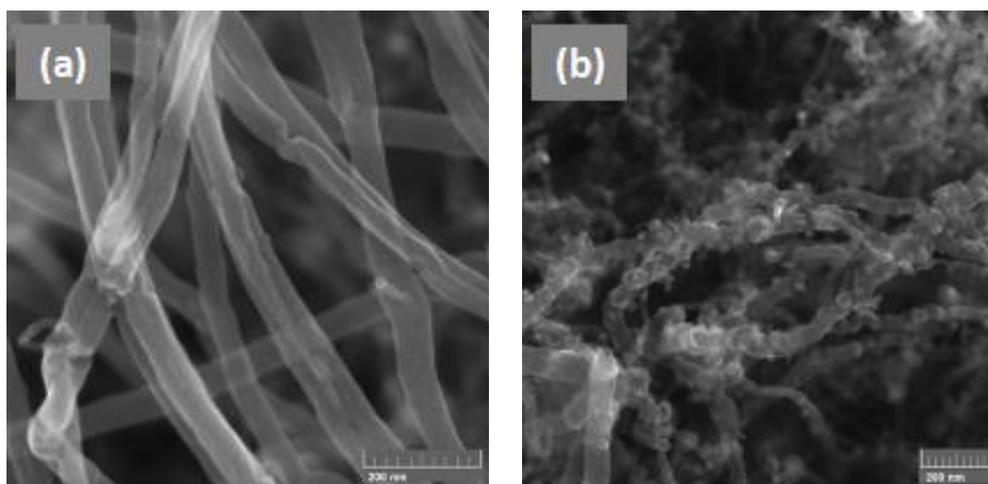
de dupla ressonância, confirmando a maior eficácia do plasma de oxigênio quando empregado durante 4 minutos.

Figura 4.30 - Espectro Raman (Laser $\lambda=514$ nm) das amostras oxidadas por plasma de oxigênio durante 2 minutos e 4 minutos, e gráfico comparativo das razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G .



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.31 – Micrografias das amostras oxidadas por plasma de oxigênio (PECVD) durante (a) 2 minutos e (b) 4 minutos.



Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 4.31 podem ser vistas as estruturas dos nanotubos após o processo de funcionalização. Para o tratamento de 2 minutos não foi observada

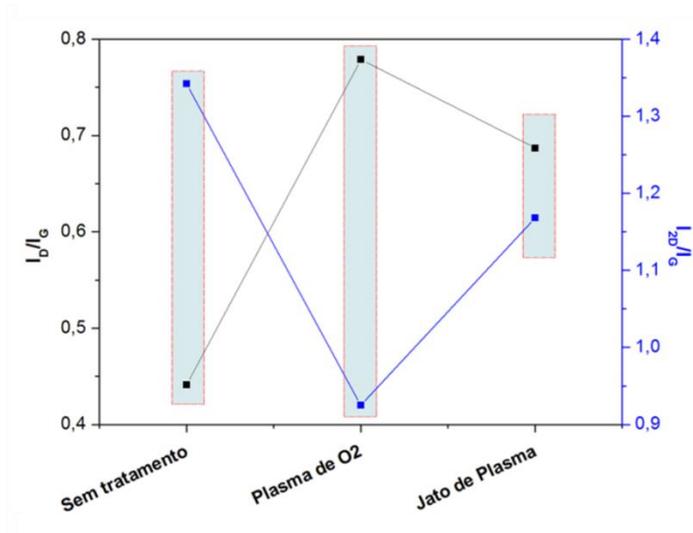
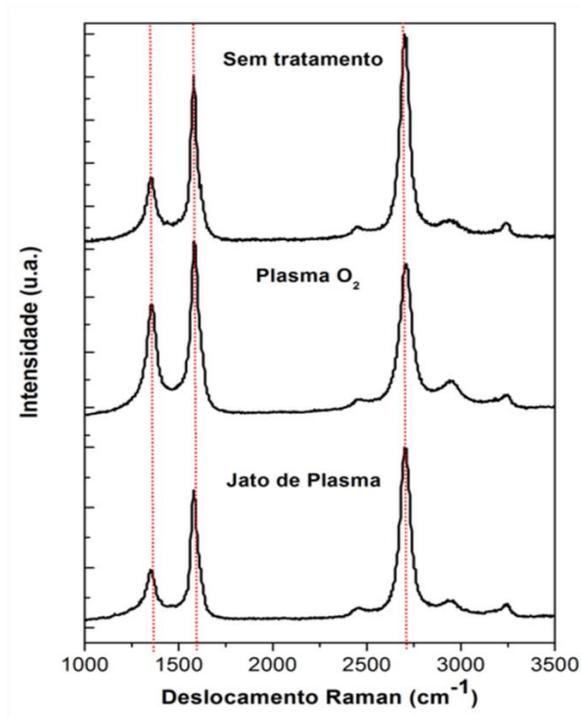
esfoliação dos nanotubos, sendo que eles continham apenas alguns defeitos nas paredes, provavelmente ocasionados no processo de síntese. Para o tratamento durante 4 minutos é possível observar a degradação das paredes dos nanotubos e o início do processo de esfoliação.

4.3.2 Funcionalização por jato de plasma e PECVD

A

Figura **4.32** mostra os espectros Raman das amostras oxidadas por jato de plasma durante 90 segundos, por plasma de oxigênio (PECVD) durante 120 segundos, e da amostra sem tratamento. A limitação do tempo do jato de plasma foi feita devido ao consumo de material com tempos extensos de tratamento.

Figura 4.32 - Espectros Raman (Laser $\lambda=514$ nm) das amostras sem tratamento, oxidadas por PECVD (Plasma de O₂) e por Jato de Plasma.



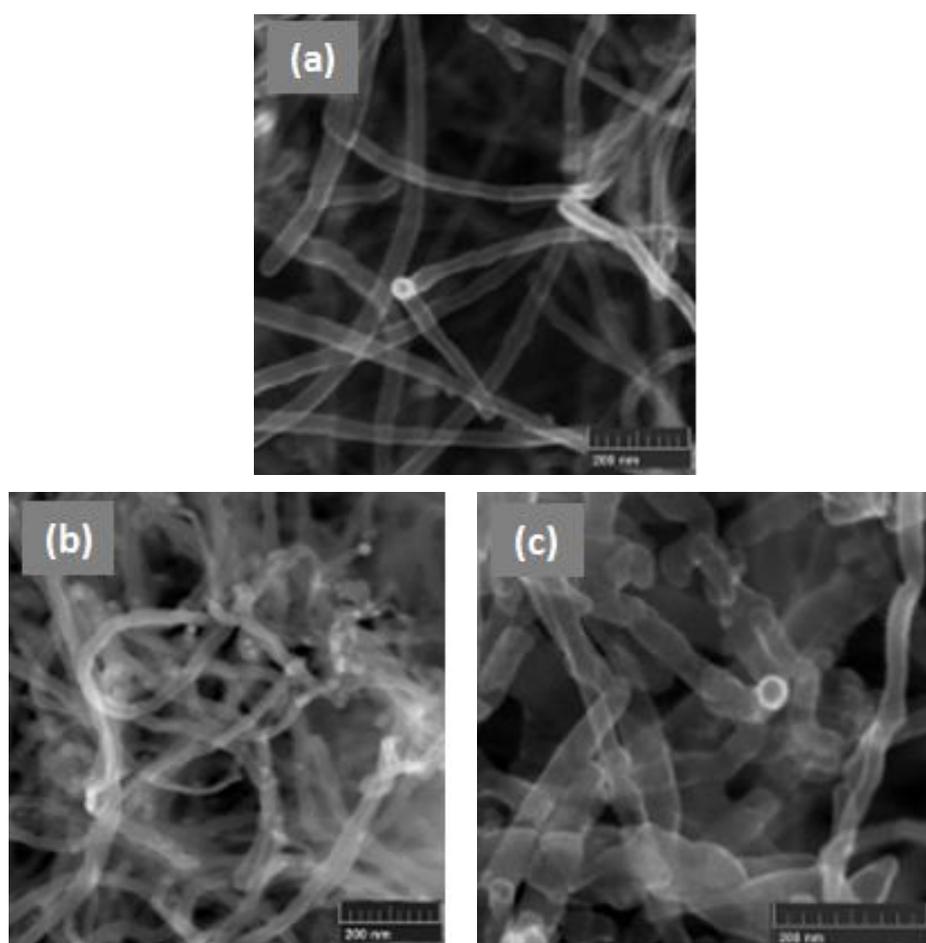
Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se os espectros Raman e as razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G apresentadas na

Figura 4.32, pode-se afirmar que houve um aumento da densidade de defeitos nos nanotubos quando oxidados por ambos os métodos, sendo que o jato de plasma proporcionou uma menor razão I_D/I_G . O aumento da intensidade da banda D é um indício da eficiência do processo de funcionalização, visto que o mesmo tende a aumentar os defeitos na estrutura cristalina dos CNTs. Em relação à qualidade cristalina dos materiais analisados, houve uma queda acentuada na intensidade da banda 2D quando os CNTs foram funcionalizados, o que está relacionado com a criação de defeitos na estrutura. A queda de intensidade da banda 2D afirma a eficácia do PECVD na oxidação dos nanotubos, visto que a geração de defeitos diminui os processos de dupla ressonância. Entre os tratamentos aplicados, o jato de plasma apresentou uma maior razão I_{2D}/I_G . Logo, é possível afirmar que o PECVD se mostrou mais eficiente para a funcionalização dos nanotubos de carbono.

Na Figura 4.33 estão apresentadas as micrografias para a amostra sem tratamento, tratada por PE-CVD e por Jato de Plasma.

Figura 4.33 – Micrografias das amostras (a) Sem tratamento, (b) Tratada por PE- CVD por 120 segundos e (c) Tratada por Jato de Plasma durante 90 segundos.



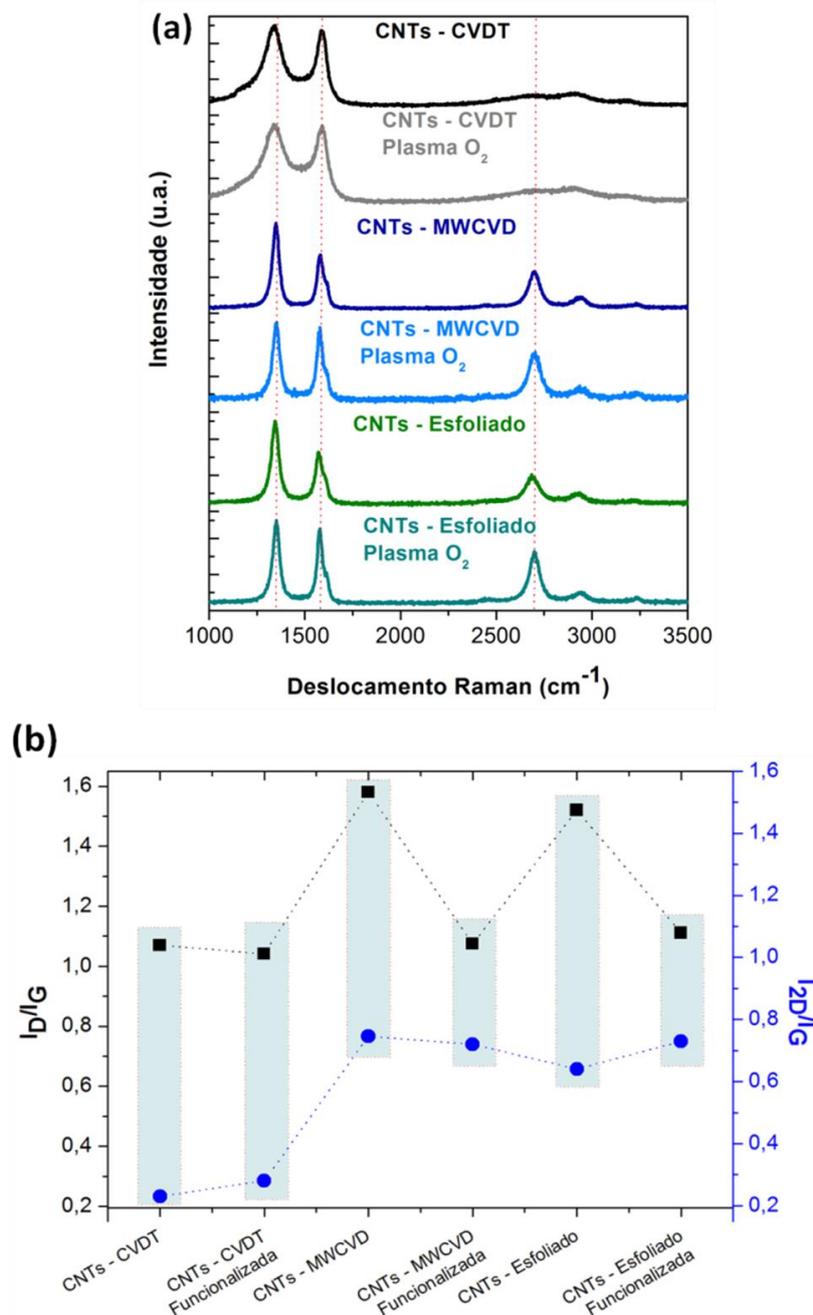
Fonte: Produção do Autor.

Nas micrografias mostradas na Figura 4.33 pode-se notar que não houve esfoliação dos nanotubos. Contudo, o aumento da densidade de defeitos na estrutura, através dos tratamentos de funcionalização, poderia funcionar como nucleador da esfoliação dos CNTs.

4.3.3 Funcionalização por plasma de oxigênio (reator MWCVD)

A Figura 4.34 mostra os espectros Raman das amostras oxidadas no MWCVD, por plasma de oxigênio durante 30 segundos, e das amostras como crescidas. A eficiência do plasma de oxigênio por MWCVD foi comparada para três amostras distintas nesta etapa do trabalho: CNTs obtidos por CVD térmico, CNTs obtidos por MWCVD e CNTs esfoliados por 2 minutos em MWCVD.

Figura 4.34 – (a) Espectros Raman para amostras funcionalizadas por Plasma de O₂ - MWCVD. (b) Razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G.



Fonte: Produção do Autor.

A partir da análise dos espectros Raman, é possível notar que não houve diferenças significativas nas razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G para as amostras de CNTs obtidas por CVD térmico. Observa-se que elas apresentam alta densidade de defeitos (banda D) e banda 2D de baixa intensidade, isto é, material de baixa cristalinidade. Tal fato pode estar correlacionado à deposição de carbono amorfo quando utilizado este método de síntese. Além disso, a deposição de

catalisador por “dip coating” favorece o surgimento de carbono amorfo entre as camadas do grafite, o que pode ter influência direta no espectro resultante.

Em relação aos CNTs obtidos por MWCVD, pode-se observar que a razão I_D/I_G sofreu uma redução após a funcionalização, não havendo modificações na razão I_{2D}/I_G . Logo, a qualidade cristalina manteve-se e houve redução da quantidade de defeitos.

No caso dos CNTs esfoliados tratados por plasma de oxigênio, houve uma redução da razão I_D/I_G devido ao aumento da banda G. Além disso, um aumento da banda 2D foi observado, sugerindo uma melhora na qualidade cristalina do material.

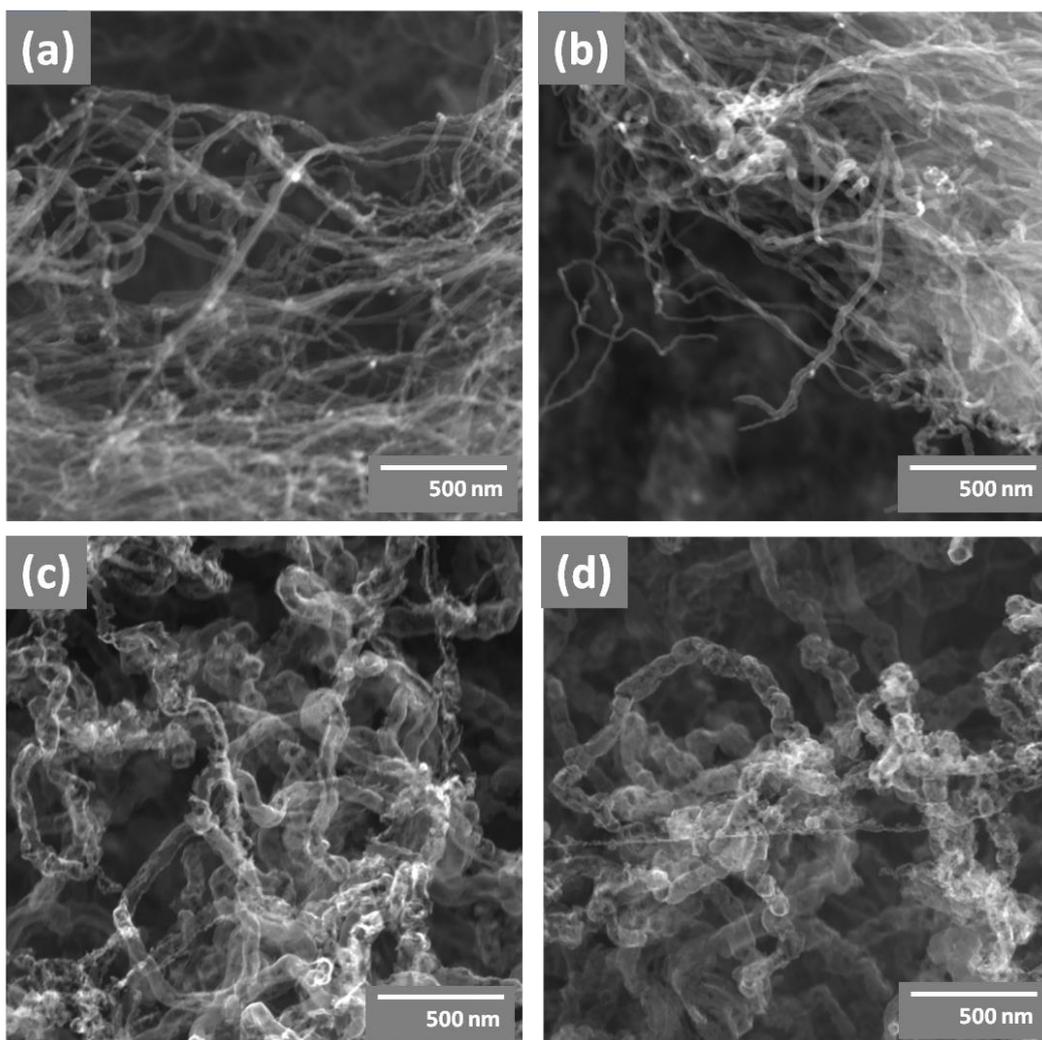
Entre os materiais analisados nesta etapa, os que sofreram modificações significativas após a funcionalização foram aqueles obtidos através do método MWCVD. Isto pode estar correlacionado ao fato de que este processo possibilita a reação do hidrogênio atômico com as ligações C=C. Neste caso, haverá uma maior densidade de defeitos nos materiais obtidos por este método. Todavia, quando tratados por plasma de oxigênio, os grupos funcionais tenderam a formar ligações covalentes nos sítios ativos criados pela alta reatividade do carbono com o hidrogênio, reduzindo assim a quantidade de defeitos.

4.4 Esfoliação/unzipping dos CNTs

4.4.1 Plasma de hidrogênio em MWCVD

A Figura 4.35 abaixo mostra as micrografias dos nanotubos de carbonos após esfoliados por plasma de hidrogênio, sob diferentes condições de pressão e tempo.

Figura 4.35 - Micrografias dos nanotubos de carbono após: a) 10 minutos, b) 15 minutos e c) 20 minutos de tratamento a uma pressão de 10 torr; d) 5 minutos de tratamento a uma pressão de 15 Torr.



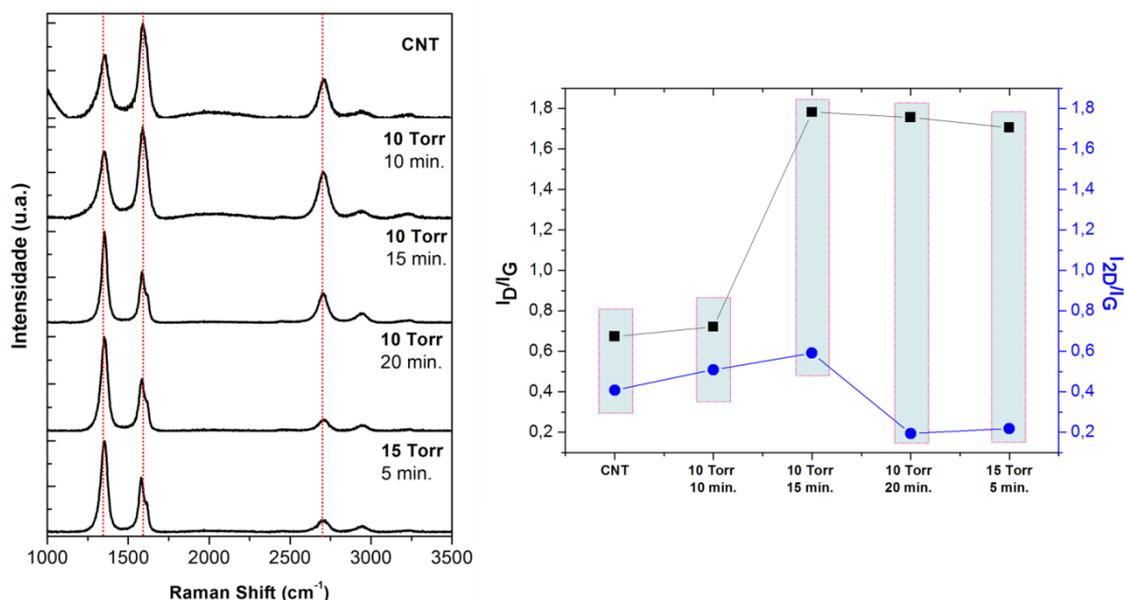
Fonte: Produção do Autor.

Os nanotubos de carbono são constituídos basicamente de hibridizações do tipo sp^2 do carbono, a qual apresenta ligações suscetíveis ao ataque pelo hidrogênio atômico. Nesse sentido, foi estudada uma forma de esfoliar os nanotubos em folhas de grafeno de maneira controlada, evitando que este fosse totalmente consumido durante o processo. Os CNTs utilizados nesse estudo apresentam baixa concentração de partículas metálicas em seu interior, isto é, menor densidade de defeitos. As regiões onde esses aglomerados de partículas catalisadoras se localizam são consideradas de maior potencial para aumento da densidade de defeitos. Assim, os nanotubos em questão poderiam resistir por mais tempo às severas condições produzidas pela atmosfera de hidrogênio ionizado, dificultando a esfoliação. Isto pode ser observado pela análise da Figura 4.35, na qual os CNTs praticamente não sofreram alterações

morfológicas após 10 minutos de exposição ao plasma. Isto é comprovado pela espectroscopia Raman, com laser de 514 nm, apresentado na Figura 4.36, em que poucas alterações são notadas ao comparar-se o espectro desta amostra com o espectro dos nanotubos como crescidos. Na amostra com 15 minutos de tratamento, também não é possível observar modificações morfológicas ao analisar micrografias; contudo, estas ficam evidentes ao analisarmos o espectro Raman. Comparando-se os espectros dos nanotubos de 10 e 15 minutos de tratamento notamos um aumento da razão I_D/I_G de 0,73 para 1,79, o que indica aumento na quantidade de defeitos presentes nos nanotubos. Ocorre ainda, uma redução da intensidade da banda 2D, o que implica em uma redução na qualidade cristalina do material. Na Figura 4.35 (c) pode-se observar o resultado de 20 minutos de exposição dos nanotubos ao plasma de hidrogênio. O aumento do diâmetro dos nanotubos, assim como o surgimento de erosões nas paredes, são consequência da exposição dos nanotubos ao plasma de H_2 . A esfoliação ocorre uma vez que as paredes dos CNTs se encontram parcialmente erodidas e em alguns nanotubos a corrosão ocorre quase que totalmente. As modificações também podem ser notadas através da análise do espectro Raman, onde a razão I_D/I_G praticamente não mudou em relação à amostra com 15 minutos de tratamento, mas a banda 2D diminuiu de intensidade. O aumento da pressão de trabalho para 15 Torr acentua os efeitos de esfoliação são acentuados. Para a amostra tratada por 5 minutos a uma pressão de 15 Torr é possível observar que o processo de corrosão ocorre de maneira muito semelhante ao que foi observado na amostra tratada por 20 minutos a 10 Torr, havendo apenas redução da intensidade da banda 2D, indicando que está é uma condição mais agressiva. Os experimentos com duração superior a 5 minutos em uma pressão de trabalho de 15 Torr resultaram na destruição completa dos nanotubos.

Em relação à razão I_{2D}/I_G , houve uma redução, corroborando o aumento da densidade de defeitos na estrutura e a menor qualidade cristalina da estrutura gráfica.

Figura 4.36 - Espectros Raman coletados (Laser $\lambda=514$ nm), dos nanotubos tratados em plasma de H_2 .

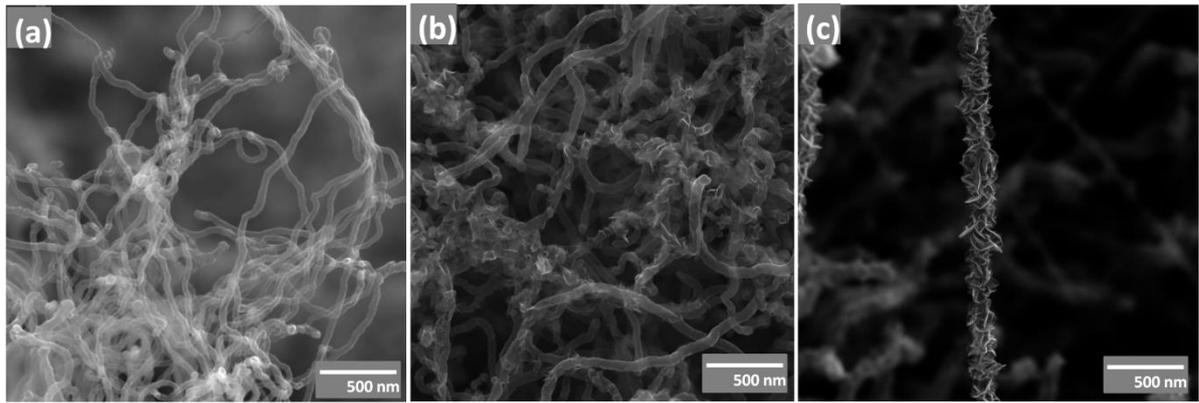


Fonte: Produção do Autor.

4.4.2 Esfoliação e “unzipping” por MWCVD

O processo de obtenção dos nanotubos de carbono e dos nanotubos “unzipped” foi realizado apenas com mudanças nas pressões de trabalho do reator MWCVD e no fluxo de hidrogênio, como descrito anteriormente. Logo, para um estudo mais completo em relação ao processo de completa esfoliação destes materiais, isto é, do processo de “unzipping”, foram realizados crescimentos em tempos intermediários para análise da morfologia em cada etapa do crescimento. Visto que o tempo total de obtenção dos nanotubos de carbono “unzipped” era de 5 minutos, amostras com 1 minuto e 2,5 minutos foram crescidas para posterior análise. A Figura 4.37 mostra as micrografias destas amostras.

Figura 4.37 - Micrografias do processo de obtenção de CNTs “unzipped” por MWCVD. (a) 1 minuto, (b) 2,5 minutos e (c) 5 minutos de crescimento.



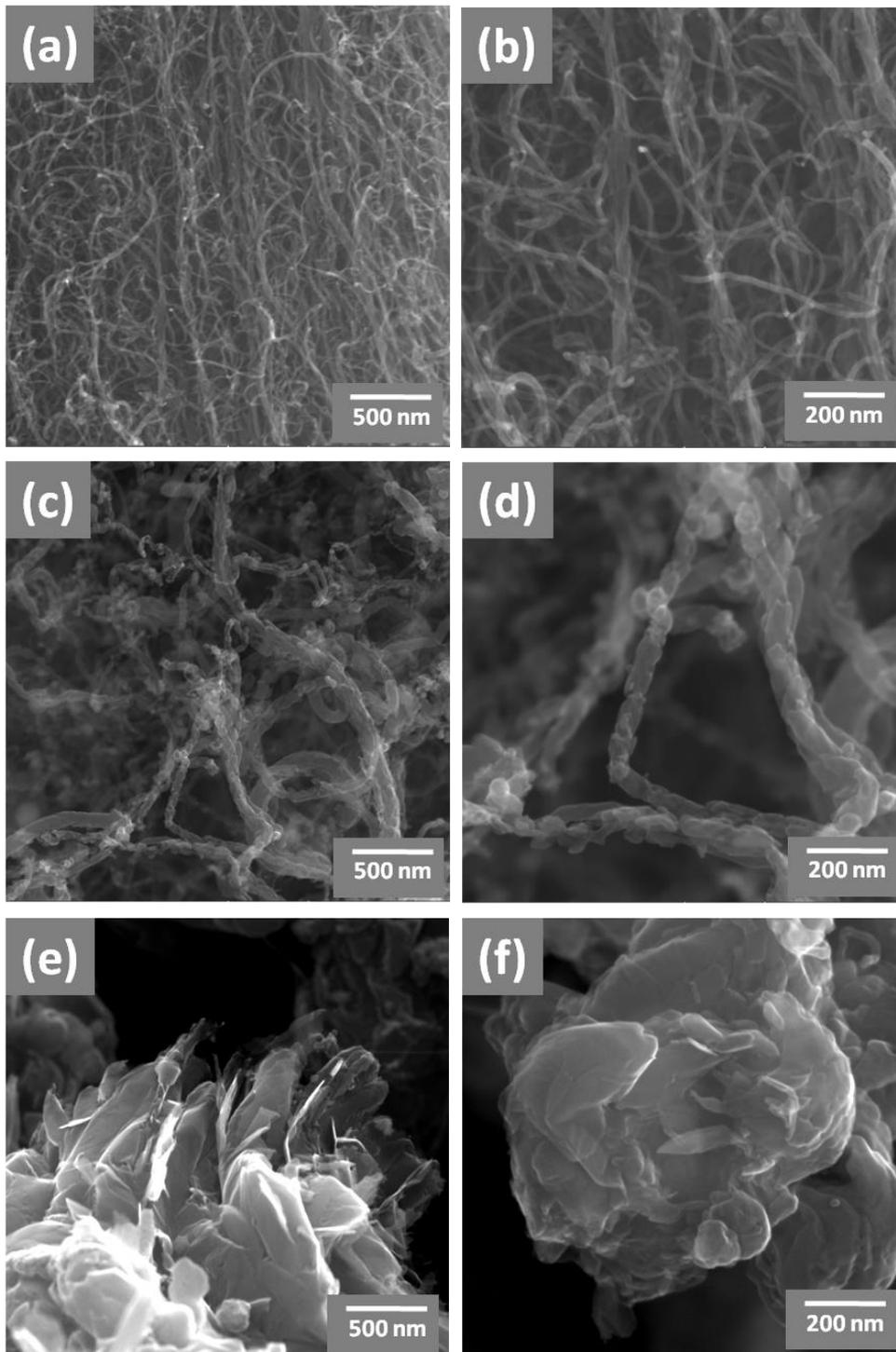
Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se as micrografias mostradas na Figura 4.37, é possível notar que para o tempo de crescimento de 1 minuto há presença de nanotubos de carbono na superfície da amostra, isto é, a síntese do grafeno provavelmente não está ocorrendo diretamente, mas sim através da completa esfoliação dos CNTs. Após 2,5 minutos de crescimento há ainda poucos nanotubos na superfície da amostra, visto que grande parte já está esfoliado. Ao final do processo de crescimento grande parte dos CNTs já sofreu o processo de “unzipping”.

O processo de “unzipping” simultâneo ao crescimento dos nanotubos pode ser atribuído ao fato de que nestes experimentos o fluxo de hidrogênio foi aumentado. No crescimento de CNTs são utilizados 82,6% de hidrogênio em relação ao fluxo de metano, e neste caso foi aplicado 87,7% de hidrogênio. Além disso, a pressão de trabalho também foi aumentada no caso da obtenção dos nanotubos completamente esfoliados, de 35 Torr (condição de crescimentos de nanotubos verticalmente alinhados) para 40 Torr. A combinação de ambas as modificações no procedimento levou a uma maior concentração de gás hidrogênio dentro da câmara, fazendo com que a esfoliação ocorresse durante o processo de síntese. Logo, o processo de esfoliação dos nanotubos ocorre através da colisão de íons de hidrogênio contidos no plasma.

Na Figura 4.38 são mostradas as micrografias dos nanotubos de carbono como crescidos, dos CNTs esfoliados e os CNTs “unzipped”.

Figura 4.38 - Micrografias de (a)(b) CNTs crescidos por MWCVD, (c)(d) CNTs esfoliados e (e)(f) CNTs “unzipped”.



Fonte: Produção do Autor.

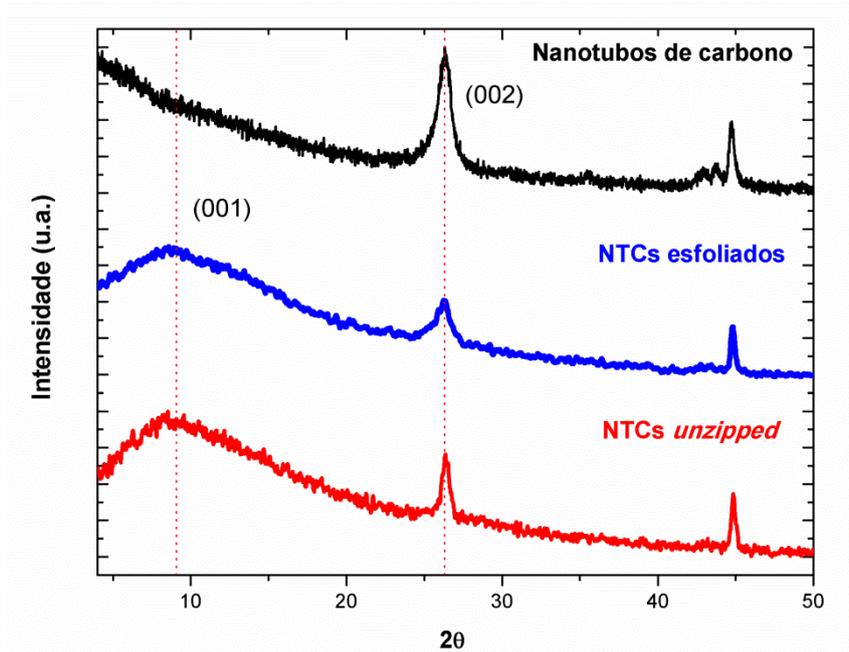
É possível notar que há grandes mudanças morfológicas entre eles. Os nanotubos como crescidos são alinhados, apresentam diâmetros uniformes e

paredes lisas. Contudo, os nanotubos obtidos com uma maior pressão de trabalho, isto é, que crescem e são esfoliados simultaneamente, apresentam um aumento de diâmetro. Apesar do alinhamento dos CNTs ser mantido em grande parte da amostra, ocorre o surgimento de folhas de grafeno em torno das paredes dos nanotubos.

Todavia, a estrutura obtida com aumento da pressão e do fluxo de hidrogênio mostrada na Figura 4.38 (e) tem uma morfologia diferenciada. A morfologia tubular dá lugar a uma estrutura desordenada, formada basicamente por folhas de grafeno geradas a partir da completa esfoliação dos nanotubos.

Na Figura 4.39 são mostrados os difratogramas de Raios-X obtidos para os diferentes materiais. Os nanotubos de carbono como crescidos apresentam apenas dois picos mais eminentes: um em aproximadamente 26° , referente à difração no plano (002) do grafite e outro em 45° , relacionado a difração do plano (110) do carbono. Nota-se que após o processo de esfoliação houve o surgimento de uma banda próximo a 8° , a qual pode ser atribuída ao surgimento de folhas de grafeno abertas, visto que o pico referente à difração no plano (001), relacionado ao grafeno, surge próximo de 10° para amostras de grafeno puro. Além disso, houve um aumento na intensidade da banda do grafeno quando os nanotubos foram completamente esfoliados (CNTs “unzipped”), corroborando a hipótese de que esta banda seja relacionada ao grafeno produzido pelo processo de esfoliação.

Figura 4.39 - Difratomogramas dos CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”.



Fonte: Produção do Autor.

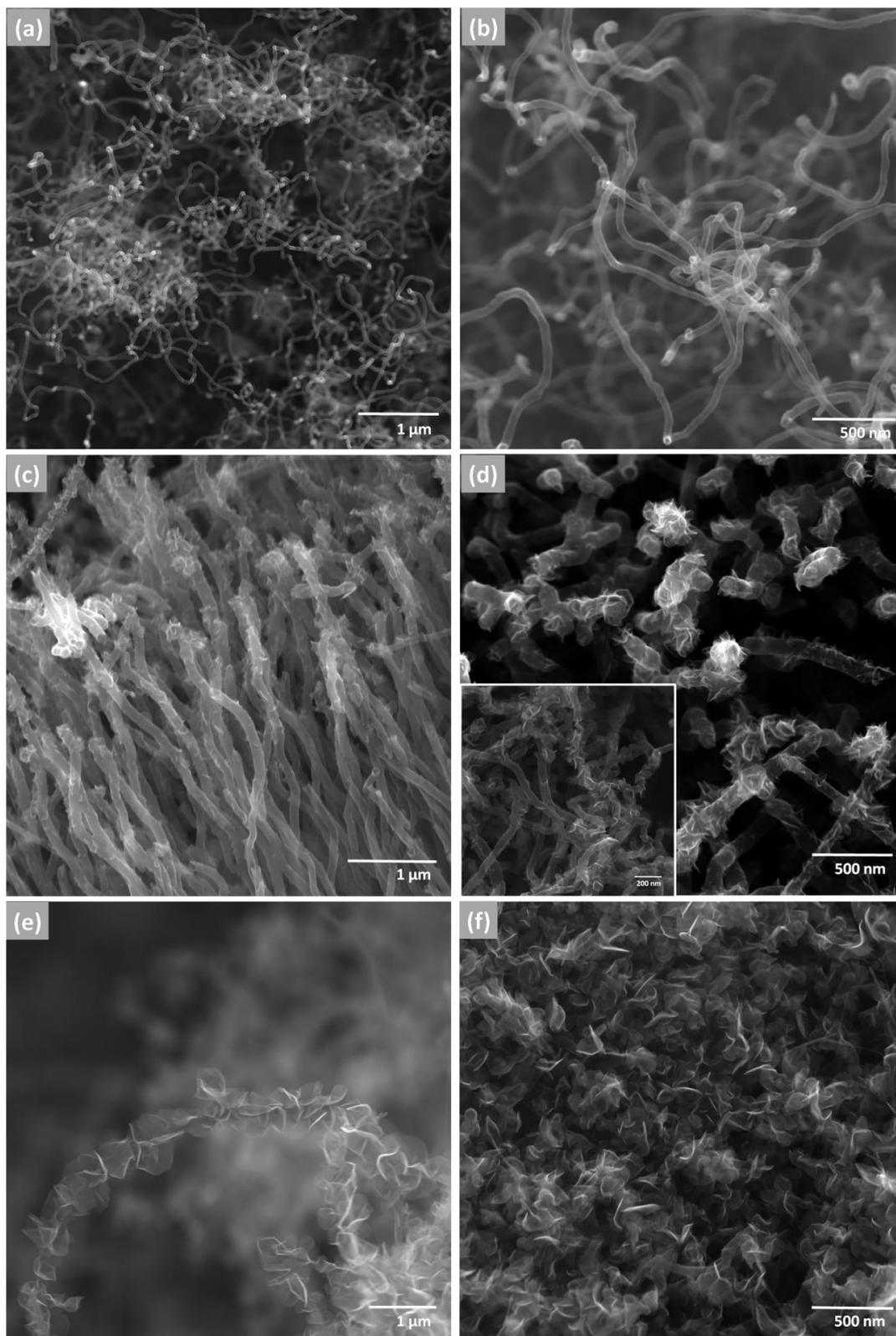
Nos itens a seguir são mostrados os resultados de análises eletroquímicas de cada um dos materiais analisados nesta etapa do trabalho (CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”). Foram analisadas duas faixas de potencial – de 0,0 a 0,8 V e de 0,0 a 1,0 V - para analisar a contribuição de pseudocapacitância de possíveis reações redox próximo ao potencial de evolução do hidrogênio.

Além disso, abaixo são mostrados os resultados das medidas de cronopotenciometria para cada um dos materiais obtidos nesta etapa do trabalho. A partir desta análise foi possível obter as curvas de carga e descarga para o dispositivo de dois eletrodos, os valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência. Foram analisadas três correntes diferentes para que fosse possível comparar o comportamento do material em diferentes condições de trabalho. Além disso, assim como na análise por voltametria cíclica, foram utilizadas duas janelas de potencial, uma de 0,0 a 0,8 V e outra de 0,0 a 1,0 V, para avaliar a contribuição da pseudocapacitância do dispositivo funcionando como um capacitor. Isto é, foi feita a caracterização do dispositivo para que fosse possível caracterizá-lo como supercapacitor.

4.4.3 Esfoliação de CNTs em grafite

Para estabelecimento das mudanças morfológicas causadas pelo processo de “unzipping” dos CNTs, foi realizada uma comparação entre os CNTs como crescidos e após a esfoliação. As micrografias dos CNTs esfoliados por 30 segundos, 1 minuto e 2 minutos são mostradas na Figura 4.40. Analisando-se a morfologia após o “unzipping” de 30 segundos, é possível afirmar que não ocorreram mudanças significativas no material. Não houve aumento do diâmetro dos nanotubos, fenômeno característico de um processo de esfoliação mais evidente. Logo, curtos períodos de esfoliação não permitem que seja alcançada reatividade suficiente entre os íons presentes no plasma e a superfície dos nanotubos de carbono. Com aumento do tempo de esfoliação para 1 minuto, pode-se notar a presença de pontas sobressalentes nas paredes dos CNTs. Isto é, este tempo foi suficiente para aumentar a reatividade do plasma com as ligações sp². Na Figura 4.40 (c) e (d) é possível notar que o fenômeno ocorreu apenas nas partes superiores dos CNTs. A completa esfoliação dos nanotubos foi alcançada após 2 minutos de “unzipping”, como mostrado na Figura 4.40 (e) e (f). É possível notar que a esfoliação ocorreu ao longo de todo o comprimento dos nanotubos, não somente na região superior, como ocorrido após 1 minuto de esfoliação. Um aumento do diâmetro com o aumento do tempo de esfoliação também foi observado. Logo, o processo apresentado é contínuo e pode ser controlado através do tempo, fixando-se uma condição de temperatura e pressão.

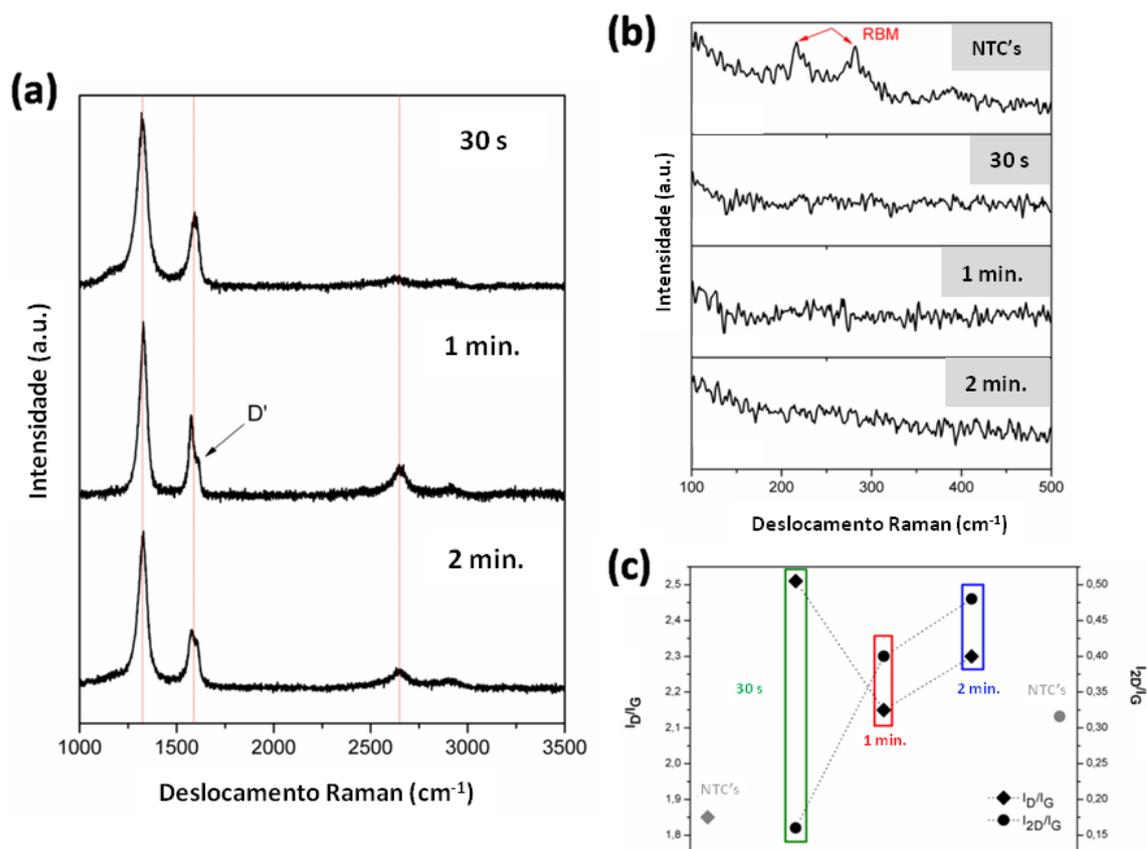
Figura 4.40 - Micrografias de CNTs esfoliados por (a)(b) 30 segundos, (c) 1 minuto, (d) 1 minuto - visão de topo e (e)(f) 2 minutos.



Fonte: Produção do Autor.

As modificações estruturais causadas pelo processo de “unzipping” foram analisadas por espectroscopia Raman. Os resultados são mostrados na Figura 4.41. Com o aumento do tempo de esfoliação, foram observadas algumas mudanças no espectro Raman do material. A banda D', em aproximadamente 1600 cm^{-1} surgiu ao lado da banda G. A banda D' é atribuída a defeitos estruturais de borda (BOKOBZA; BRUNEEL; COUZI, 2014). Isso reflete o aumento dos defeitos e da desordem causada pela inserção do material em um meio de alta reatividade. A intensidade da banda 2D aumentou proporcionalmente ao tempo de esfoliação, indicando uma maior densidade de ligações sp^2 (JORIO, 2012). A alta reatividade dos íons de hidrogênio com o carbono amorfo resultou em redução de material amorfo na superfície dos CNTs, aumentando sua qualidade cristalina. A Figura 4.41 (b) mostra o espectro de primeira ordem dos CNTs, na região contendo os modos de respiração (“Radial Breathing Modes”, RBM) do material. RBM são considerados como digitais dos nanotubos de carbono e correspondem à vibração dos átomos de carbono na estrutura no sentido radial de nanotubos com diâmetro inferior a 2 nm (JORIO et al., 2003). O surgimento de bandas referentes ao RBM em diferentes frequências está relacionado com o deslocamento das frequências de vibração para tubos mais internos e mais externos (NATSUKI et al., 2013). Para amostras tratadas pelo processo de “unzipping”, não se observa bandas de RBM no espectro Raman. No espectro dos CNTs como crescidos há o sinal de RBM devido à vibração radial dos nanotubos internos. Todavia, o processo de “unzipping” provavelmente resulta na quebra de ligações dentro da estrutura dos nanotubos, afetando a vibração radial dos tubos internos. A Figura 4.41 (c) mostra a variação das taxas I_D/I_G e I_{2D}/I_G para diferentes condições de “unzipping”. A taxa I_D/I_G aumentou após o processo de esfoliação, confirmando que este tratamento introduziu defeitos e distorções na estrutura do material. A amostra tratada por 30 segundos apresentou a maior taxa I_D/I_G , indicando que a qualidade cristalina do material aumentou ao longo da esfoliação. A taxa I_{2D}/I_G é um meio utilizado para avaliar a qualidade cristalina da estrutura gráfica e pode ser influenciada pelo empacotamento das camadas de grafeno. A amostra tratada por 2 minutos exibiu a taxa I_{2D}/I_G mais alta, implicando uma baixa densidade de defeitos superficiais, apesar do aumento de defeitos na estrutura gráfica.

Figura 4.41 - (a) Espectro Raman de CNTs como crescidos. (b) Espectro Raman em baixas frequências, mostrando os modos de respiração do CNT. (c) Razão I_D/I_G e I_{2D}/I_G para nanotubos de carbono esfoliados e como crescidos.



Fonte: Produção do Autor.

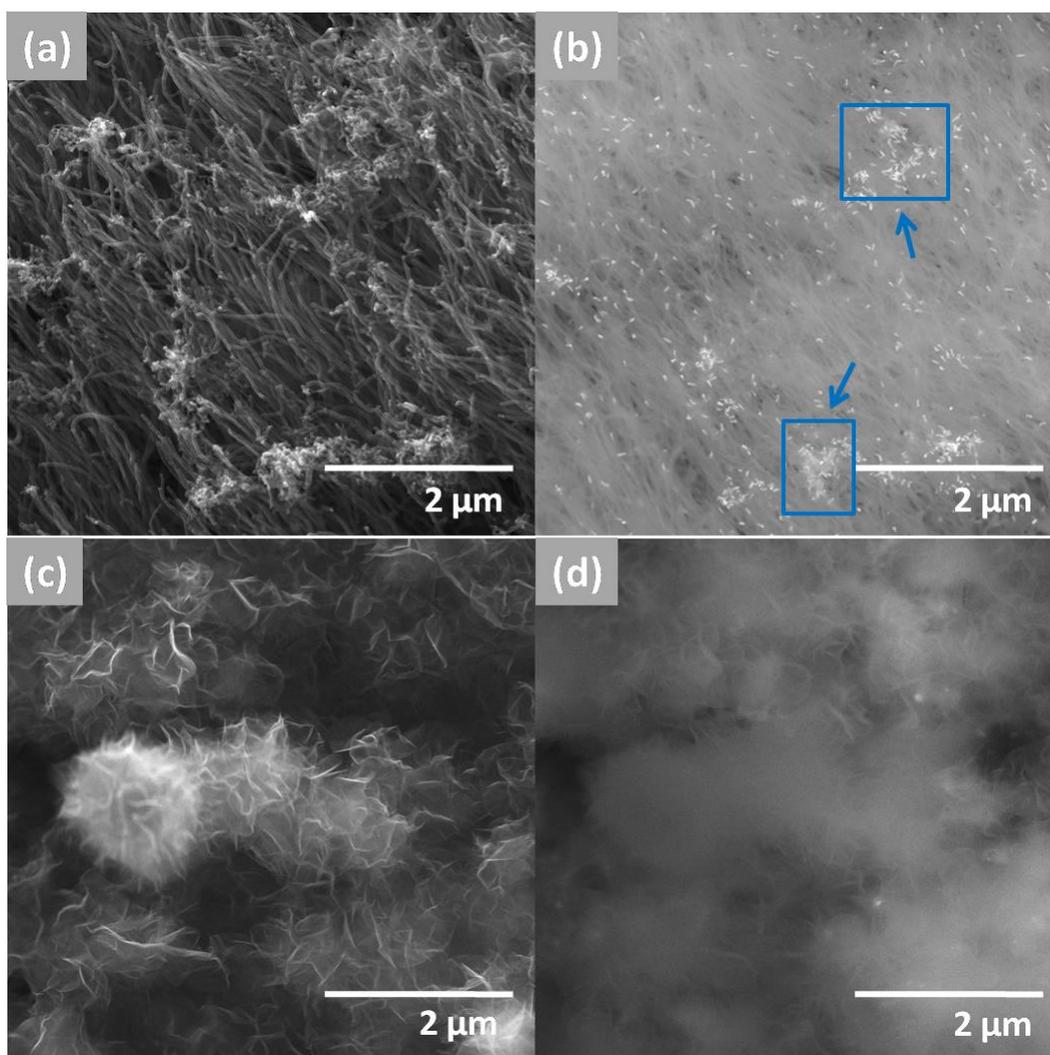
A fim de realizar um estudo mais aprofundado em relação à influência do processo de “unzipping” nas características morfológicas dos nanotubos de carbono, empregou-se a utilização de um detector BSE. As micrografias geradas nesta análise são mostradas na

Figura 4.42. As regiões mais claras das imagens são atribuídas a aglomerações de partículas de ferro e cobalto (catalisadores). Analisando-se as micrografias, é possível inferir que o crescimento dos nanotubos de carbono para essas condições de síntese ocorreu de acordo com o mecanismo “tip-growth”. Este mecanismo é baseado na decomposição do hidrocarboneto na superfície da partícula metálica. O carbono irá então difundir no metal e os nanotubos são formados na base da partícula catalisadora (GOHIER et al., 2008; KUMAR, 2010). Como resultado deste processo, as partículas de ferro e cobalto migraram para o topo dos nanotubos, como pode ser visto nas

Figura 4.42 (a) e (b). Contrastando com essa morfologia, os CNTs esfoliados não apresentam quantidades significativas de partículas catalisadoras em sua estrutura (

Figura 4.42 (d)). A evolução do processo de “unzipping” para uma abertura completa das folhas de grafeno ocasionou na liberação dos aglomerados de catalisador. Possivelmente, a alta reatividade atingida durante o “unzipping” resultou na segregação dos aglomerados e liberação das partículas.

Figura 4.42 - Micrografias de (a) Nanotubos de carbono como crescidos e (c) CNTs esfoliados. Micrografias utilizando detector BSE (b) Nanotubos como crescidos e (d) CNTs esfoliados.



Fonte: Produção do Autor.

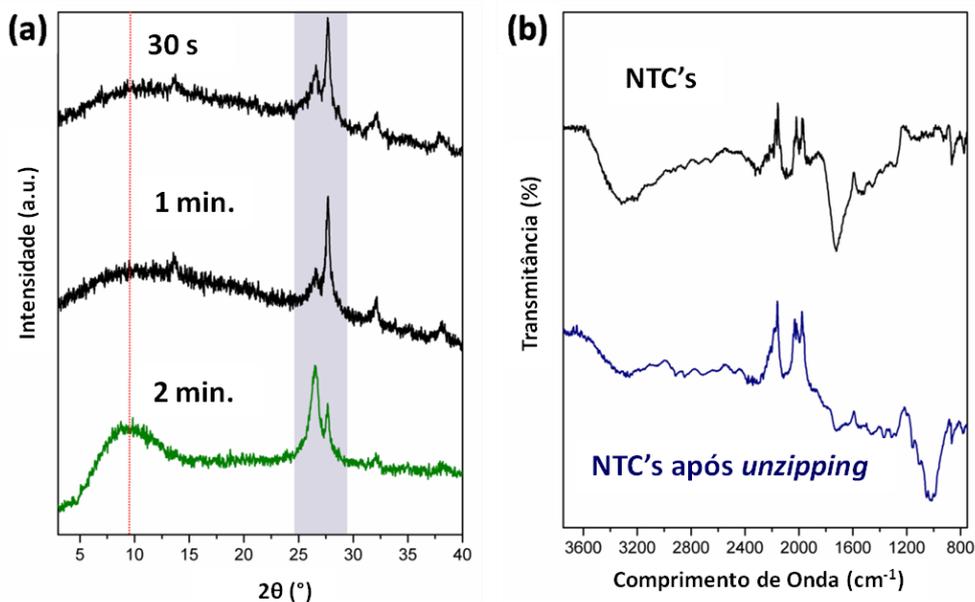
A análise por difração de Raios-X foi empregada para completar os dados fornecidos pela espectroscopia Raman. Os difratogramas são mostrados na Figura 4.43 (a). É possível observar que os picos característicos dos CNTs em $2\theta = 26,6^\circ$ e $27,7^\circ$ estão presentes em todos os difratogramas após o processo de “unzipping”. Todavia, nos difratogramas para os CNTs esfoliados por 30 segundos e 1 minuto observa-se o surgimento de uma banda próxima a $2\theta = 13,5^\circ$, possivelmente relacionada ao processo de abertura dos nanotubos em folhas de grafeno. Para os nanotubos tratados por 2 minutos nota-se uma banda pronunciada em $9,6^\circ$, a qual corresponde à conversão dos nanotubos de carbono em óxido de grafeno (MISHRA et al., 2014; NGUYEN et al., 2012). Picos ou bandas próximas de 10° são associados à difração no plano (001). Os resultados de difratometria corroboram as informações fornecidas pelas

micrografias, nas quais a presença de folhas de grafeno completamente abertas é clara. Para os CNTs como crescidos e as amostras tratadas por 30 segundos e 1 minuto, a intensidade do pico em $26,6^\circ$ é menor do que do pico em $27,7^\circ$, indicando que tempos baixos de “unzipping” não abrem por completo a estrutura dos nanotubos de carbono. Entretanto, para a amostra tratada por 2 minutos, o pico de difração do plano (002) dos nanotubos de carbono reduziu de intensidade, comparado ao mesmo pico no difratograma dos CNTs como crescidos. Isto pode estar relacionado ao fato de que dois minutos de esfoliação resultou em folhas de grafeno completamente abertas cobrindo grande parte da mostra, isto é, a densidade de nanotubos de carbono nesta amostra é extremamente baixa. Logo, a razão entre a intensidade do pico de difração (002) atribuído ao substrato de grafite e a intensidade do pico referente aos CNTs passa a ser maior.

Na Figura 4.43 (b) é mostrado o espectro de FTIR das amostras analisadas. Picos de baixa intensidade são observados entre 2850 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , evidenciando a presença de ligações C-H nos CNTs como crescidos e depois de esfoliados. Esses picos podem ser atribuídos à alta reatividade entre os íons de hidrogênio e os átomos de carbono. As bandas em aproximadamente 2300 cm^{-1} estão relacionadas absorção de CO_2 durante o armazenamento e teste das amostras (GÓMEZ et al., 2017). Tais picos ficaram mais pronunciados após o processo de “unzipping”. A principal diferença entre os espectros analisados é o pico em 1728 cm^{-1} para os nanotubos como crescidos e o pico em 1011 cm^{-1} para as amostras esfoliadas. Na faixa entre 1700 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} as bandas correspondem à adsorção de espécies causada pela presença de ligações duplas, tais como C=O e C=C. A presença da banda em 1590 cm^{-1} está relacionada com o modo grafítico característico e estruturas aromáticas (ligações C=C) (BRANCA et al., 2004). O pico em 1728 cm^{-1} é observado em ambos os espectros e pode ser atribuído aos grupos funcionais carboxílicos e às vibrações de espécies com ligações C=O (SUDESH et al., 2013). Ligações C-O e C-C são representadas nos espectros pelas bandas que estão entre $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (GUPTA; SALEH, 2011). As intensidades dos picos relacionados com espécies oxidadas mudaram após a esfoliação. Este fenômeno sugere que as ligações C=O são primeiramente formadas durante a

síntese dos nanotubos de carbono. Todavia, o aumento da pressão e do volume de gases na câmara durante o processo de esfoliação gera um aumento na reatividade dos CNTs com os íons do plasma. Isto é, grupos C=O sofrem quebra de ligação e passam a formar ligações C-O.

Figura 4.43- (a) Difratomogramas de DRX para amostras esfoliadas e (b) Espectro por FTIR para CNTs como crescidos e esfoliados.



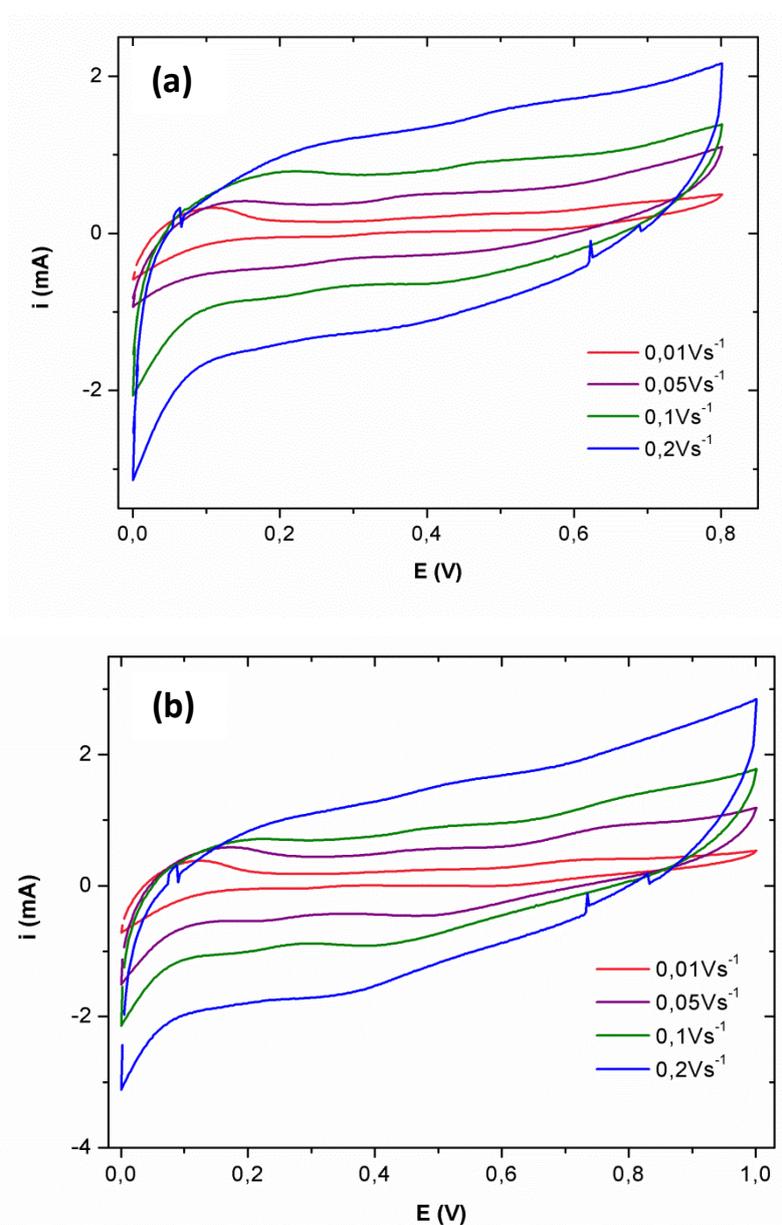
Fonte: Produção do Autor.

4.5 Estudo eletroquímico

4.5.1 Nanotubos de carbono (MWCVD)

A partir da análise das voltametrias (Figura 4.44) pode-se observar que os nanotubos de carbono como crescidos não apresentaram diferenças significativas nos voltamogramas após o aumento da janela de potencial. Logo, este material se apresentou estável no eletrólito de H₂SO₄ com concentração de 2M. Isto pode ser relacionado ao fato dos nanotubos estarem alinhados e em alta densidade, o que limita a inserção de grupos funcionais na superfície dos mesmos e, conseqüentemente, reduz o número de sítios ativos criados pela inserção de oxigênio.

Figura 4.44 - Voltametrias cíclicas nos CNTs com janela de potencial variando de (a) 0,0 a 0,8V e (b) 0,0 a 1,0 V.



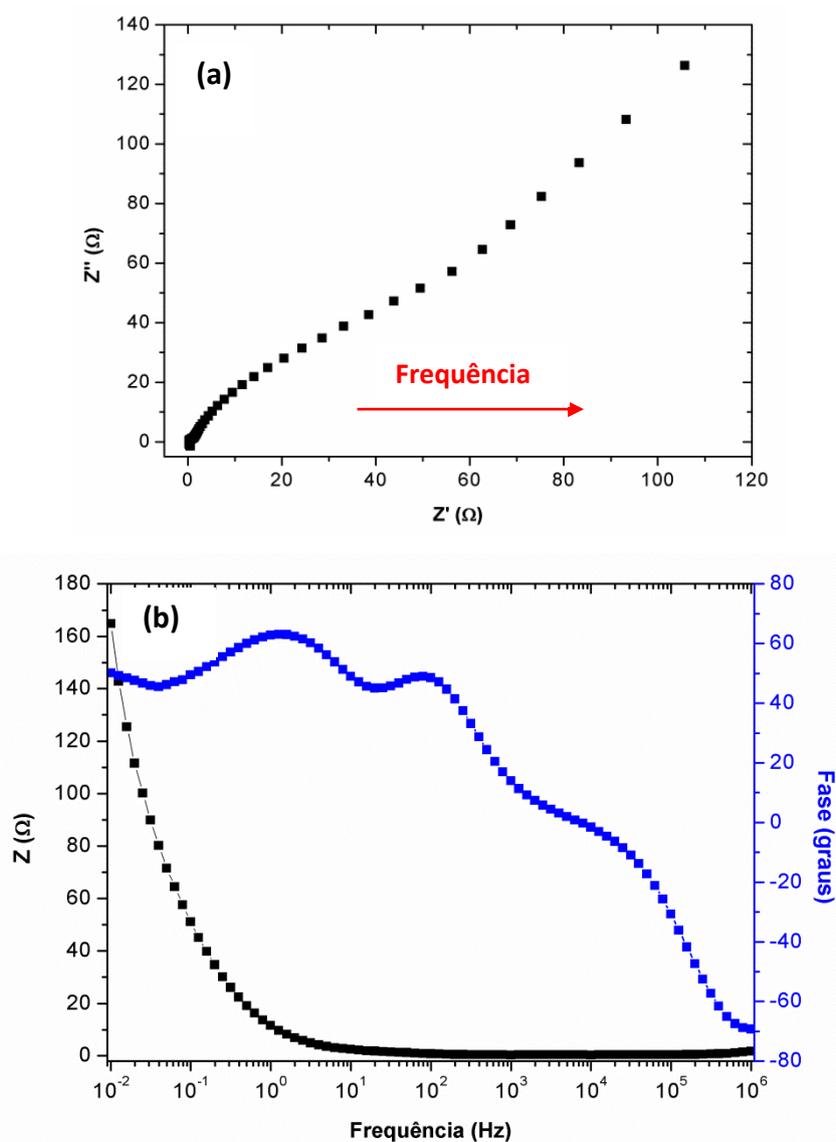
Fonte: Produção do Autor.

O gráfico de Nyquist, apresentado na Figura 4.45 (a) e (b) pode ser analisado em basicamente três regiões distintas. Em frequências abaixo de 0,6 Hz, nota-se um comportamento mais vertical dos pontos. Nesta região há predomínio do comportamento capacitivo, o qual ocorre de forma concomitante ao aumento da impedância imaginária. Entre 0,6 Hz e aproximadamente 300 Hz existe um comportamento de transição. A reta está menos inclinada, isto é, mais

horizontal, com um ângulo mais próximo de 45° . Isto representa que a impedância nesta faixa de frequência sofre influência da difusão de cargas. Em frequências acima de 300 Hz, o sistema apresentou um comportamento puramente resistivo, que pode ser observado pelo início da formação de um semicírculo (Figura 4.45 (b)).

Em relação ao gráfico de Bode, duas variáveis estão relacionadas com a variação da frequência: o módulo da impedância e a fase. Para capacitores ideais, o valor de fase atingido seria de 90° . Contudo, devido à contribuição das resistências dos diversos componentes de uma célula de dois eletrodos (coletores de corrente, eletrodos, eletrólito, entre outros), a fase máxima atingida pelo sistema no caso dos eletrodos de nanotubos de carbono foi de aproximadamente 60° . Em relação ao módulo de impedância, ele aumenta exponencialmente em frequências abaixo de 0,6 Hz, devido ao aumento também exponencial da impedância imaginária.

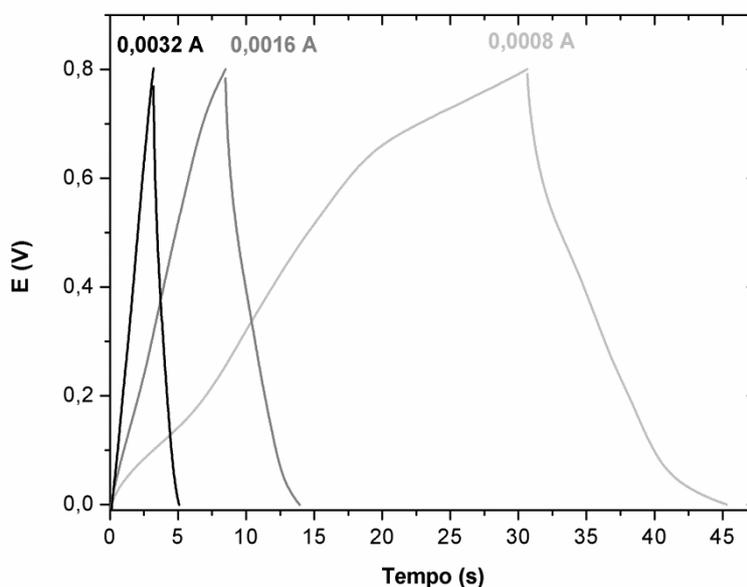
Figura 4.45 - Gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de CNTs
(a)(b) Nyquist Plot e (c) Bode Plot.



Fonte: Produção do Autor.

Na Figura 4.46 são mostradas as curvas de carga/descarga da célula contendo dois eletrodos idênticos de nanotubo de carbono como crescidos para uma janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.

Figura 4.46 - Curvas de carga/descarga dos CNTs na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.



Fonte: Produção do Autor.

Observa-se que o aumento do tempo de carga/descarga é inversamente proporcional à corrente aplicada no dispositivo. Como a carga é mais lenta para valores de correntes mais baixos, o acúmulo de carga será maior na superfície dos eletrodos, isto é, o tempo de descarga (a partir do qual é calculada a capacitância, a densidade de energia e a densidade de potência) também será elevado. Quando a corrente é aumentada, o dispositivo carrega mais rapidamente, isto é, a dupla camada formada é mais estreita e mais próxima à superfície do eletrodo. Como a densidade de carga acumulada é menor, o tempo de descarga reduz proporcionalmente.

Na Tabela 4.2 são mostrados os valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência.

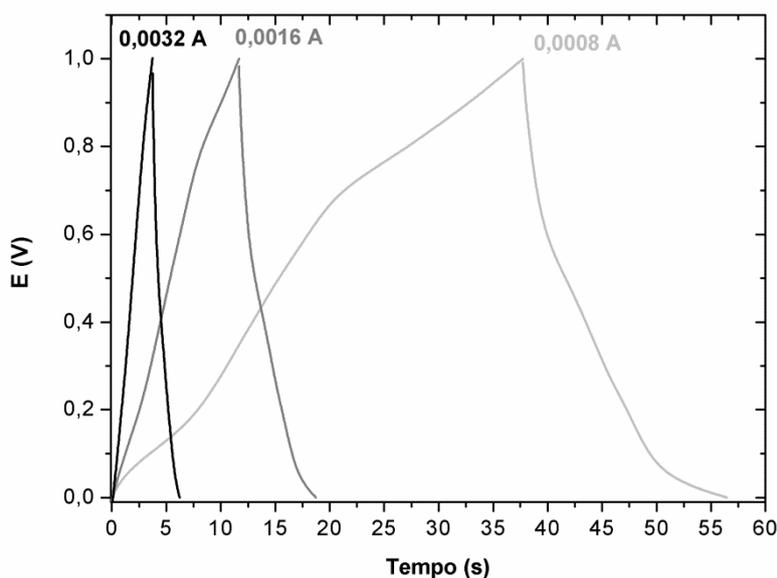
Tabela 4.2 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.

CORRENTE (A)	CAPACITÂNCIA (F/g)	DENSIDADE DE ENERGIA (Wh kg-1)	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W kg-1)
0,0008	148,1	3,3	809,0
0,0016	111,4	2,5	1634,0
0,0032	78,2	1,7	3328,0

Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se as curvas de carga/descarga para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V, observa-se que houve um aumento do tempo de descarga para uma corrente de 0,8 mA, de 46 segundos para 58 segundos. Isso ocorre devido ao aumento da janela de potencial.

Figura 4.47 - Curvas de carga/descarga dos CNTs na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.



Fonte: Produção do Autor.

Contudo, os valores de capacitância ficaram semelhantes aos valores obtidos com a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V. Já a densidade de energia e a densidade de potência aumentaram com o aumento do potencial, isto é, houve um maior acúmulo de carga nos eletrodos. Os valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência para a faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.

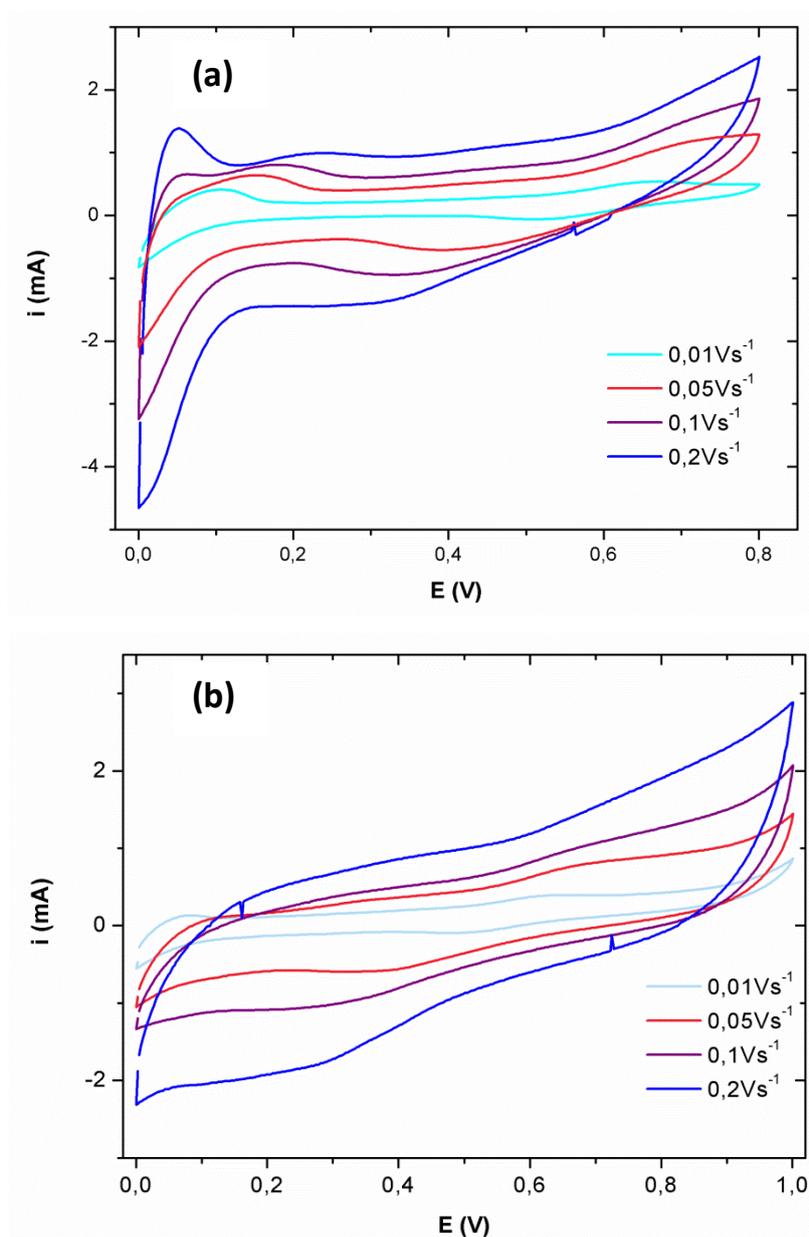
CORRENTE (A)	CAPACITÂNCIA (F/g)	DENSIDADE DE ENERGIA (Wh kg-1)	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W kg-1)
0,0008	150,8	5,2	1088,0
0,0016	114,9	3,9	2034,0
0,0032	82,3	2,8	4134,0

Fonte: Produção do Autor.

4.5.2 CNTs esfoliados por MWCVD

As voltametrias dos nanotubos esfoliados são mostradas na Figura 4.48. Ao contrário do comportamento apresentado pelos nanotubos como crescidos, houve um aumento da densidade de corrente para potenciais próximos a 0,0V quando a janela de potencial estava limitada em 0,8V. Este aumento representa a ocorrência de reações redox na superfície dos nanotubos, o que pode estar relacionado à maior densidade de sítios ativos. Isto ocorre, pois o processo de esfoliação gera diversas pontas sobressalentes nas paredes dos nanotubos, as quais são folhas de grafeno que desprendem dos tubos. Com isso, há um aumento da área superficial do material. Logo, uma maior área será funcionalizada pelo plasma de oxigênio, aumentando assim o número de sítios ativos na superfície do material. A densidade de sítios ativos está diretamente relacionada ao aumento da capacitância, visto que eles contribuem com pseudocapacitância (capacitância gerada por reações redox).

Figura 4.48 - Voltametrias cíclicas nos CNTs esfoliados com janela de potencial variando de (a) 0,0 a 0,8 V e (b) 0,0 a 1,0 V.



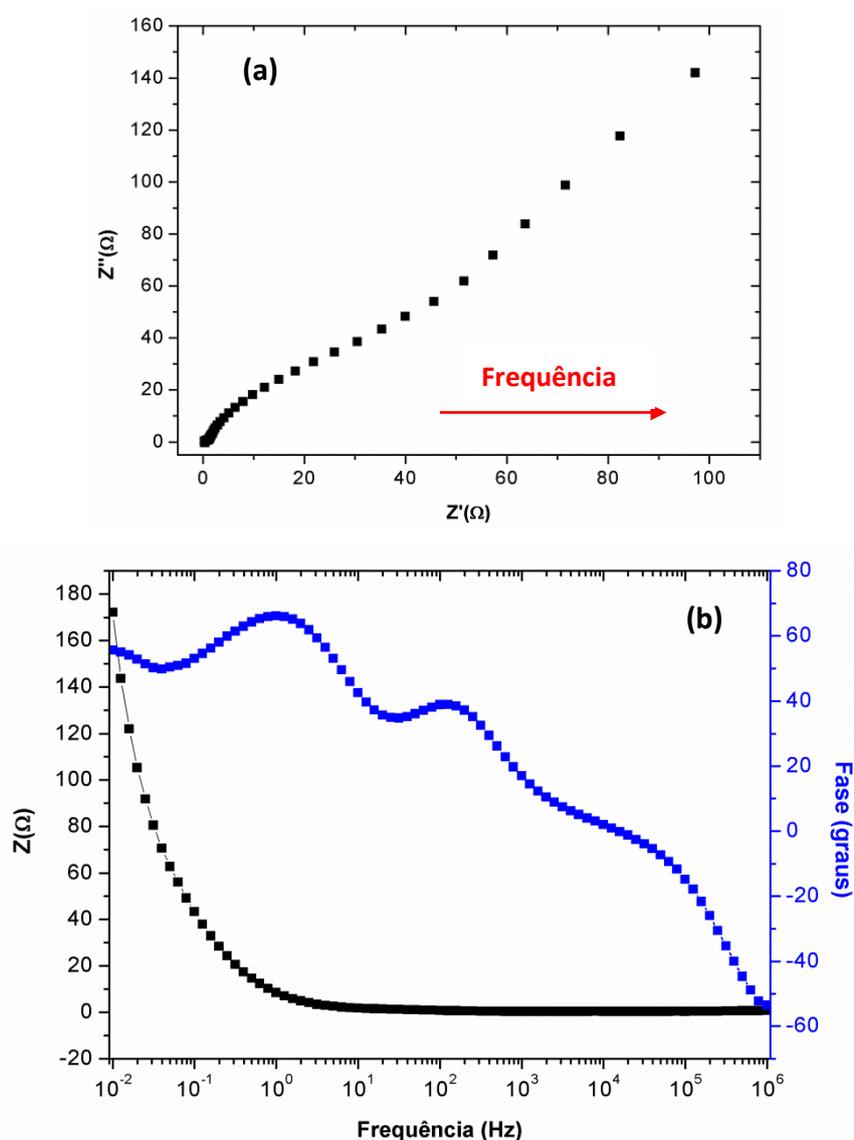
Fonte: Produção do Autor.

O gráfico de Nyquist para os eletrodos de CNTs esfoliados mostrado na Figura 4.49 (a) e (b) mostra que este sistema apresentou um comportamento semelhante ao da célula com eletrodos de CNTs não tratados. Valores semelhantes de resistências (tanto do eletrólito quanto à transferência de carga) foram obtidos. Em ambas os sistemas mencionados o semicírculo não foi formado completamente. Isso demonstra que os sistemas apresentavam um

baixo comportamento resistivo, o que pode ser atribuído à utilização de coletores de corrente bastante condutores (grafite) e eletrólito ácido concentrado.

Já o gráfico de Bode demonstra que o ângulo de fase máximo atingido foi maior (70°) comparando-se com o ângulo de fase obtido para os CNTs. Além disso, houve uma maior variação do ângulo de fase com a frequência.

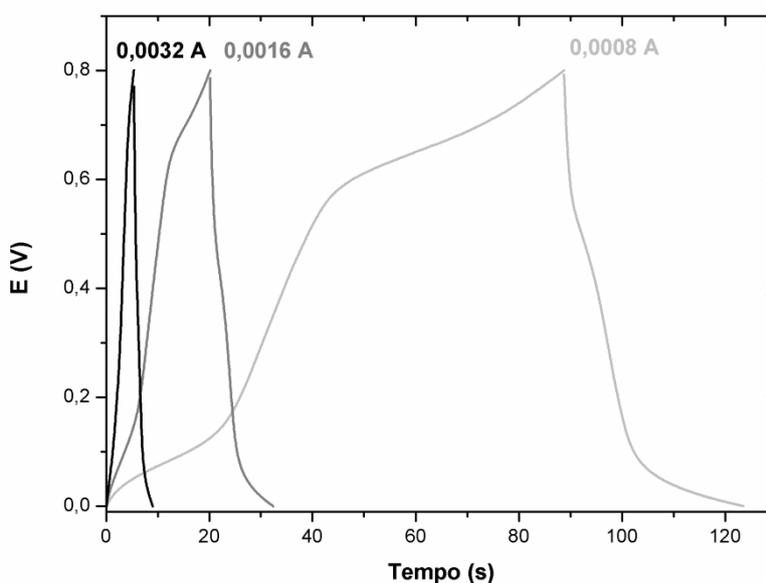
Figura 4.49 - Gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de CNTs esfoliados (a)(b) Nyquist Plot e (c) Bode Plot.



Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se as curvas de cronopotenciometria para os nanotubos esfoliados (Figura 4.50), nota-se um comportamento semelhante ao nanotubo como crescido em relação à variação dos tempos de carga/descarga com a redução da corrente. Em correntes mais baixas o acúmulo de carga é maior, logo, o tempo de descarga aumenta consideravelmente. A não linearidade da curva quando correntes mais baixas são aplicadas é explicada pela maior ocorrência de processos redox na superfície dos eletrodos. Neste caso, reações com transferência de elétrons mais lenta são favorecidas, aumentando assim a contribuição da pseudocapacitância no valor final de capacitância apresentado pelo material.

Figura 4.50 - Curvas de carga/descarga dos CNTs esfoliados na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.



Fonte: Produção do Autor.

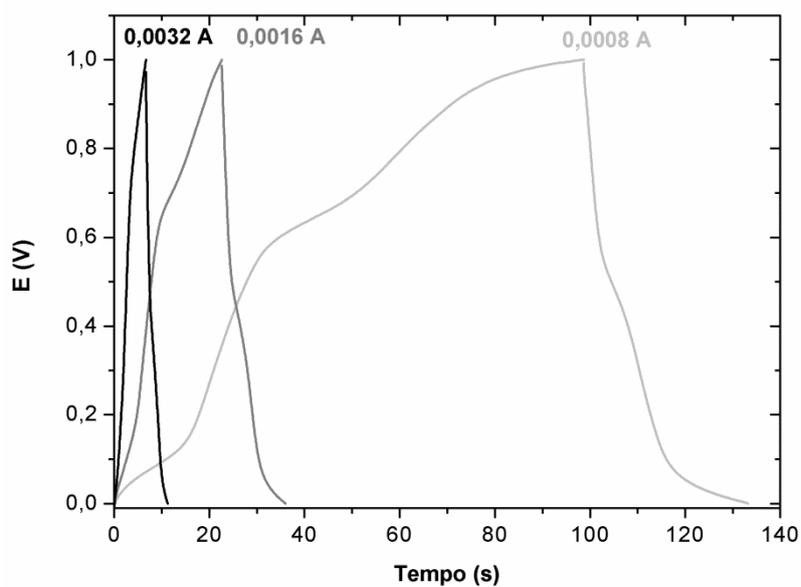
Através da análise dos valores de capacitância apresentados na Tabela 4.4, foi possível observar que o processo de esfoliação permitiu que houvesse um aumento do comportamento capacitivo dos nanotubos de carbono, que passaram a apresentar capacitância duas vezes maior se comparados aos valores obtidos para os eletrodos de nanotubos como crescidos.

Tabela 4.4 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.

CORRENTE (A)	CAPACITÂNCIA (F/g)	DENSIDADE DE ENERGIA (Wh kg⁻¹)	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W kg⁻¹)
0,0008	350,4	7,8	807,5
0,0016	249,1	5,5	1629,0
0,0032	150,8	3,4	3325,0

Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.51 - Curvas de carga/descarga dos CNTs esfoliados na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.



Fonte: Produção do Autor.

Tabela 4.5 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.

CORRENTE (A)	CAPACITÂNCIA (F/g)	DENSIDADE DE ENERGIA (Wh kg⁻¹)	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W kg⁻¹)
0,0008	278,8	9,7	1007,0
0,0016	216,6	7,5	2027,0
0,0032	150,1	5,2	4114,0

Fonte: Produção do Autor.

Com o aumento da janela de potencial para 1 V (Figura 4.51), houve um aumento do tempo de descarga para todos os valores de correntes testados. Logo, os valores de capacitância também aumentaram em relação aos eletrodos de nanotubos sem tratamento, como é mostrado na Tabela 4.5. Todavia, comparando-se os resultados em relação às janelas de potencial aplicadas, observa-se que o maior aumento de capacitância ocorreu para a corrente de 0,8 mA, condição que favorece a ocorrência de reações redox na superfície dos eletrodos, como observado nos gráficos de carga/descarga dos eletrodos de CNTs não tratados.

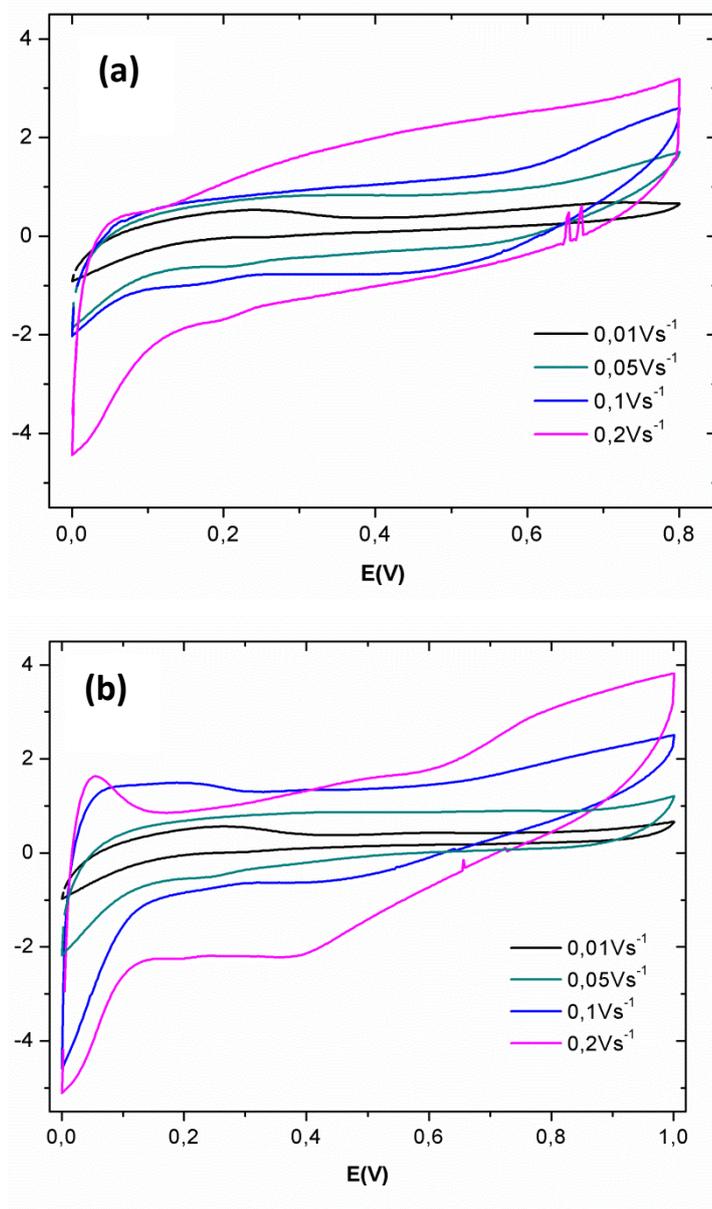
Em relação aos valores de densidade de energia e densidade de potencia, houve um aumento significativo de ambas quando a janela de potencial aplicado foi de 0,0 a 1,0 V. Isto é, os eletrodos foram capazes de armazenar mais carga nesta condição de análise, e se apresentaram mais eficientes no processo de carga e descarga.

4.5.3 CNTs “unzipped”

Nos voltamogramas dos nanotubos completamente esfoliados (Figura 4.52) nota-se um aumento na densidade de corrente quando a janela de potencial é maior (0,0 a 1,0V). Este aumento também ocorre próximo a 0,0V, como nos CNTs esfoliados. Isto é, tem estrita relação com aumento da pseudocapacitância devido à ocorrência de reações redox nesta faixa de potencial. Além disso, diferentemente dos CNTs esfoliados, os CNTs

“unzipped” apresentaram esse aumento na densidade de corrente apenas para velocidades de varredura mais altas (acima de $0,1\text{Vs}^{-1}$).

Figura 4.52 - Voltametrias cíclicas nos CNTs “unzipped” com janela de potencial variando de (a) 0,0 a 0,8V e (b) 0,0 a 1,0V.



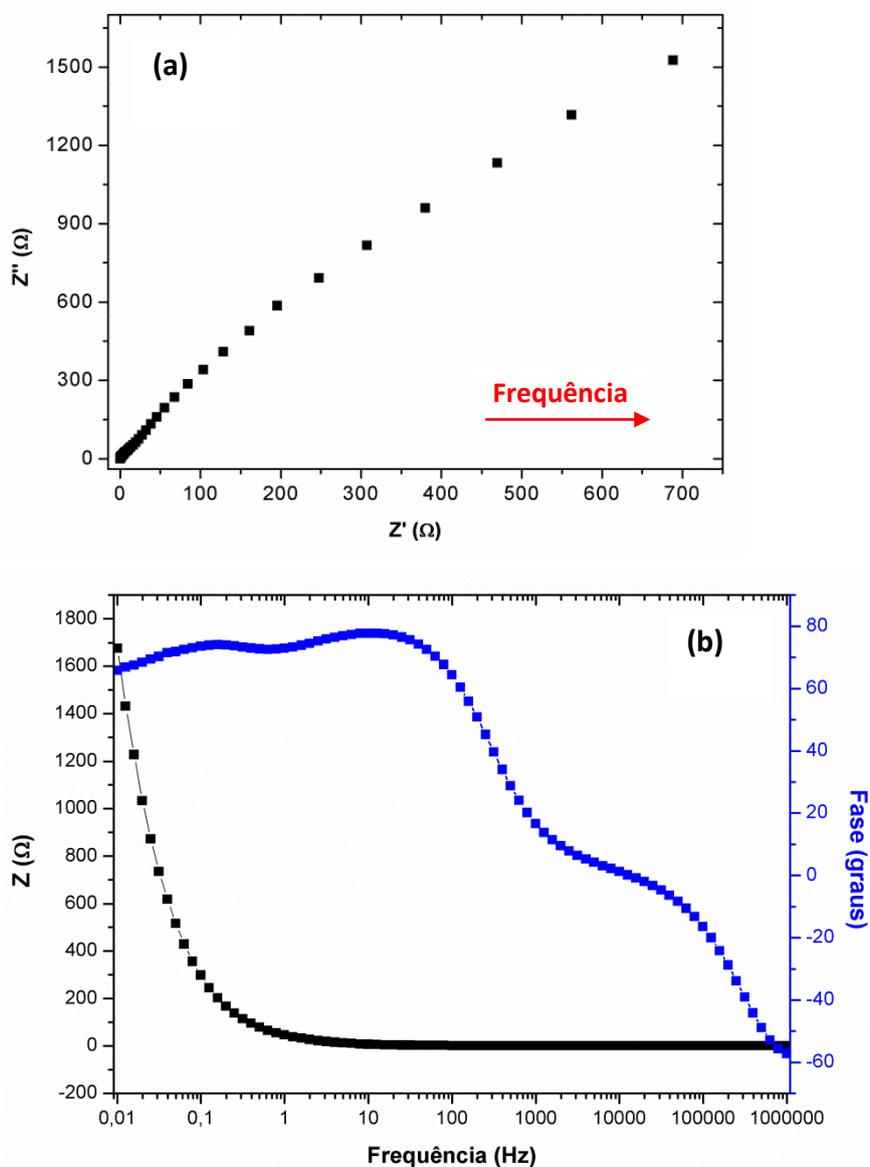
Fonte: Produção do Autor.

No caso dos CNTs completamente esfoliados, observa-se no gráfico de Nyquist na Figura 4.53 (a) e (b) que o semicírculo relacionado ao comportamento resistivo não chegou a ser formado como nos outros sistemas

já mencionados. Isto pode estar relacionado à uma maior condutividade elétrica dos eletrodos, visto que em todos os casos os coletores de corrente e o eletrólito foram mantidos.

Além disso, através da análise do gráfico de Bode (Figura 4.53 (c)), nota-se que o ângulo de fase atingiu valores mais próximos aos de um capacitor ideal e não houve uma variação tão significativa do ângulo de fase em frequências abaixo de 100 Hz. O que demonstra que este sistema ficou mais estável nas condições testadas.

Figura 4.53 - Gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de CNTs unzipped (a)(b) Nyquist Plot e (c) Bode Plot.

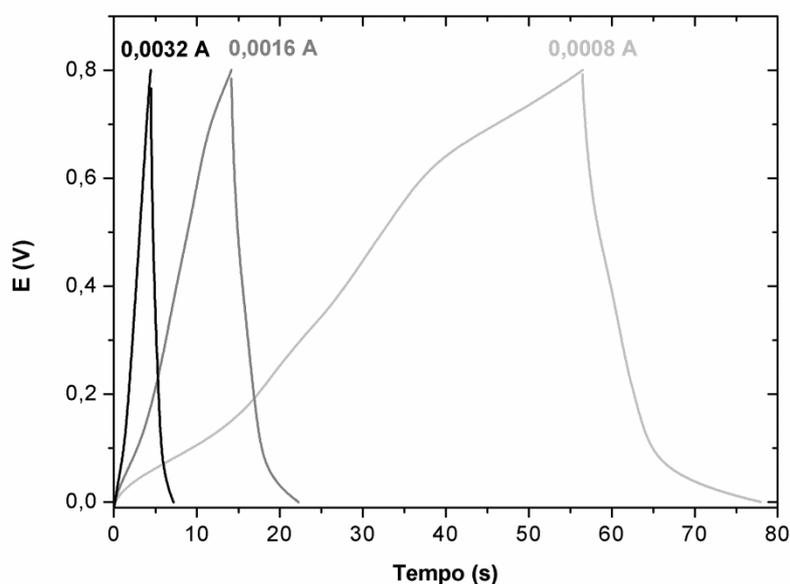


Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se as curvas de carga e descarga dos nanotubos “unzipped”, nota-se que a perda de linearidade com redução da corrente não é tão acentuada como nos CNTs esfoliados. Isso pode ser atribuído a um processo de funcionalização pouco eficiente. Com a ocorrência do processo de esfoliação, as folhas de grafeno tendem a se depositar umas sobre as outras, formando uma estrutura menos porosa e mais compactada. Como a funcionalização para todos os materiais analisados nesta etapa foi feita utilizando-se plasma de

oxigênio nas mesmas condições para que houvesse um parâmetro de comparação, possivelmente tais condições não fossem as ideais para uma funcionalização mais eficiente das folhas de grafeno. Além disso, a estrutura compactada faz com que a ação do plasma seja limitada às folhas de grafeno mais expostas na superfície. Logo, este material apresentará uma menor contribuição de pseudocapacitância devido a menor ocorrência de reações com os grupos funcionais inseridos em sua superfície.

Figura 4.54 - Curvas de carga/descarga dos CNTs “unzipped” na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.



Fonte: Produção do Autor.

Os valores obtidos de capacitância são intermediários entre os obtidos para os nanotubos sem tratamento e para os nanotubos esfoliados (Tabela 4.6).

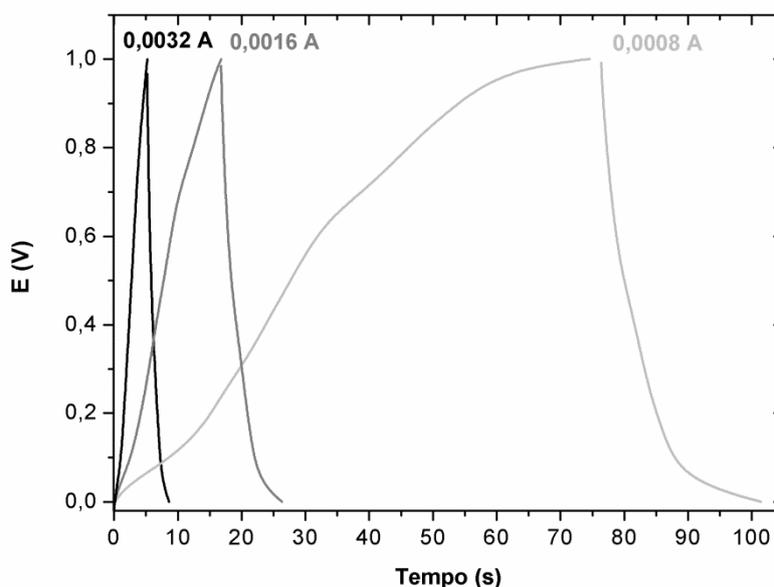
Tabela 4.6 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.

CORRENTE (A)	CAPACITÂNCIA (F/g)	DENSIDADE DE ENERGIA (Wh kg ⁻¹)	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W kg ⁻¹)
0,0008	217,1	4,8	808,0
0,0016	165,1	3,7	1632,6
0,0032	113,9	2,6	3337,0

Fonte: Produção do Autor.

Para a janela de potencial variando de 0,0 a 1,0 V, notou-se um aumento nos tempos de descarga para todas as correntes analisadas. Contudo, a perda de linearidades das curvas de carga/descarga para correntes mais baixas não foi tão acentuada quanto a que ocorreu nas curvas de cronopotenciometria dos nanotubos esfoliados, isto é, evidenciando o fato da redução da pseudocapacitância dos eletrodos.

Figura 4.55 - Curvas de carga/descarga dos CNTs “unzipped” na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.



Fonte: Produção do Autor.

Diferentemente dos nanotubos esfoliados, não houve um aumento de capacitância com o aumento da janela de potencial. Os valores de capacitância mantiveram-se semelhantes, apesar de ter ocorrido um aumento na densidade de energia e na densidade de potência. O aumento da densidade de energia está diretamente relacionado com o aumento da ocorrência de reações redox neste caso, visto que com o aumento da janela de potencial foi possível incitar mais processos redox na superfície dos eletrodos, os quais não foram observados em potenciais mais baixos. Já o aumento na densidade de potência mostra que esses eletrodos foram mais eficientes no processo de carga e descarga quando testados em tensões mais altas.

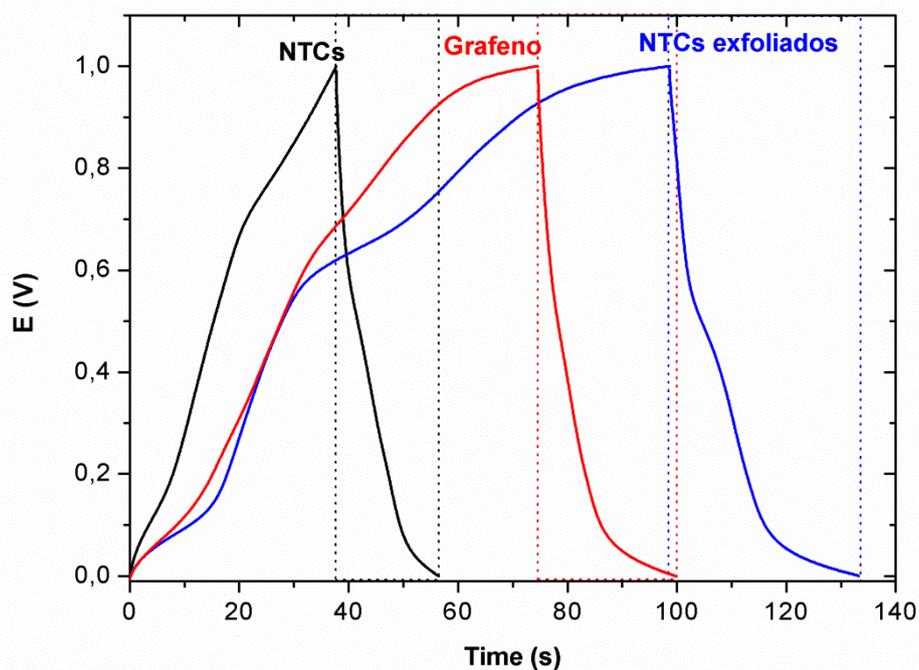
Tabela 4.7 - Dados de capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CNTs esfoliados para a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V.

CORRENTE (A)	CAPACITÂNCIA (F/g)	DENSIDADE DE ENERGIA (Wh kg⁻¹)	DENSIDADE DE POTÊNCIA (W kg⁻¹)
0,0008	202,1	7,0	1008,0
0,0016	154,8	5,4	2030,0
0,0032	112,5	3,9	4139,0

Fonte: Produção do Autor.

A Figura 4.56 mostra um gráfico comparativo das curvas de carga/descarga dos três materiais analisados. A cronopotenciometria em questão foi realizada aplicando-se uma corrente de 0,8 mA, em uma janela de potencial de 0,0 a 1,0 V. Observa-se que nestas condições de análise o material que apresentou o maior valor de tempo de descarga e, conseqüentemente, maior valor de capacitância foram os CNTs esfoliados. Além disso, é possível notar mais claramente a perda de linearidade das curvas de carga/descarga para este material, relacionada diretamente ao aumento da pseudocapacitância devido à maior ocorrência de reações redox envolvendo os grupos funcionais da superfície do eletrodo. Logo, o processo de obtenção de nanotubos esfoliados por plasma de micro-ondas mostrou-se efetivo para o aumento da capacitância dos nanotubos de carbono.

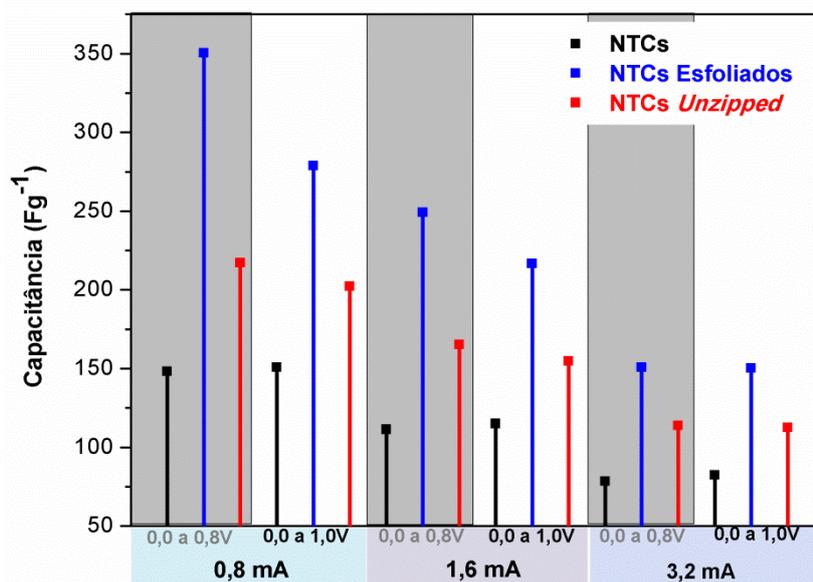
Figura 4.56 - Curvas de carga/descarga dos CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”.



Fonte: Produção do Autor.

Os valores de capacitância relacionados à corrente aplicada e à janela de potencial da análise estão mostrados na Figura 4.57. Nota-se que os maiores valores de capacitância obtidos para todos os parâmetros analisados foram dos CNTs esfoliados. Além disso, observa-se que para corrente mais baixas (0,8 mA e 1,6 mA) os maiores valores de capacitância foram obtidos para a janela de potencial de 0,0 a 0,8 V. Apenas para correntes mais altas (3,2 mA) não há interferência significativa da janela de potencial nos valores de corrente. Isso pode ser atribuído à pouca reversibilidade das reações redox que ocorrem em potenciais próximos de 1 V, isto é, aumentando a capacitância apenas temporariamente, o que limita a vida útil de grande parte dos dispositivos que funcionam apenas com pseudocapacitância, como é o caso de baterias.

Figura 4.57 - Gráfico da capacitância em função da janela de potencial e da corrente aplicada.

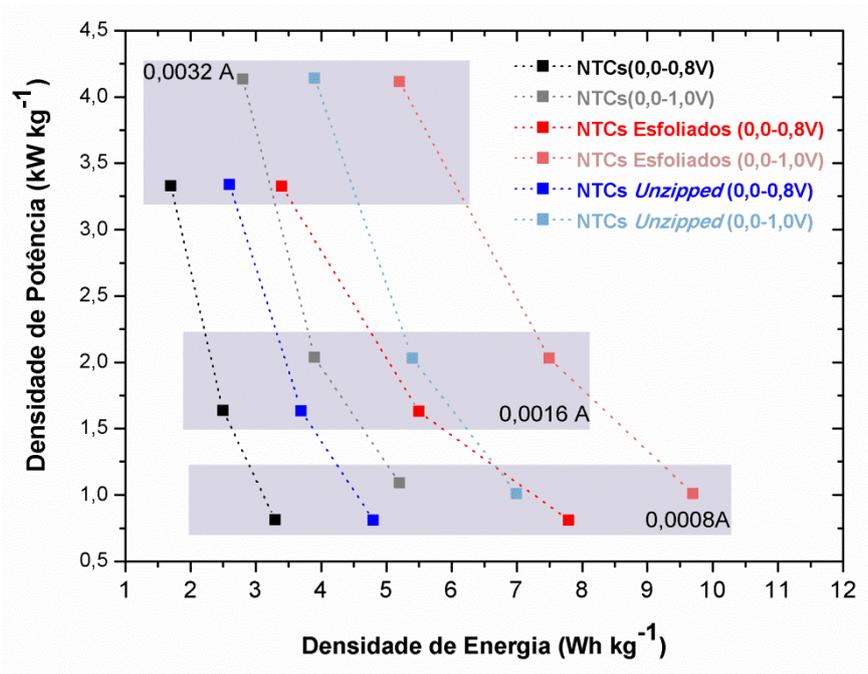


Fonte: Produção do Autor.

Sabendo-se que duas características essenciais na caracterização de um dispositivo supercapacitor são a densidade de energia e a densidade de potência, ambas as características foram relacionadas em um gráfico do tipo “Ragone Plot”, mostrado na Figura 4.58.

Os valores de densidade de potência para todos os dispositivos testados aumentaram proporcionalmente com a corrente aplicada. Isto é, as células de dois eletrodos apresentaram uma maior eficiência de carga/descarga. Em valores de corrente mais baixos (0,8 mA) há um aumento na densidade de energia dos dispositivos montados com os eletrodos esfoliados. Contudo, há uma perda de densidade de potência considerável. Dos dispositivos testados, o que apresentou um melhor desempenho como supercapacitor foram os nanotubos esfoliados testados entre 0,0 V e 1,0 V, visto que este aliou valores altos de densidade de potência a valores altos de densidade de energia, principal característica de um supercapacitor.

Figura 4.58 - “Ragone plot” dos eletrodos de CNTs, CNTs esfoliados e CNTs “unzipped”.



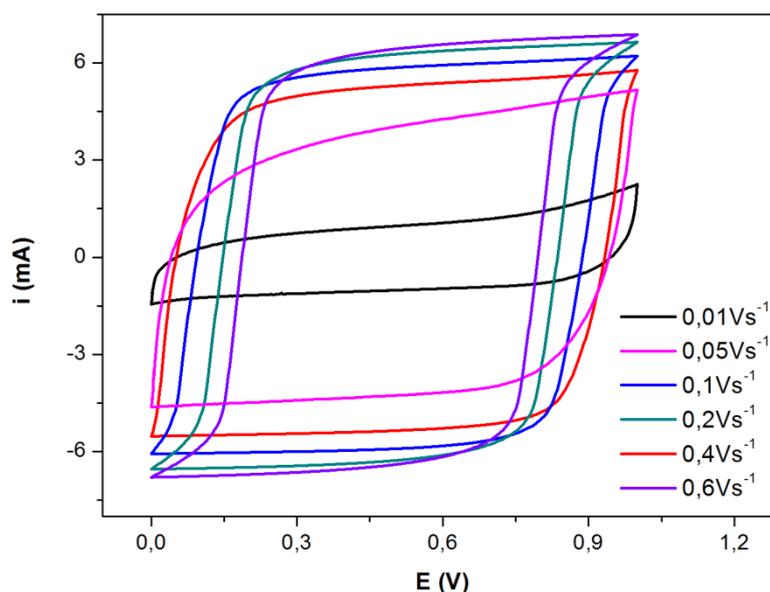
Fonte: Produção do Autor.

4.6 Aplicação dos eletrodos em deionização capacitiva

4.6.1 Desempenho eletroquímico dos CNTs/grafite em meio salino

Nesta etapa foram utilizados CNTs obtidos através do método CVD térmico. Análises eletroquímicas foram realizadas para estudar o comportamento dos nanotubos de carbono e sua capacitância quando em meio salino. Neste caso as amostras foram testadas utilizando-se água salgada (35000 ppm) como eletrólito.

Figura 4.59 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs em diferentes velocidades de varredura.



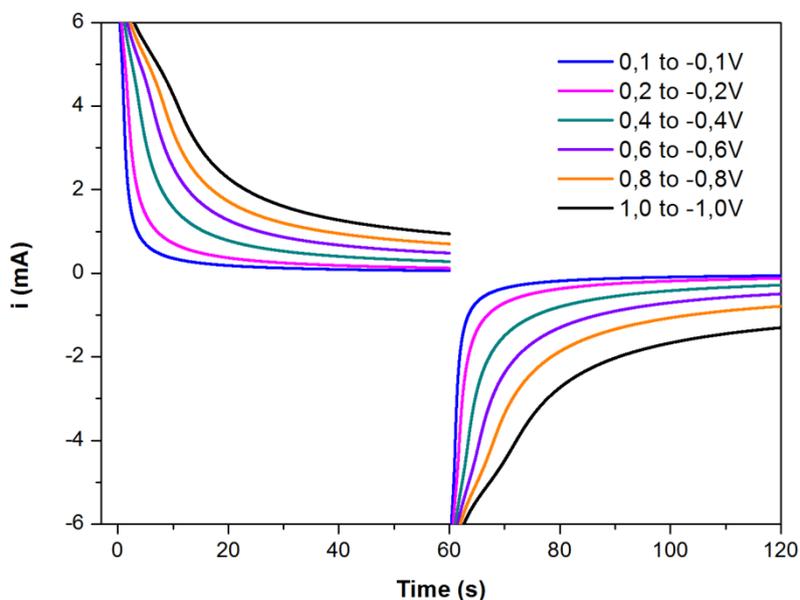
Fonte: Produção do Autor.

As curvas de voltametria cíclica do material são mostradas na Figura 4.59. Nota-se que não há presença de picos de oxidação e/ou redução de espécies nas curvas, sugerindo que processos redox relacionados às partículas catalisadoras não apresentam influência significativa no comportamento capacitivo do material. Isto é, a colaboração de pseudocapacitância não pode ser analisada através das curvas de voltametria cíclica devido às altas correntes capacitivas. Processos redox envolvendo hidrogênio podem ser observados em potenciais abaixo de 0,1 V e acima de 0,9 V. O formato retangular das curvas está relacionado com a baixa resistência à transferência de elétrons, comportamento típico de materiais de alta capacitância (LI; CHEN; ZHAN, 2017). O comportamento de baixa resistividade dos eletrodos se deve à alta condutividade do substrato de grafite aliada à alta condutividade dos CNTs.

Análises de cronoamperometria foram realizadas com o intuito de avaliar a ocorrência de processos faradaicos e não-faradaicos na interface eletrodo/eletrólito, conforme mostrado na Figura 4.60. Os eletrodos apresentaram curvas de comportamento exponencial. Com aumento do potencial, a corrente passa a tender a valores cada vez mais afastados de

zero. Correntes diferentes de zero podem ser um indicativo da ocorrência de reações de oxidação/redução na superfície dos eletrodos. A formação da dupla camada não envolve transferência de carga, o que significa que este material apresenta uma colaboração de pseudocapacitância em seus valores finais de capacitância.

Figura 4.60 - Curvas de cronoamperometria para CNTs em diferentes faixas de potencial.



Fonte: Produção do Autor.

Através da análise de cronopotenciometria foram determinados os valores de capacitância para cada corrente aplicada, de acordo com a Equação 4.1:

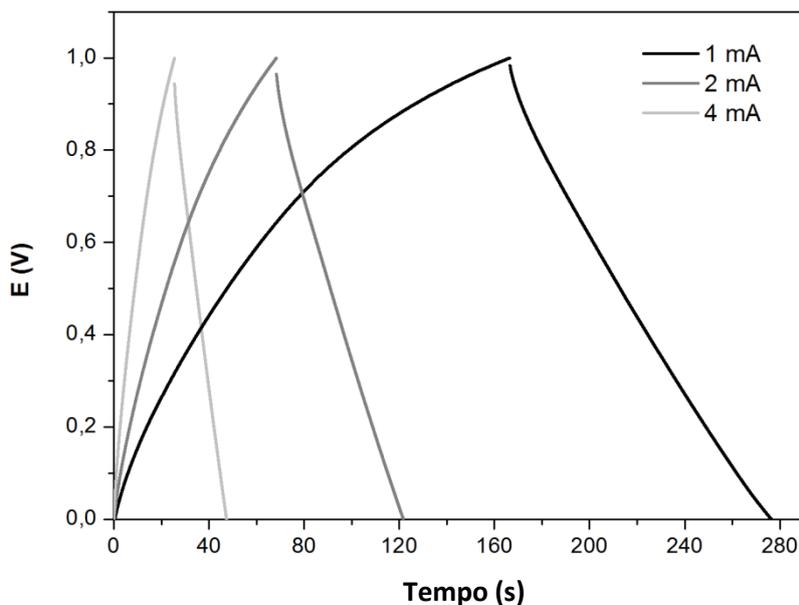
$$C = I / dV/dt \quad (4.1)$$

Onde I é a corrente de descarga e dV/dt é coeficiente linear da curva de descarga. Neste estudo foram utilizados dois eletrodos idênticos, logo, o valor de capacitância será duas vezes o valor de capacitância calculado.

Os ensaios de cronopotenciometria foram realizados variando-se a corrente de 1 mA a 4 mA. Os valores de capacitância calculados são mostrados na Tabela 4.8. Mesmo quando testados em correntes mais altas, os eletrodos

apresentaram valores significativos de capacitância. Este fato pode ser atribuído a alguns fatores, tais como: boa condutividade elétrica do substrato, formação de dupla camada elétrica, grande área superficial dos nanotubos de carbono e alta eficiência de transferência de elétrons.

Figura 4.61 - Curvas de carga/descarga dos CNTs para diferentes correntes aplicadas.



Fonte: Produção do Autor.

Tabela 4.8 - Resultados de capacitância específica para os eletrodos de CNTs (Considerando a área de eletrodo de 0,385 cm²).

CORRENTE	CAPACITÂNCIA
1 mA	576 mF/cm ²
2 mA	571 mF/cm ²
4 mA	477 mF/cm ²

Fonte: Produção do Autor.

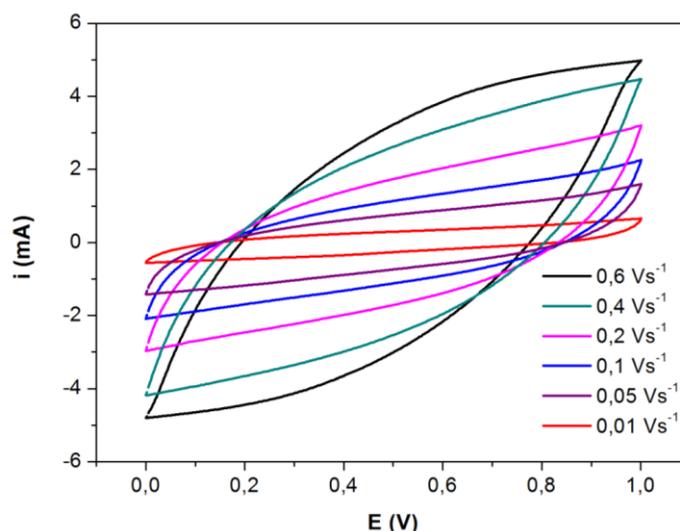
4.6.2 Desempenho eletroquímico CNTs/grafite e CNTs esfoliados/grafite

Nesta etapa foram analisados os CNTs depositados utilizando o método MWCVD e CNTs esfoliados por 2 minutos, em soluções salinas (NaCl) com concentração de 35000 ppm (água salina) e 3000 ppm (água salobra). As análises eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria foram utilizadas para avaliar o desempenho destes materiais como eletrodos para deionização capacitiva.

4.6.2.1 CNTs/grafite – água salobra

Na Figura 4.62 são mostrados os voltamogramas dos testes dos CNTs em água salobra. É possível avaliar que não houve ocorrência de processos redox significativos, isto é, com correntes maiores do que as correntes capacitivas. No entanto, os voltamogramas não apresentaram formato retangular, o que está diretamente relacionado à alta resistência à transferência de elétrons. Há uma diferença significativa entre este voltamograma e os obtidos nos testes utilizando água salina. Isto se deve ao fato de que a água salina apresenta uma condutividade muito superior à água salobra, facilitando a transferência de elétrons no meio.

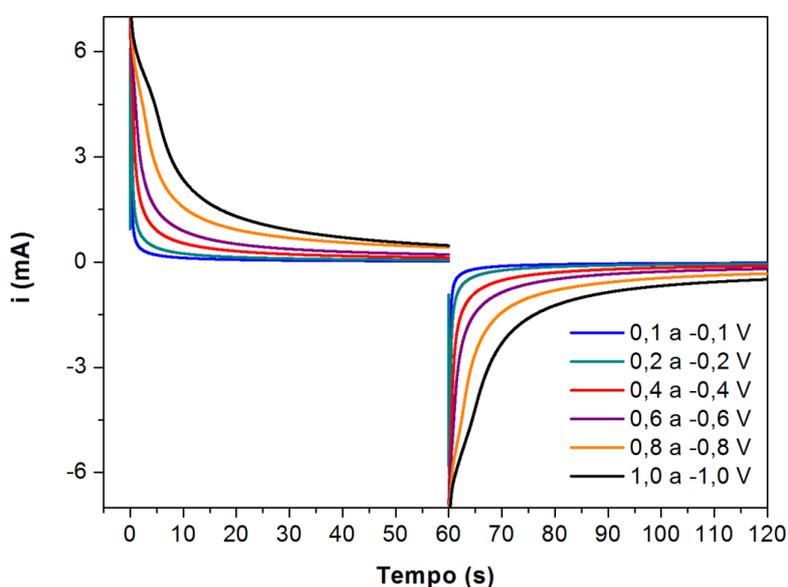
Figura 4.62 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs/Grafite em água salobra em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do Autor.

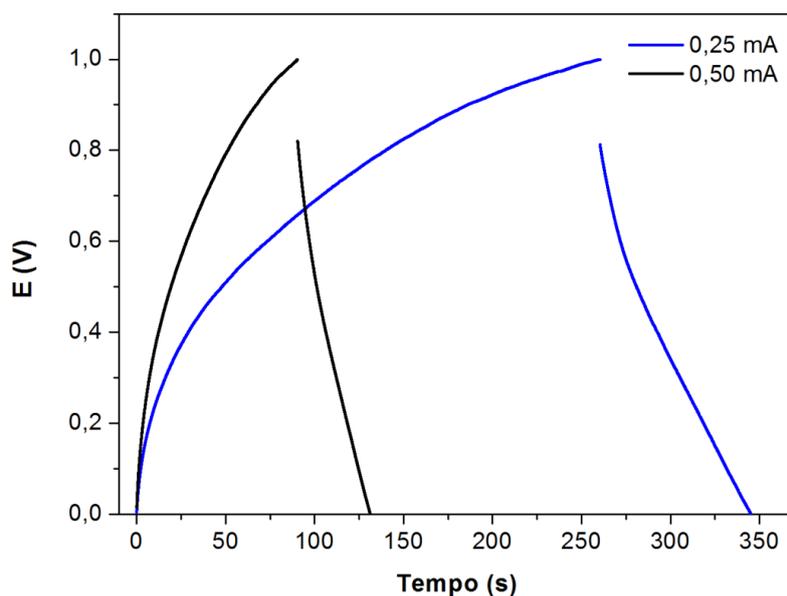
A partir da análise da Figura 4.63, é possível observar a ocorrência de processos faradaicos e não faradaicos na interface eletrodo/eletrólito. Com o aumento do potencial, a corrente tende a valores maiores que zero após o tempo estipulado (60 segundos), o que é um indicativo da ocorrência de reações de oxidação e redução na interface. Logo, pode-se inferir que houve colaboração de pseudocapacitância no valor final da capacitância.

Figura 4.63 - Curvas de cronoamperometria para CNTs/Grafite em água salobra em diferentes faixas de potencial.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.64 - Curvas de carga/descarga dos CNTs/Grafite em água salobra para diferentes correntes aplicadas.



Fonte: Produção do Autor.

As curvas de carga/descarga mostradas na Figura 4.64 apresentaram uma grande queda ôhmica, possivelmente relacionada à baixa condutividade do eletrólito utilizado. Os valores de capacitância específica são mostrados na Tabela 4.9. Observa-se que foram obtidos valores relativamente baixos de capacitância, o que está relacionado à alta resistividade do sistema.

Tabela 4.9 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs/Grafite em água salobra.

CORRENTE	CAPACITÂNCIA
0,25 mA	68 mF/cm ²
0,50 mA	64 mF/cm ²

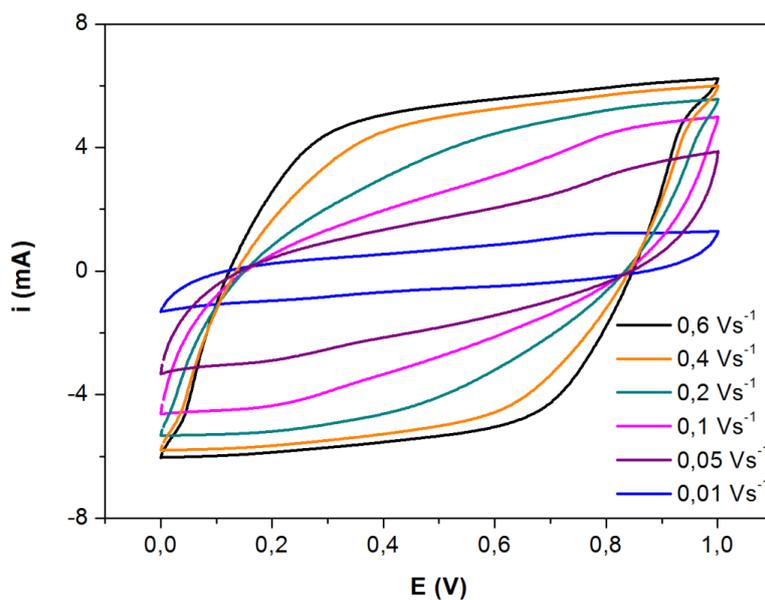
Fonte: Produção do Autor.

4.6.2.2 CNTs/grafite – água salina

Na Figura 4.65 são mostrados os voltamogramas dos testes dos CNTs em água salina. A partir da análise deles, é possível avaliar que não houve

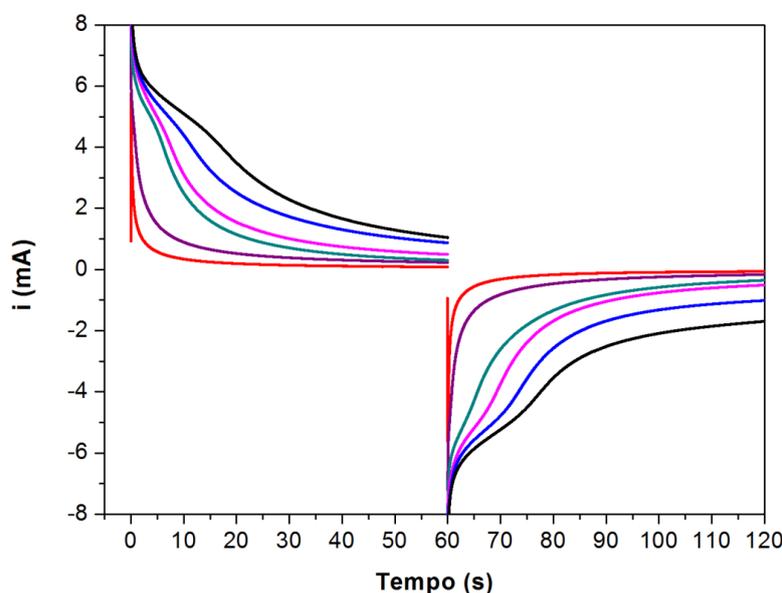
ocorrência de processos redox que apresentassem correntes maiores do que as correntes capacitivas. Além disso, os voltamogramas apresentaram formato retangular, isto é, o sistema apresentou baixa resistência à transferência de elétrons. Isto se deve ao fato de que a água salina apresenta uma condutividade muito superior, facilitando a transferência de elétrons.

Figura 4.65 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs/Grafite em água salina em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.66 - Curvas de cronoamperometria para CNTs/Grafite em água salina em diferentes faixas de potencial.



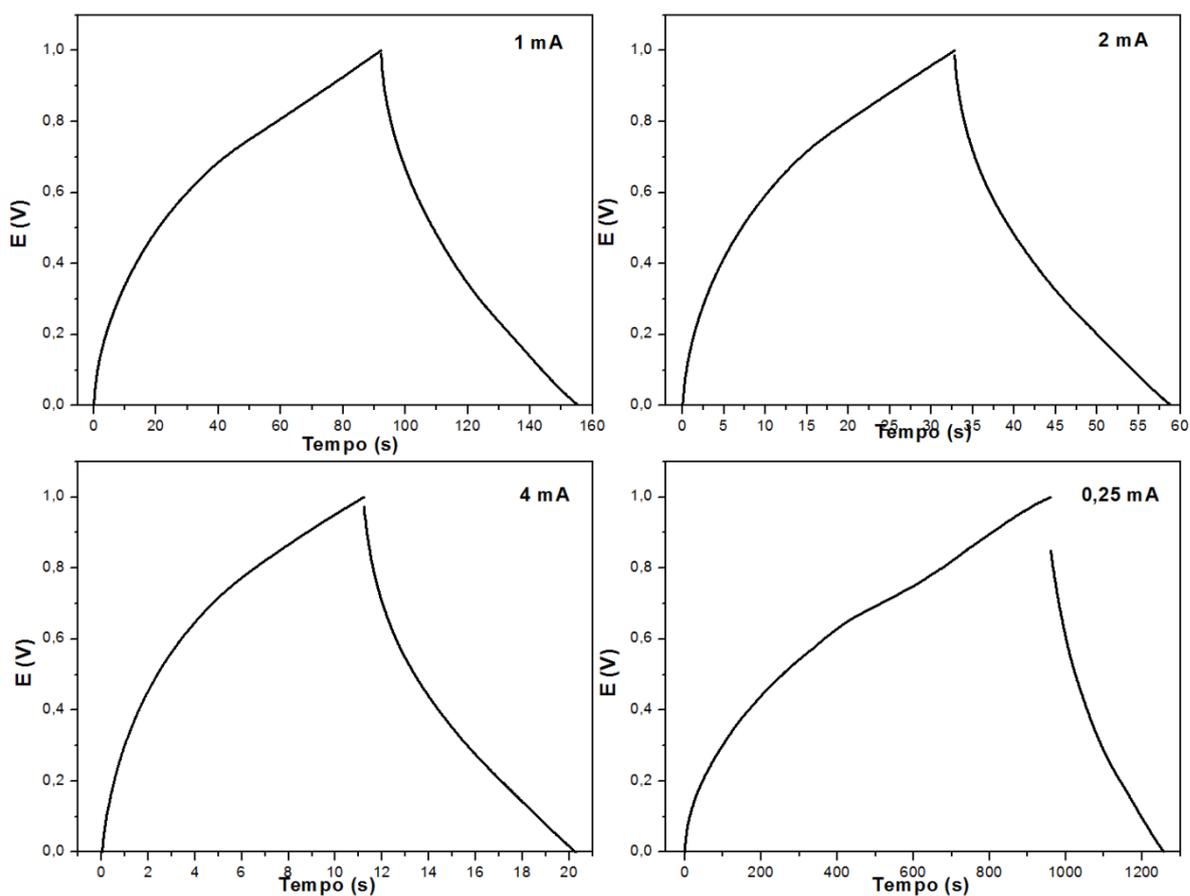
Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se as curvas de cronoamperometria mostradas na Figura 4.66, nota-se que as correntes referentes aos processos faradaicos atingem valores próximos a 2 mA para faixas de potencial mais altas. Isto é, há uma maior ocorrência de processos redox, se comparados com as correntes geradas por processos redox em água salobra.

Na Figura 4.67 são mostradas as curvas de carga e descarga para os eletrodos de CNTs em água salina. É possível notar que houve uma redução significativa da queda ôhmica quando aplicada uma corrente de 0,25 mA. Além disso, foi possível obter os ciclos de carga e descarga em correntes mais elevadas. Isto é, os eletrodos, quando testados em água salina, apresentaram uma maior capacitância, o que está diretamente relacionado à resistividade do substrato, à área superficial e à eficiência na transferência de elétrons. Todavia, visto que não houve modificações nos eletrodos, a maior transferência de elétrons pode ser relacionada à maior condutividade do eletrólito.

Na Tabela 4.10 são mostrados os valores de capacitância obtidos para diferentes correntes.

Figura 4.67 - Curvas de carga/descarga dos CNTs/Grafite em água salina para diferentes correntes aplicadas.



Fonte: Produção do Autor.

Tabela 4.10 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs/Grafite em água salina.

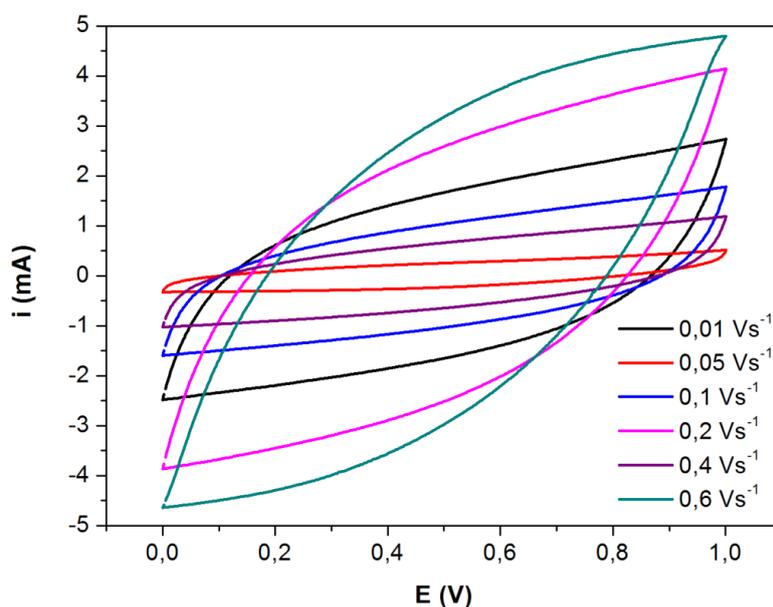
CORRENTE	CAPACITÂNCIA
0,25 mA	229 mF/cm ²
1,00 mA	160 mF/cm ²
2,00 mA	136 mF/cm ²
4,00 mA	96 mF/cm ²

Fonte: Produção do Autor.

4.6.2.3 CNTs unzipping/grafite – água salobra

Os voltamogramas dos CNTs “unzipping” em água salobra são mostrados na Figura 4.68. O perfil das curvas foi semelhante ao obtido para em água para os CNTs em água salobra. Fica evidente a alta resistência à transferência de elétrons relacionada à baixa condutividade do eletrólito.

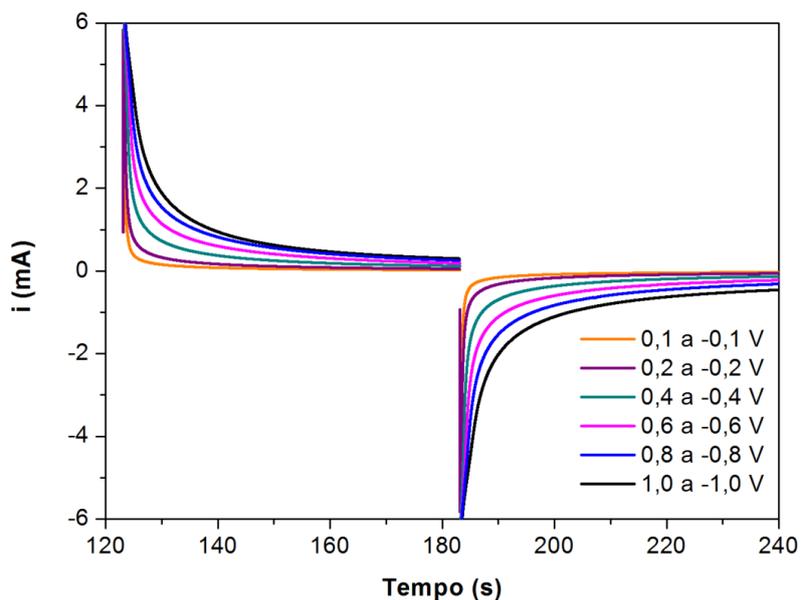
Figura 4.68 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs Unzipping/Grafite em água salobra em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do Autor.

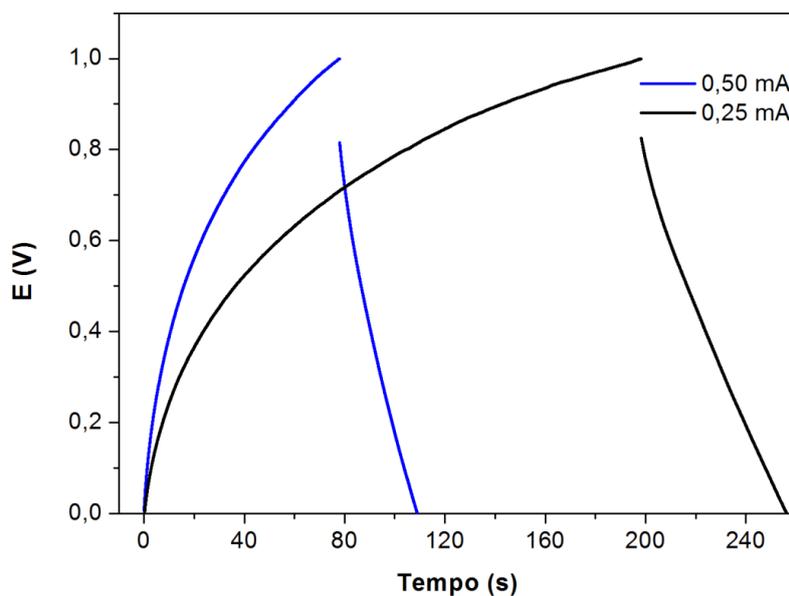
A partir da análise das curvas de cronoamperometria mostradas na Figura 4.69, observa-se que, mesmo para janelas de potenciais maiores, as correntes relacionadas à processos faradaicos estão abaixo de 1 mA. Em comparação aos CNTs em água salobra, houve uma redução da colaboração da pseudocapacitância na capacitância final obtida para este material.

Figura 4.69 - Curvas de cronoamperometria para CNTs Unzipping/Grafite em água salobra em diferentes faixas de potencial.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.70 - Curvas de carga/descarga dos CNTs unzipping/Grafite em água salobra para diferentes correntes aplicadas.



Fonte: Produção do Autor.

Tabela 4.11 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs unzipping/Grafite em água salobra.

CORRENTE	CAPACITÂNCIA
0,25 mA	45 mF/cm ²
0,50 mA	50 mF/cm ²

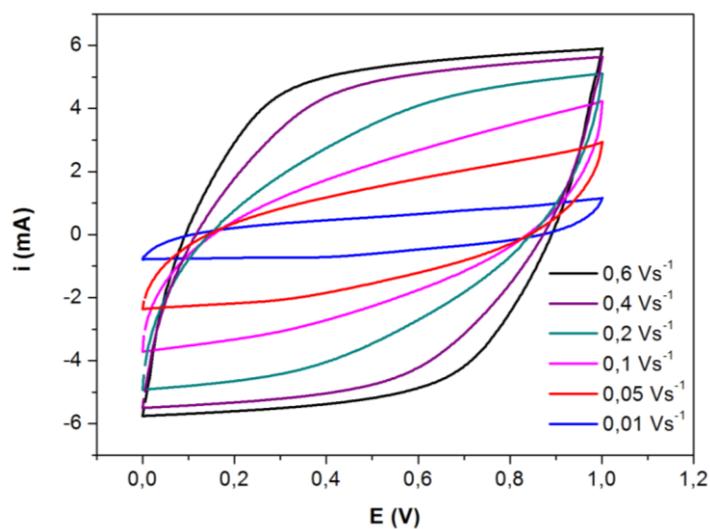
Fonte: Produção do Autor.

As curvas de carga e descarga são mostradas na Figura 4.70. É possível notar que, assim como para os CNTs, há uma queda ôhmica relacionada à baixa condutividade do eletrólito. Contudo, os valores de capacitância mostrados na Tabela 4.11 foram superiores aos valores obtidos para os CNTs em água salobra.

4.6.2.4 CNTs unzipping/grafite – água salina

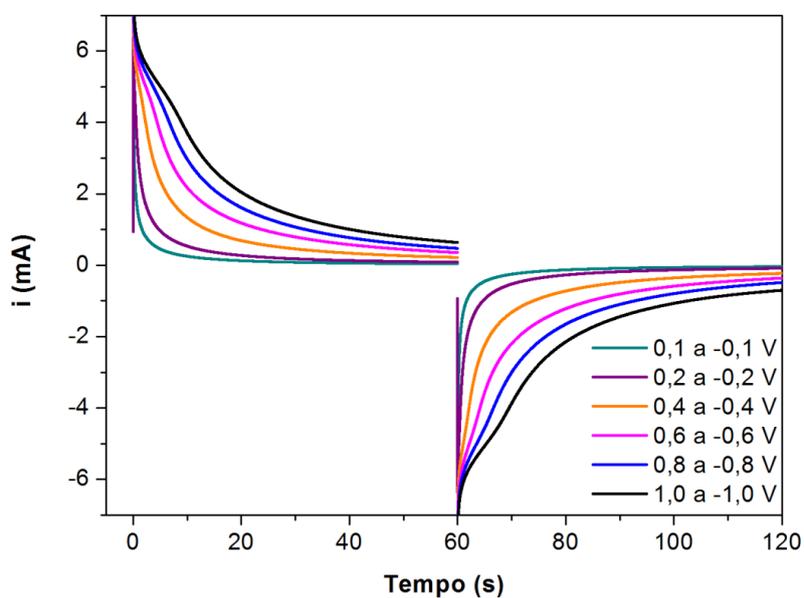
Na Figura 4.71 são mostrados os voltamogramas para as amostras de CNTs unzipping em água salina. Observa-se, assim como nos voltamogramas dos CNTs em água salina, um perfil retangular das curvas, isto é, o sistema apresenta uma baixa resistência à transferência de elétrons. Além disso, não é possível notar correntes relacionadas aos processos redox.

Figura 4.71 - Curvas de voltametria cíclica para CNTs Unzipping/Grafite em água salina em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.72 - Curvas de cronoamperometria para CNTs Unzipping/Grafite em água salina em diferentes faixas de potencial.

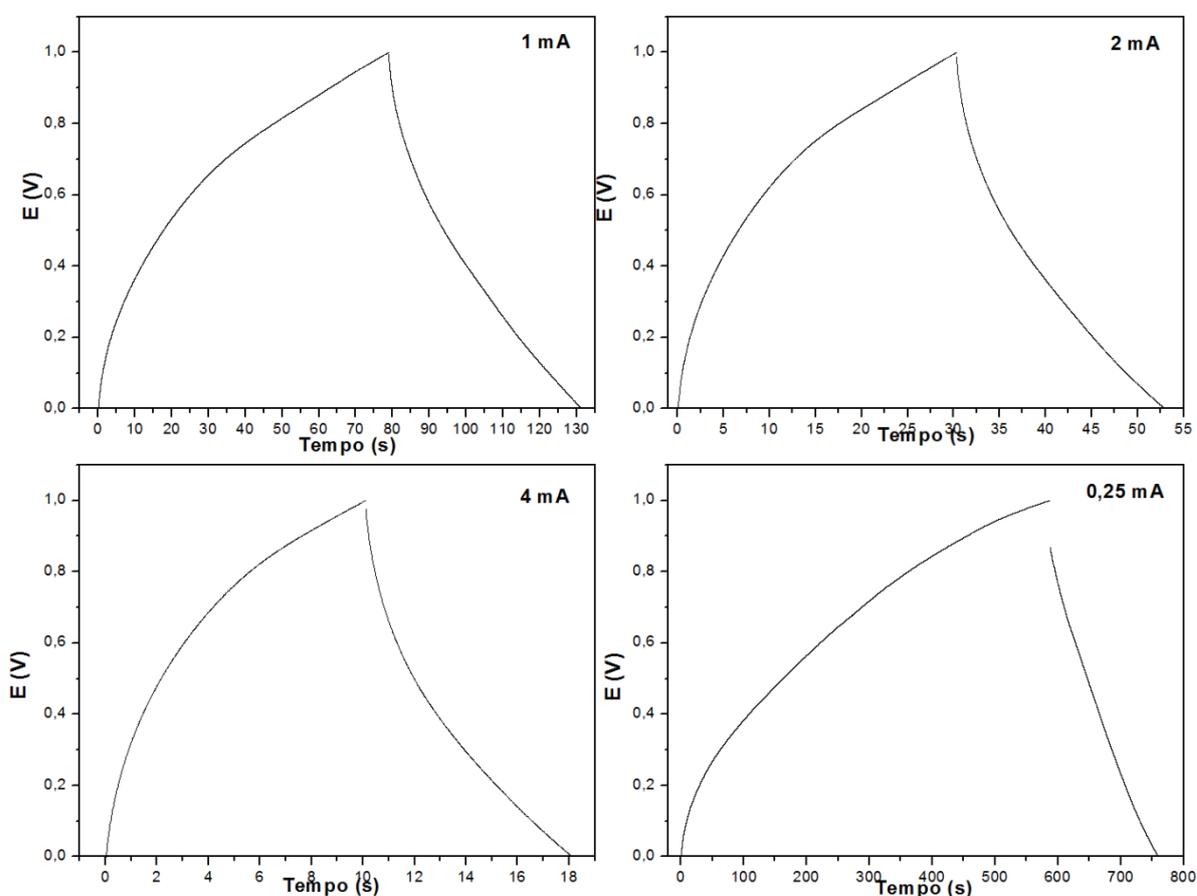


Fonte: Produção do Autor.

Analisando-se as curvas de cronoamperometria mostradas na Figura 4.72, observa-se que a corrente inicial aumenta com o potencial aplicado. Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.72, nota-se que as correntes referentes aos processos faradaicos atingem valores próximos acima de 1 mA para faixas de potencial mais altas. Isto é, há uma maior ocorrência de processos redox em relação aos CNTs Unzipping analisados em água salobra. Este mesmo comportamento foi observado para os CNTs. A maior concentração de sal na água pode gerar maior ocorrência de processos redox na célula.

Figura 4.73 - Curvas de carga/descarga dos CNTs Unzipping/Grafite em água salina para diferentes correntes aplicadas.



Fonte: Produção do Autor.

Tabela 4.12 - Valores de capacitância específica para os eletrodos de CNTs unzipping/Grafite em água salina.

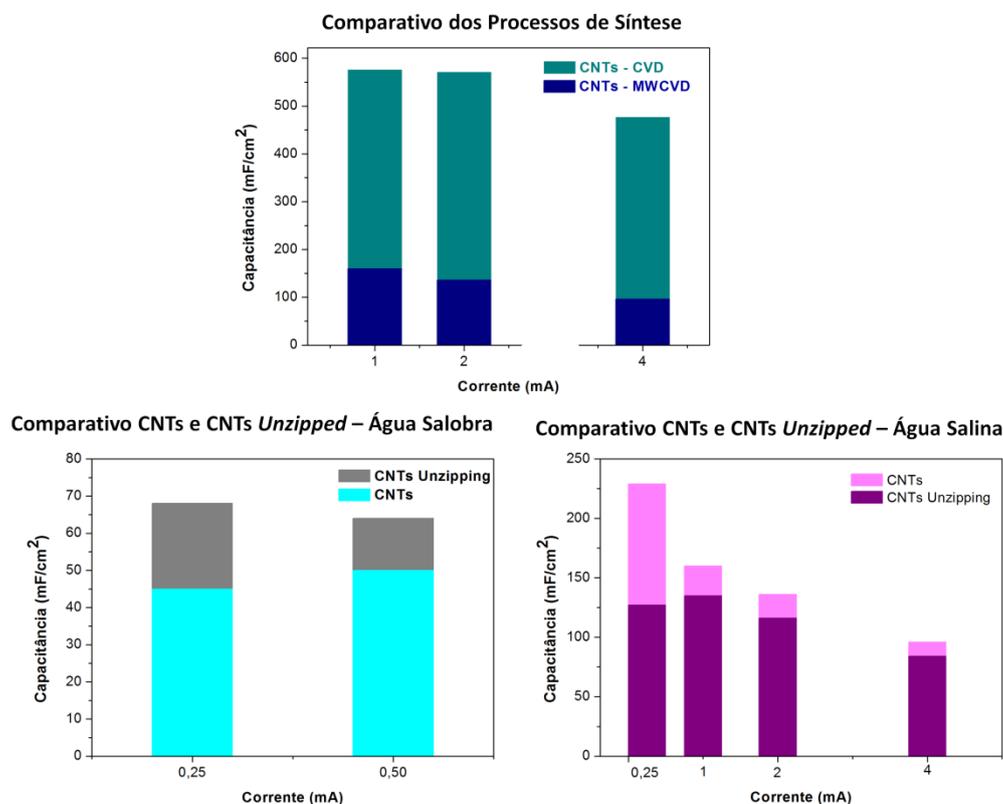
CORRENTE	CAPACITÂNCIA
0,25 mA	127 mF/cm ²
1,00 mA	135 mF/cm ²
2,00 mA	116 mF/cm ²
4,00 mA	84 mF/cm ²

Fonte: Produção do Autor.

As curvas de carga e descarga para os CNTs “unzipping” testados em água salina são apresentadas na Figura 4.73. Uma grande queda ôhmica foi observada quando aplicada uma corrente de 0,25 mA. Assim como para os CNTs, foi possível obter os perfis de carga e descarga para correntes elevadas, o que se deve à baixa resistividade do meio, em relação ao sistema com água salobra. Os valores de capacitância específica são mostrados na Tabela 4.12.

Os gráficos comparativos das capacitâncias obtidas nos testes realizados com diferentes materiais em água salina e em água salobra são mostrados na Figura 4.74.

Figura 4.74 - Gráficos comparativos das capacitâncias das diferentes materiais em água salobra e em água salina.



Fonte: Produção do Autor.

Através da análise dos gráficos mostrados na Figura 4.74, fica evidente que os nanotubos obtidos por CVD térmico apresentaram uma capacitância superior aos CNTs obtidos por MWCVD. Isso pode ser atribuído ao fato do CVD permitir o crescimento de amostras com maior densidade de CNTs, devido à maior quantidade de carbono na atmosfera reativa.

No caso dos CNTs “unzipped”, há um aumento da capacitância quando este material é testado em água salobra. Contudo, este comportamento não é observado quando os testes são realizados em água salina. No caso da água salina, a maior diferença nos valores de capacitância foi observada quando aplicada uma corrente de 0,25 mA. Neste cenário, o material tenderá a ter maiores tempos tanto de carga quanto de descarga, isto é, haverá um maior tempo para a adsorção de sais na superfície do material. No caso dos CNTs, possivelmente este maior tempo possibilitou que houvesse adsorção de sais

internamente às estruturas, o que levou a um maior valor de capacitância. Todavia, no caso dos testes realizados em água salobra, os CNTs “unzipped” apresentaram um maior valor de capacitância pois a quantidade de sais para adsorção era baixa comparada à água salina, isto é, um maior tempo para este fenômeno não agregou no caso da adsorção de sais nos CNTs.

4.6.3 Deionização capacitiva

Ensaio de deionização capacitiva foram realizados com o intuito de avaliar o desempenho dos eletrodos de CNTs/grafite nesta aplicação. Foram utilizados eletrodos obtidos através do método CVD térmico, os quais foram funcionalizados por MWCVD utilizando oxigênio. Os parâmetros variados foram: n° de ciclos e tempo e fluxo das etapas de deionização, limpeza e exaustão. Para melhor avaliação foi calculada a capacidade de adsorção de sais (SAC) para cada ensaio (KANG et al., 2014). Considerar os seguintes fluxos: 2 – 4,3 ml/min; 3 – 6,5 ml/min; 4 – 8,7 ml/min e 5 – 10,8 ml/min.

O SAC foi calculado utilizando-se a Equação 4.2:

$$SAC = \frac{M_w \times (C_{inicial} - C_{final}) \times f \times t}{M_e \times N} \quad (4.2)$$

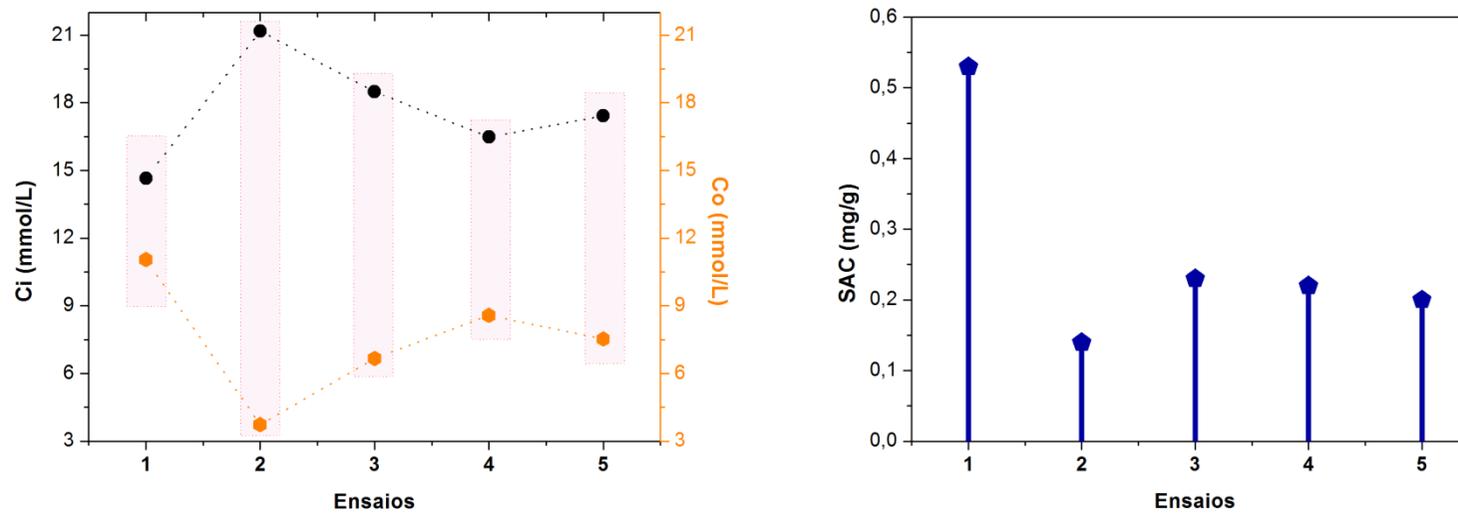
Onde M_w é a molar do NaCl, $C_{inicial}$ é a concentração inicial de sal, C_{final} é a concentração final de sal, f é o fluxo de bombeamento, t é o tempo de deionização, M_e é a massa dos eletrodos e N o número de ciclos.

Tabela 4.13- Parâmetros e resultados dos testes de deionização capacitiva.

Ensaio	N° Ciclos	Volume água (ml)	Volume água limpeza (ml)	DEIONIZAÇÃO		LIMPEZA		EXAUSTÃO		CONDUTIVIDADE (mS)	
				Tempo (s)	Fluxo	Tempo (s)	Fluxo	Tempo (s)	Fluxo	Efluente	Água Limpeza
1	60	20	20	60	3	60	3	30	5	31,86	24,04
2	40	50	50	60	2	60	2	30	5	46,06	8,11
3	20	50	50	60	2	60	2	30	5	40,2	14,5
4	20	30	30	30	3	30	3	20	4	35,84	18,67
5	20	30	30	30	3	30	3	60	4	37,87	16,37

Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.75 - (a) Correlação das concentrações do efluente e da água de limpeza. (b) Capacidade de adsorção de sal.



Fonte: Produção do Autor.

A partir da análise dos resultados de deionização capacitiva mostrados na Figura 4.75 e na Tabela 4.13, é possível notar que houve uma variação significativa da capacidade de adsorção de sal e das concentrações inicial e final de sal da água com a variação dos parâmetros de deionização. No ensaio 1, os fluxos de deionização e limpeza estavam mais altos, acarretando em um maior tempo de adsorção dos sais na superfície dos eletrodos, o que explica o valor alto de SAC. Entre os ensaios 2 e 3, com o aumento do número de ciclos houve uma redução da SAC, isto é, da eficiência dos eletrodos nas condições testadas. Provavelmente, o processo estabelecido para a etapa de limpeza não foi satisfatório, resultando na remoção incompleta dos sais da superfície dos eletrodos, o que ficou evidente quando aplicado um número de ciclos maior. Ambos os ensaios 4 e 5 apresentaram SAC semelhante, mostrando que a influência do tempo de exaustão é insignificante. Em relação aos demais ensaios, 4 e 5 apresentaram SAC menor.

5 CONCLUSÃO

A partir das análises dos resultados apresentados, é possível concluir que dentre os métodos de oxidação empregados, o que apresentou uma melhor eficácia foi o plasma de oxigênio. Contudo, o jato de plasma deverá ser estudado para utilização em tempos maiores de tratamento.

Em relação ao conteúdo de ferro no precursor, pode-se afirmar que a amostra crescida com precursor sem ferro obteve uma melhor oxidação, visto que há uma maior quantidade de oxigênio nas paredes dos nanotubos.

Além disso, tempos de oxidação muito altos, como 4 minutos, levam a uma degradação das paredes dos nanotubos sem esfoliá-los. Logo, nas próximas etapas do trabalho deverão ser testados tempos intermediários de tratamento.

A partir da análise dos resultados obtidos na avaliação dos parâmetros de síntese do método CVD, pode-se concluir que a variação feita na concentração de cânfora não foi significativa para afetar a qualidade dos nanotubos produzidos. Todavia, a adição de um fluxo de CO₂ como precursor secundário no processo de crescimento levou à obtenção de nanotubos de melhor qualidade cristalina. Tal resultado pode ser atribuído à possibilidade de haver corrosão do carbono amorfo por parte do gás. Tal resultado pode ser atribuído à possibilidade da preferência na formação de ligações C-O e C=O, em relação à formação de carbono na fase amorfa. Com relação ao tempo de crescimento, é possível afirmar que um maior tempo leva a formação de carbono amorfo, possivelmente pelo fato de extrapolar o tempo de atividade catalítica do catalisador. Por fim, temperaturas maiores levaram a formação de nanotubos de melhor qualidade, devido ao fato de haver um maior fornecimento de energia de ativação para formação dos CNTs, o que pode ter privilegiado a formação das formas mais estáveis do carbono, em relação às metaestáveis, tais como o carbono sp e sp² na fase amorfa.

Em relação ao estudo dos CNTs obtidos em diferentes substratos com os catalisadores de Fe₂Co e Fe₂Co com ferroceno, os nanotubos obtidos a 700°C apresentaram uma melhor qualidade cristalina de um modo geral. Além disso, nesta temperatura, o catalisador Fe₂Co com ferroceno promoveu crescimento

de nanotubos com menor razão I_D/I_G , comparado com os nanotubos obtidos com o catalisador Fe_2Co . Além disso, pôde-se observar que o catalisador Fe_2Co com ferroceno tem uma melhor aderência em substratos tridimensionais, como as fibras de vidro e carbono, o que pode estar relacionado ao modo de deposição do catalisador no substrato. Também foi possível observar que este catalisador apresentou um maior tempo de atividade catalítica, promovendo o crescimento de CNTs de maior comprimento. Ademais, os nanotubos obtidos com o Fe_2Co com ferroceno apresentaram menor densidade de defeitos em suas paredes.

Analisando os resultados da esfoliação dos CNTs por plasma de hidrogênio, foi possível observar que para pressões mais baixas (10 torr), um tempo maior de tratamento é necessário para que se criem defeitos nos nanotubos e para que a esfoliação ocorra a partir destes defeitos. Para esta pressão, o tempo ideal de exposição dos nanotubos ao plasma de hidrogênio foi de 20 minutos. No caso da utilização de pressões mais altas, pode-se observar que, devido às condições de tratamento mais severas, apenas tempos mais curtos (5 minutos) resultavam em esfoliação dos nanotubos. Para tempos mais longos observou-se a destruição completa ou parcial dos nanotubos de carbono.

Além disso, pode-se concluir que a esfoliação dos nanotubos de carbono é um método eficaz para aumentar a capacitância do material, além de melhorar suas características como supercapacitor (densidade de energia e densidade de potência).

Dentre os métodos testados nesta etapa do trabalho, os melhores resultados foram obtidos para a esfoliação utilizando um reator de MWCVD, visto que os valores de capacitância foram superiores, além de ser um método mais reproduzível do que a esfoliação por HFCVD. Em relação à esfoliação por HFCVD, apesar dos bons resultados obtidos, o método mostrou-se menos eficiente devido à necessidade de metano durante o processo de esfoliação, o que gerava a formação de outras estruturas, como carbono amorfo, durante a esfoliação. Além disso, sua baixa reprodutibilidade dificulta a produção de eletrodos para um deionizador capacitivo.

Já a esfoliação por MWCVD mostrou-se mais eficiente em diversos aspectos, tais como reprodutibilidade, aumento de capacitância e possibilidade de obtenção de nanotubos esfoliados durante o crescimento. Todavia, resultados mais promissores podem ser obtidos, tanto para os CNTs esfoliados quanto para CNTs “*unzipped*”, com estudos mais específicos em relação aos métodos de funcionalização de cada um desses materiais, levando-se em conta a estrutura apresentada.

A partir da análise dos resultados apresentados, conclui-se que o processo de esfoliação desenvolvido se apresenta como uma alternativa de aumentar a área eletroativa dos eletrodos de nanotubos de carbono de maneira controlada por processo de plasma. A reatividade dos íons do plasma com a superfície do material deve ser mais bem avaliada para que os parâmetros de controle do processo sejam considerados de forma a aperfeiçoar o processo de esfoliação sem que haja danos à estrutura dos CNTs. Os resultados de esfoliação mostraram ser possível o controle do grau de “*unzipping*” apenas pela variação de pressão após a síntese dos nanotubos. Neste sentido, o tratamento possibilita ainda a avaliação do grau de esfoliação em função da capacitância do material, com foco no desenvolvimento de sistemas de deionização capacitiva.

Em relação ao sistema de CDI estabelecido, pode-se afirmar que testes preliminares mostram um funcionamento satisfatório. Contudo, existem diversos fatores a serem considerados na montagem deste sistema, tais como: otimização dos tempos das etapas do processo de deionização, exaustão e regeneração, grau de adsorção de moléculas na superfície dos eletrodos, separação entre os caminhos percorridos pela água salobra e pela água responsável pela regeneração, entre outros.

A aplicação de CNTs obtidos via método CVD térmico como eletrodos para sistemas CDI mostraram resultados eletroquímicos promissores. A capacitância dos materiais obtidos foi considerável, levando-se em conta que os testes realizados foram feitos com água salobra, eletrólito não comumente utilizado em testes de materiais supercapacitores. Além disso, a relativamente baixa contribuição de pseudocapacitância na capacitância final do material

aumenta o potencial de aplicação do mesmo em sistemas CDI, devido ao grande potencial de completa regeneração.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Analisando-se os resultados obtidos neste trabalho, foram definidos os seguintes objetivos para o prosseguimento do desenvolvimento do projeto:

- Estudos da variação dos parâmetros de jato de plasma e sua influência na funcionalização dos materiais;
- Aplicação dos diferentes materiais obtidos (nanotubos de carbono parcialmente e completamente esfoliados) em deionização capacitiva;
- Análise da influência da funcionalização do substrato de grafite anteriormente à deposição de catalisador para avaliação da molhabilidade;
- Aprimoramento do sistema CDI apresentado nesta tese;
- Análise dos parâmetros de CDI no SAC obtido;
- Análise da viabilidade de aplicação do processo de esfoliação por MWCVD em amostras sintetizadas por CVD-Térmico;
- Análises eletroquímicas dos materiais obtidos em diferentes soluções salinas.

7 TRABALHOS PUBLICADOS

PINHEIRO, R. A. et al. Water Vapor Extraction from Humid Air by Super-Hydrophilic VACNTs Growth on Stainless Steel Screen. **Functional Nanostructures Proceedings**, v. 1, p. 28–30, 2017.

PINHEIRO, R. A. et al. Water vapor condensation and collection by super-hydrophilic and super-hydrophobic VACNTs. **Diamond and Related Materials**, v. 87, n. March, p. 43–49, 2018.

PINHEIRO, R. A. et al. Water Vapor Condensation from Atmospheric Air by Super-Hydrophobic VACNTs Growth on Stainless Steel Pipes. **MRS Advances**, n. May, p. 1–8, 24 maio 2019.

SILVA, A. A. et al. Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes by Hydrogen Plasma. **Functional Nanostructures Proceedings**, p. 31–33, 2017a.

SILVA, A. A. et al. Thin-film nanocomposites of BDD/CNT deposited on carbon fiber. **Diamond and Related Materials**, v. 75, n. 2016, p. 116–122, 2017b.

SILVA, A. A. et al. Synthesis and Characterization of Carbon Fiber Based Porous CNTs-RGO/BDD for Application as Microelectrodes. **MRS Advances**, v. 2, n. 41, p. 2247–2252, 8 maio 2017c.

SILVA, A. A. et al. Influence of catalyst particles on multi-walled carbon nanotubes morphology and structure. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 26, n. 5, 2018a.

SILVA, A. A. et al. Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 446, p. 201–208, 2018b.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, S.; CARREAU, P. J.; DERDOURI, A. Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: rheology, conductivity and mechanical properties. **Polymer**, v. 51, n. 4, p. 922–935, 2010.
- ACCOMAZZO, M. A.; EVANS, S. Electrochemically controlled ion exchange. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 116, n. 2, p. 309, 2007.
- AIN A. SONIN; RONALD F. PROBSTEIN. A hydrodynamic theory of desalination by electrodialysis. **Desalination**, v. 5, p. 293–329, 1968.
- ANDELMAN, M. Flow through capacitor basics. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 2, p. 262–269, 2011.
- ANDERSON, M. A.; CUDERO, A. L.; PALMA, J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water: comparison to present desalination practices: will it compete? **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3845–3856, 2010.
- ANTUNES, E. F. et al. Analyses of residual iron in carbon nanotubes produced by camphor/ferrocene pyrolysis and purified by high temperature annealing. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 18, p. 8038–8043, 2011.
- AVLONITIS, S. A.; KOUROUMBAS, K.; VLACHAKIS, N. Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants. **Desalination**, v. 157, n. 1–3, p. 151–158, 2003.
- BAKER, R. T. K. et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 26, n. 1, p. 51–62, 1972.
- BAKER, R. T. K.; WAITE, R. J. Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 1, p. 101–105, 1975.
- BALBUENA, P. B. et al. Role of the catalyst in the growth of single-wall carbon nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 5, p. 1247–1258, 2006.

BAUER, J. R. D. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62p. Tese (Doutorado em Odontologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.

BIENER, J. et al. Advanced carbon aerogels for energy applications. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 656–667, 2011.

BIESHEUVEL, P. M. Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 258–264, 2009.

BIESHEUVEL, P.M.; LIMPT, B.; VAN DER WAL, A. Dynamic adsorption/desorption process model for capacitive deionization. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 14, p. 5636–5640, 2009.

BIESHEUVEL, P. M. et al. Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, n. 1, p. 239–248, 2011.

BIESHEUVEL, P. M.; VAN DER WAL, A. Membrane capacitive deionization. **Journal of Membrane Science**, v. 346, n. 2, p. 256–262, 2010.

BOKOBZA, L. et al. Vibrational and electrical investigations of a uniaxially stretched polystyrene/carbon nanotube composite. **Vibrational Spectroscopy**, v. 67, p. 6–13, 2013.

BOKOBZA, L.; BRUNEEL, J. L.; COUZI, M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 57–63, 2014.

BOND, A. M. et al. Assessment of conditions under which the oxidation of ferrocene can be used as a standard voltammetric reference process in aqueous media. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 2853–2860, 15 dez. 1987.

BOWER, C. et al. Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid. **Chemical Physics Letters**, v. 288, n. 2–4, p. 481–486, 1998.

- BRANCA, C. et al. Characterization of carbon nanotubes by TEM and infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 11, p. 3469–3473, 2004.
- CANO-MÁRQUEZ, A. G. et al. Ex-MWNTs: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 4, p. 1527–1533, 2009.
- CAO, A. et al. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 344, n. 1–2, p. 13–17, 2001.
- CASTAGNOLA, M. et al. The electron donor properties of ferrocene: the oxidation of ferrocene by carboxylic acids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 60, n. 1, p. C17–C18, out. 1973.
- CASTRO, M. et al. Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of Carbon Nanotubes (CNT) Conductive Polymer Nanocomposites (CPC) sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 159, n. 1, p. 213–219, 2011.
- CHANG, L. M.; DUAN, X. Y.; LIU, W. Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 285–290, 2011.
- CHARLIER, J. C.; BLASE, X.; ROCHE, S. Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 2, p. 677–732, 2007.
- CHEN, C. et al. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H₂O plasma treatment. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 2, p. 153–156, 2011.
- CHEN, J. et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 282, n. 5386, p. 95–98, 1998a.
- CHEN, J. et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 282, n. 5386, p. 95–98, 1998b.
- CHEN, J. H. et al. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1193–1197, 2002a.

- CHEN, J. H. et al. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. **Carbon**, v. 40, p. 1193–1197, 2002b.
- CHEN, T.; DAI, L. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. **Materials Today**, v. 16, n. 7–8, p. 272–280, 2013.
- CHEN, Z. et al. A study of the effect of carbon characteristics on capacitive deionization (CDI) performance. **Desalination**, v. 433, p. 68–74, 2018.
- CHOUDHARY, N.; HWANG, S.; CHOI, W. **Handbook of Nanomaterials Properties**. Berlin: Springer, 2014.
- CIPOLLINA, A.; MICALE, G.D.M.; RIZZUTI, L. (Ed.). **Seawater desalination: conventional and renewable energy processes**. [S.l.]: Springer, 2009.
- CONWAY, B. E. Similarities and differences between supercapacitors and batteries for storing electrical energy. **Electrochemical Supercapacitors**, n. 2, p. 11–32, 1999.
- CUESTA, A.; DHAMELIN COURT, P.; LAUREYNS, J. Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1523–1532, 1994.
- DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002.
- DAI, K. et al. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 59, n. 16, p. 1989–1992, 2005.
- DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.
- DELCOURT-LANCON ALICE. **Electrochemical analysis supported by macro and microelectrode array**. [S.l.]: Durham University, 2011.
- DINH, T. M. et al. High resolution electrochemical micro-capacitors based on oxidized multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 476, p. 012106, 2013.
- DOGRU, I. B. et al. Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned carbon nanotubes grown on aluminum foils. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 26, n. 3, p. 232–236, 2016.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications**. Nova York: Springer, 2001.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v.409, n.2, p.47-99, 2005.

DU, C.; PAN, N. Carbon nanotube-based supercapacitors. **Nanotechnology Law & Business**, p. 569–576, 2007.

EBBESEN, T. W. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 382, n. 6586, p. 54–56, 1996.

ELIMELECH, M.; PHILLIP, W. A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment. **Science**, v. 333, n. 6043, p. 712–717, 2011.

FANG, J. et al. Carbon nanotubes on nanoporous alumina: from surface mats to conformal pore filling. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2014.

FARMER, J. C. et al. Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 159–169, 1996.

GABELICH, C. J.; TRAN, T. D.; SUFFET, I. H. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 13, p. 3010–3019, 2002.

GAO, G. et al. Heat-initiated chemical functionalization of graphene. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 20034, 2016.

GAO, J. F. et al. CNTs/ UHMWPE composites with a two-dimensional conductive network. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p. 3530–3532, 2008.

GOHIER, A. et al. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. **Carbon**, v. 46, n. 10, p. 1331–1338, 2008.

GÓMEZ, S. et al. Intensity of sulfonitric treatment on multiwall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 689, p. 135–141, 2017.

GOODING, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: a review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049–3060, 2005.

GRUJICIC, M. et al. UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1–4, p. 289–303, 2003.

GUPTA, V. K.; SALEH, T. A. Synthesis of carbon nanotube-metal oxides composites; adsorption and photo-degradation. In: STEFANO BIANCO (Ed.). **Carbon nanotubes: from research to applications**. [S.l.]: InTech, 2011. p. 368.

HEER, W. A.; CHATELAIN, A.; UGARTE, D. A carbon nanotube field-emission electron source. **Science**, v. 270, p. 1179–1180, 1995.

HIRAMATSU, M. et al. Aligned growth of single-walled and double-walled carbon nanotube films by control of catalyst preparation. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters**, v. 46, n. 12–16, 2007.

HIRLEKAR, R. et al. Carbon nanotubes and its applications: a review. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 2, n. 4, p. 17–27, 2009.

HUANG, H. et al. Controlled growth of nanostructured MnO₂ on carbon nanotubes for high-performance electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 152, p. 480–488, 2014.

HUIHENG, P.; LI, Q.; CHEN, T. **Industrial applications of carbon nanotubes**. [S.l.]: Elsevier, 2017.

HUMPLIK, T. et al. Nanostructured materials for water desalination. **Nanotechnology**, v. 22, n. 29, 2011.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Letters to Nature**, v. 363, p. 603–605, 1993.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 1991.

IJIMA, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. **Physica B: Condensed Matter**, v. 323, n. 1–4, p. 1–5, 2002.

JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2003.

JORIO, A. Raman spectroscopy in graphene-based systems: prototypes for nanoscience and nanometrology. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p. 1–16, 2012.

- JOURDAIN, V.; BICHARA, C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 58, p. 2–39, 2013.
- JUNG, Y. J. et al. Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO₂/Si patterns. **Nano Letters**, v. 3, n. 4, p. 561–564, 2003.
- KAMAT, A. et al. Chronoamperometric investigations of the electrode-electrolyte interface of a commercial high temperature PEM fuel cell. **Fuel Cells**, v. 10, n. 6, p. 983–992, dez. 2010.
- KANG, J. et al. Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization. **Desalination**, v. 352, p. 52–57, 2014.
- KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes: a review. **Journal of Materiomics**, v.2, n.1, p.37-54, 2016.
- KUMAR, M. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. In: YELLAMPALLI, S. (Ed). **Nanotechnology perceptions**. [S.l.]: IntechOpen, 2011. p. 7–28.
- KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739–3758, 2010.
- KWO, J. L. et al. Characteristics of flat panel display using carbon nanotubes as electron emitters. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3, p. 1270–1274, 2000.
- LEE, G. et al. A facile method for preparing CNT-grafted carbon fibers and improved tensile strength of their composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 69, p. 132–138, 2015.
- LI, H. et al. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 4923–4928, 2008.
- LI, H. et al. Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 37, p. 6773–6779, 2009.

- LI, H. et al. Reduced graphene oxide and activated carbon composites for capacitive deionization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 31, p. 15556–15561, 2012.
- LI, H. et al. The study of capacitive deionization behavior of a carbon nanotube electrode from the perspective of charge efficiency. **Water Science and Technology**, v. 71, n. 1, p. 83–88, 2015.
- LI, H.; MA, Y.; NIU, R. Improved capacitive deionization performance by coupling TiO₂ nanoparticles with carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 93–100, 2016.
- LI, M.; CHEN, Q.; ZHAN, H. Ultrathin manganese dioxide nanosheets grown on partially unzipped nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance asymmetric supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 236–243, 2017.
- LI, M.; HE, H. Study on electrochemical performance of multi-wall carbon nanotubes coated by iron oxide nanoparticles as advanced electrode materials for supercapacitors. **Vacuum**, v. 143, p. 371–379, 2017.
- LINK, C. Electrochemical double-layer capacitors using carbon nanotube electrode structures. **Proceedings of the IEEE**, v.97, n.11, p.1837-1847, 2017.
- LOBO, A. O. et al. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. **Materials Letters**, v. 70, p. 89–93, 2012.
- MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 697, 1983.
- MAGAZINEL, N. Purification with a pinch of salt. **Desalination**, v. 452, n. March 2008, p. 260–261, 2011.
- MAGREZ, A. et al. Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: towards high yield and low temperature growth. **Materials**, v. 3, n. 11, p. 4871–4891, 2010.
- MARTÍNEZ, M. T. et al. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation. **Carbon**, v. 41, n. 12, p. 2247–2256, 2003.
- MENG, L.; FU, C.; LU, Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 7, p. 801–810, 2009.

MEZHER, T. et al. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. **Desalination**, v. 266, n. 1–3, p. 263–273, 2011.

MILOWSKA, K. Z. et al. Carbon nanotube functionalization as a route to enhancing the electrical and mechanical properties of Cu-CNT composites. **Nanoscale**, v. 11, n. 1, p. 145–157, 2019.

MISHRA, S. K. et al. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 199, p. 190–200, 2014.

MOHAMMADI, S.; KOLAHDOUZ, Z.; MOHAJERZADEH, S. Hydrogenation-assisted unzipping of carbon nanotubes to realize graphene nano-sheets. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 7, p. 1309–1316, 2013.

MÖHWALD, M. et al. Activation of the electrical conductivity on non-conductive MWCNT-filled plastic moldings by laser processing. **Procedia Engineering**, v.100, p. 1591–1597, 2015.

MOLINA, Á. et al. Double potential step chronoamperometry at spherical electrodes and microelectrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 3, p. 376–381, 2008.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014.

MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINOOU, P.; OKPALUGO, T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 24, n. 2, p. 715, 2006.

MUTHA, H. K. . **Carbon nanotube electrodes for capacitive deionization**. [S.l.]: Massachusetts Institute of Technology, 2013.

NASEH, M. V. et al. Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1369–1379, 2010.

- NATSUKI, T. et al. Vibrational frequencies and Raman radial breathing modes of multi-walled carbon nanotubes based on continuum mechanics. **Journal of Materials Science Research**, v. 2, n. 4, p. 1–11, 2013.
- NGUYEN, S. T. et al. Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 414, n. February, p. 352–358, 2012.
- NIU, C. et al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 11, p. 1480–1482, 1997.
- OLADUNNI, J. et al. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 291–320, 2018.
- OREN, Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). **Desalination**, v. 228, n. 1–3, p. 10–29, 2008.
- OZTURK, Z. et al. Hydrogen storage in heat welded random CNT network structures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 403–411, 2015.
- PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.
- PARK, J. S. et al. G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene. **Carbon**, v. 47, n. 5, p. 1303–1310, 2009.
- PARK, K. K. et al. Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination. **Desalination**, v. 206, n. 1–3, p. 86–91, 2007.
- PENG, Z. et al. High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 14, p. 6603–6612, 2012.
- PERVAIZ, S. et al. Influence of tool materials on machinability of titanium- and nickel-based alloys: a review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 29, n. 3, p. 219–252, 2014.

- PORTET, C. et al. High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4174–4181, 2005.
- PÖTSCHKE, P. et al. Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10355–10363, 2005.
- PUECH, P. et al. Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 9, 2004.
- PUROHIT, R. et al. Carbon nanotubes and their growth methods. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 716–728, 2014.
- PYUN, S.-I. et al. Electrochemical methods. In: _____(Ed.). **Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium**. [S.I.]: Berlin, 2012. p. 11–31.
- QING, R. et al. Electronic property dependence of electrochemical performance for TiO₂/CNT core-shell nanofibers in lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 180, p. 295–306, 2015.
- QUN, P. A. N.; WENMAO, T. U.; LAN, D. Characteristics of electric double layer in different aqueous electrolyte solutions for supercapacitors. **Wuhan University Journal of Natural Sciences**, v. 17, n. 3, p. 200–201, 2012.
- RADHI, M. M. Electrochemical characterization of the redox couple of Fe(III)/Fe(II) mediated by grafted polymer reference electrode (GPPE). **Research on Chemical Intermediates**, v. 40, n. 5, p. 1975–1987, 2014.
- SAGHAFI, M. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes and their electrochemical performance in supercapacitors. **Current Applied Physics**, v.14, n. 10, p. 1335–1343, out. 2014.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. [S.I.]: Imperial College, 1998.
- SANO, E.; AKIBA, E. Electromagnetic absorbing materials using nonwoven fabrics coated with multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 78, p. 463–468, 2014.
- SHELLER, P. R. **Some aspects of electrochemistry of interfaces**. [S.I.]: Elsevier, 2014. v. 2

SE, K. et al. Electrochemical properties of multi-walled carbon nanotubes treated with nitric acid for a supercapacitor electrode. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 664–669, 2016.

SEMIAT, R. Critical review energy issues in desalination processes. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 22, p. 8193–8201, 2008.

SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, n. 7185, p. 301–310, 2008.

SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2901–2912, 2010.

SHI, X. et al. Recent advances of graphene-based materials for high-performance and new-concept supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 25–42, 2018.

SHIKLOMANOV, I. A. Appraisal and assessment of world water resources. **Water International**, v. 25, n. 1, p. 11–32, 2000.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, v. 7, n. 11, p. 845–54, 2008.

SINGHAL, R. K. et al. Remediation of malathion contaminated soil using zero valent iron nano-particles. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 76–82, 2012.

SUDESH et al. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 9, p. 095008, 2013.

SUN, Y.-P. et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, 2002.

SUSS, M. E. et al. Capacitive desalination with flow-through electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9511, 2012.

TEMPEL, H.; JOSHI, R.; SCHNEIDER, J. J. Ink jet printing of ferritin as method for selective catalyst patterning and growth of multiwalled carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1–2, p. 178–183, 2010.

- TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 419–501, 2003.
- TERSOFF, J.; RUOFF, R. S. Structural properties of a carbon-nanotube crystal. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 5, p. 676–679, 1994.
- THOMSEN, C.; REICH, S. Double resonant raman scattering in graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 24, p. 5214–5217, 2000.
- TORRES, D.; PINILLA, J. L.; SUELVES, I. Unzipping of multi-wall carbon nanotubes with different diameter distributions: effect on few-layer graphene oxide obtention. **Applied Surface Science**, 2017.
- TSIERKEZOS, N. G. Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 289–302, 2007.
- UCHIDA, T.; KUMAR, S. Single wall carbon nanotube dispersion and exfoliation in polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 3, p. 985–989, 2005.
- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA. Cobalt and cobalt compounds. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 429–464, 2012.
- VERONESE, G. P. et al. Effects of Ni catalyst-substrate interaction on carbon nanotubes growth by CVD. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 37, n. 1–2, p. 21–25, 2007.
- VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- WANG, L. et al. Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 45, p. 18295, 2011a.
- WANG, L. et al. Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 45, p. 18295, 2011b.
- WIMALASIRI, Y.; ZOU, L. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance. **Carbon**, v. 59, p. 464–471, 2013.

WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. **Science**, v. 277, n. 5334, p. 1971–1975, 1997.

XIE, J. et al. Synthesis of aligned carbon nanotubes by microwave chemical vapour deposition and investigation of their covalent bonding with antibodies for bioapplications. **International Journal of Nanoparticles**, v. 1, n. 2, p. 119, 2008.

XIE, Y. et al. Hierarchically nanostructured carbon fiber-nickel-carbon nanotubes for high-performance supercapacitor electrodes. **Materials Letters**, v. 186, p. 70–73, 2016.

XIONG, C. et al. Reduced graphene oxide-carbon nanotube grown on carbon fiber as binder-free electrode for flexible high-performance fiber supercapacitors. **Composites Part B: Engineering**, v. 116, p. 7–15, 2017.

YAKOBSON, B. I.; BRABEC, C. J.; BERNHOLC, J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 14, p. 2511–2514, 1996.

YANG, L. Carbon nanostructures. **Nanotechnology-Enhanced Orthopedic Materials**, p. 97–120, 2015.

YANG, W. et al. Graphene in supercapacitor applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 416–428, 2015.

YE, J. et al. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. **Electrochemistry Communications**, v.7, n.3, p.249-255, 2005.

YU, M. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 637–640, 2000.

ZANG, X. et al. Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications. **Microelectronic Engineering**, v. 132, p. 192–206, 2015.

ZENG, A. et al. Plasma treated active carbon for capacitive deionization of saline water. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

ZHAI, Y. et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. **Advanced Materials**, v. 23, n. 42, p. 4828–4850, 2011.

ZHANG, D. et al. Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2–3, p. 415–419, 2006.

ZHANG, D. et al. Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 29, p. 14696–14704, 2012.

ZHANG, L. L.; XIONG, Z. Pillaring chemically exfoliated graphene oxide with CNT for photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation. **ACS Nano**, v. 4, n. 11, p.7030-7036, 2010.

ZHANG, W. et al. Physicochemical and engineering aspects competitive reduction of nitrate and iron oxides by *Shewanella putrefaciens* 200 under anoxic conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 445, p. 97–104, 2014.

ZHAO, R.; BIESHEUVEL, P. M.; VAN DER WAL, A. Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9520, 2012.

ZIEGLER, K. J. et al. Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes. **Nano**, v. 127, n. 8, p. 1541–1547, 2005.

ZORY, V. T. **Organic ion radicals**: chemistry and applications. Columbus, Ohio, USA: Marcel Dekker, 2003. v. 1

ZOU, L. et al. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2340–2348, 2008.

ZOU, L. Developing nano-structured carbon electrodes for capacitive brackish water desalination. In: NING, R. Y. **Expanding issues in desalination**. [S.l.]: IntechOpen, 2012.

ZOU, L.; MORRIS, G.; QI, D. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 329–340, 2008.