



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física
Curso de Física Bacharelado

Matheus Falcão de Sousa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
ACOPLADOS A LIGAS NANOPARTICULADAS DE FeCo UTILIZANDO A
REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO**

Fortaleza

2016

MATHEUS FALCÃO DE SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
ACOPLADOS A LIGAS NANOPARTICULADAS DE FeCo UTILIZANDO A
REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO**

Monografia apresentada ao curso de Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Área de concentração: Física da matéria condensada; Catálise.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki
– Universidade Federal do Ceará (UFC)

Fortaleza

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- S697s Sousa, Matheus Falcão de
 Síntese e caracterização de nanotubos de carbono acoplados a ligas nanoparticuladas de FeCo
 utilizando a reação de desidrogenação do etilbenzeno / Matheus Falcão de Sousa. – 2016.
 61 f. : il.
- Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
 Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2016.
 Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
 Área de concentração: Física da Matéria Condensada / Catálise.
 Inclui bibliografia.
1. Nanotubos de carbono. 2. Desidrogenação. 3. Difração de raios-X. 4. Temperatura.
 5. Análise térmica. 6. Microscopia eletrônica de varredura. 7. Espectroscopia Raman. I. Sasaki,
 José Marcos. II. Título.

CDD 620.5

MATHEUS FALCÃO DE SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
ACOPLADOS A LIGAS NANOPARTICULADAS DE FeCo UTILIZANDO A
REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO**

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, por acreditarem em mim com todo seu amor e apoio.

Ao meu orientador José Marcos Sasaki por ter me dado oportunidade de iniciar minha trajetória na pesquisa como bolsista de iniciação científica e ter dado todo o suporte e liberdade para desenvolver os trabalhos da melhor maneira possível, e por ter transmitido tantos ensinamentos e lições de vida ao longo da minha graduação.

Gostaria de agradecer também a Tiago Pinheiro Braga e Diego Felix Dias pela parceria no trabalho da liga FeCo, que foi o passo inicial para o amadurecimento na pesquisa.

Agradeço também a Erandir Brasil da Silva, pois sua ajuda foi fundamental para o prosseguimento desse trabalho. Muito obrigado.

Agradeço também a todos os integrantes do grupo LRX que tive o prazer de conviver durante esse período como bolsista. Vocês tornaram o ambiente de trabalho ainda mais agradável.

À galera do Langmuir. Obrigado pela ajuda.

Aos colegas de curso por todas as batalhas travadas e vencidas ao longo da graduação.

Ao professor Antoninho Valentini, pela participação na banca e por disponibilizar os equipamentos do Langmuir, fundamentais para a execução desse trabalho.

Ao professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela participação na banca e pelas medidas de Raman.

E a todos os professores que contribuíram para minha formação na graduação.

*“Sim, em meio à ramagem, minh’alma
plana; lá, como um pássaro descansa, e
canta, depois afia e penteia suas asas de
prata.”*

Andrew Marvell

RESUMO

A reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno foi utilizada no presente trabalho com o objetivo de ser estudada a natureza do coque depositado e desse verificar a formação de estruturas organizadas, na forma de nanotubos de carbono. Para realização da reação, foi utilizado um catalisador à base de Fe e Co na proporção 1:1. Além do objetivo de catalisar a reação de desidrogenação, a escolha desse catalisador para essa proporção teve como objetivo sintetizar a liga FeCo, utilizando o ambiente redutor proveniente da liberação de H₂. A reação foi feita em quatro temperaturas diferentes (700, 650, 600 e 550°C) e dois tempos diferentes (2h para as duas primeiras temperaturas e 4h para as duas últimas). Um fluxo de 25ml/min da mistura de N₂ e vapor de etilbenzeno aquecido foi mantido para todas as reações. Para caracterizar esses materiais foram utilizadas técnicas de difração de raios x (DRX), redução à temperatura programada (TPR), análise termogravimétrica (TG e DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios x (EDS) e espectroscopia Raman. Os resultados dessas caracterizações mostraram a formação de nanotubos de carbono acoplados à liga FeCo, mostrando que a reação de desidrogenação do etilbenzeno pode ser utilizada para objetivos diversos, além da produção de estireno. Dessa forma, o trabalho mostra que essa reação pode gerar materiais de alto valor científico, como nanotubos de carbono.

Palavras-Chave: Desidrogenação, Etilbenzeno, Nanotubos de Carbono, FeCo

ABSTRACT

The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene reaction was used in the present study in order to study the nature of the deposited coke and verify that the formation of organized structures in the form of carbon nanotubes. To perform the reaction, was used a Fe-Co based catalyst in the ratio 1:1. Besides the aim of catalyzing the reaction of dehydrogenation, the choice of this catalyst for this ratio aimed to synthesize the FeCo alloy, using the reducing environment from the release of H₂. The reaction was made at four different temperatures (700, 650, 600 and 550 ° C) and two different times (2 hours for the first two temperatures and 4h for the last two). A flow of 25 ml / min N₂ mixture with steam heating ethylbenzene was maintained for all reactions. To characterize these materials were used techniques of X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), thermal gravimetric analysis (TG and DTA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray (EDS) and Raman spectroscopy. The results of these characterizations show the formation of carbon nanotubes attached to the FeCo alloy, showing that the dehydrogenation reaction of ethylbenzene can be used for various purposes in addition to styrene production. Thus, the work shows that this reaction can generate high scientific value materials such as carbon nanotubes.

Keywords: Dehydrogenation, Ethylbenzene, Carbon nanotubes, FeCo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante e (c) Fulereo.....	18
Figura 2 - Tipos de nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) paredes múltiplas.....	19
Figura 3 - Processos de nucleação de nanotubos de carbono.....	21
Figura 4 – Fluxograma de síntese e caracterizações.....	26
Figura 5 – Feixe incidindo no cristal e sendo difratado.....	27
Figura 6 – Difratoograma para o catalisador utilizado na reação de DE.....	32
Figura 7 – (a) Difratoograma para amostra pós-reação a 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h.....	33
Figura 8 – (a) Difratoograma para amostra pós-reação a 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h.....	34
Figura 9 – (a) Difratoogramas para amostra pós-reação a 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h tratadas com HF.....	36
Figura 10 – (a) Difratoogramas para amostra pós-reação a 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h tratadas com HF.....	36
Figura 11 – Perfil de TPR para o catalisador.....	38
Figura 12 – (a) Perfis de TG e DTA para amostras pós-reação a 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h.....	40
Figura 13 – (a) Perfis de TG e DTA para amostras pós-reação a 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h.....	40
Figura 14 – (a) Perfis de TG e DTA para amostras pós-reação: (a) 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h tratadas com HF.....	42

Figura 15 – (a) Perfis de TG e DTA para amostras pós-reação: (a) 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h tratadas com HF.....	42
Figura 16 – (a) Gráficos de TG combinados para amostras pós-reação não tratadas e (b) para amostras tratadas em solução de HF.....	44
Figura 17 – (a) Gráficos de DTA para as amostras não tratadas e em (b) para a amostras tratadas em solução de HF.....	44
Figura 18 – (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação por 700°C por 2h e (b) mapa de EDS.....	45
Figura 19 – Imagem de microscopia eletrônica para amostra FeCo-C1 em outra região em menor escala.....	46
Figura 20 – (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 650°C por 2h e (b) mapa de EDS.....	47
Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica para amostra FeCo-C2 em outra região em menor escala.....	47
Figura 22 – (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 600°C por 4h e (b) em menor escala.....	48
Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra FeCo-C4.....	49
Figura 24 – Imagem de microscopia eletrônica para amostra FeCo-C4 em menor escala.....	49
Figura 25 – (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 700°C por 2h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.....	50
Figura 26 – Mapa de EDS da amostra FeCo-C1L.....	51
Figura 27 – (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 650°C por 2h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.....	51
Figura 28 – (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 600°C por 4h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.....	52

Figura 29 –(a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 550°C por 4h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.....	52
Figura 30 – Mapa de EDS para amostra FeCo-C4L.....	53
Figura 31 – Nanotubos de carbono presentes na amostra FeCo-C4L.....	54
Figura 32 – (a) Espectros Raman para a amostra FeCo-C1L, (b) FeCo-C2L, (c) FeCo-C3L e (d) FeCo-C4L.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura de amostras e variáveis estudadas.....	26
Tabela 2 – Resultados para o refinamento Rietveld.....	35
Tabela 3 – Larguras a meia altura para amostras não tratadas e tratadas com HF.....	37
Tabela 4 – Eventos de perda de massa para amostras pós-reação.....	41
Tabela 5 – Evento de perda de massa para amostras pós-reação tratadas com HF.....	43
Tabela 6 – Valores das razões entre as bandas D e G e larguras a meia altura para as amostras tratadas.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Desidrogenação do Etilbenzeno.....	15
1.2 Ligas nanoparticuladas de FeCo	16
1.3 O carbono e suas estruturas	17
1.3.1 Mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono	20
1.4 Liga FeCo e o carbono combinados	22
2 OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos gerais.....	22
2.2 Objetivos específicos.....	22
3 METODOLOGIA.....	24
3.1 Síntese do catalisador	25
3.2 Reação de desidrogenação do etilbenzeno	25
3.3 Variáveis estudadas	26
4 CARACTERIZAÇÕES	27
4.1 Difração de raios x (DRX)	27
4.2 Redução à temperatura programada (TPR).....	28
4.3 Análise termogravimétrica (DTG e DTA).....	29
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.5 Espectroscopia raman	31
5 RESULTADOS	32
5.1 Difração de raios x (DRX).....	32
5.1.1 Catalisador utilizado	32
5.1.2 Amostras pós-reação	33
5.1.3 Amostras pós-reação tratadas com HF	36
5.2 Redução à temperatura programada	38
5.3 Análise térmica (DTG e DTA).....	40
5.3.1 Amostras pós-reação	40
5.3.2 Amostras pós-reação tratadas com HF	42
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS	45
5.4.1 Amostras pós-reação	45
5.4.2 Amostras pós-reação tratadas com HF	49
5.5 Espectroscopia Raman	55

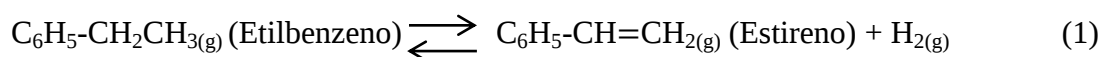
6 CONCLUSÃO.....	58
7 PERSPECTIVAS.....	60
REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

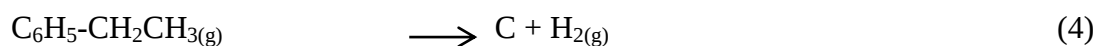
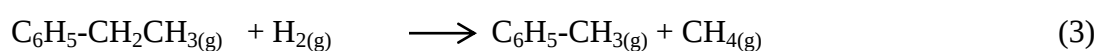
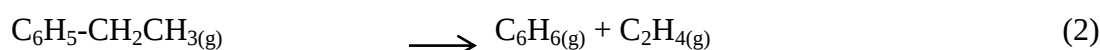
1.1 Desidrogenação do etilbenzeno

A reação catalítica de desidrogenação do etilbenzeno (DE) é uma reação de grande importância para a indústria [1], pois esta é responsável pela produção do estireno, que é precursor do poliestireno. O poliestireno é um material de grande interesse econômico por ser matéria prima para produção de plásticos, embalagens, isopor, etc. Devido a essa importância econômica a DE é constantemente objetivo de estudos, como no desenvolvimento de novos catalisadores que possam tornar a conversão do etilbenzeno em estireno mais eficiente e duradoura.

A reação de DE tem como característica ser uma reação endotérmica e tem como reação principal:



Mas também podem ocorrer reações secundárias, como:



Os catalisadores utilizados para a reação de DE são geralmente óxidos metálicos à base de Fe como a hematita (Fe_2O_3) [2], às vezes com adição de alguns promotores, como potássio e alumínio [3,4].

A liberação de H_2 proveniente da desidrogenação nas reação (1) e a deposição de carbono (coque) na reação (4) são fatores que são comumente relacionados à desativação do catalisador e consequentemente à diminuição da conversão de etilbenzeno em estireno. O hidrogênio liberado é responsável por reduzir os óxidos metálicos, que são fase ativa da DE, e o carbono depositado obstrui o acesso ao sítio catalítico, impedindo a passagem dos gases. Desta forma, os estudos de novos catalisadores são voltados para o contorno desses fatores responsáveis por diminuir a eficiência da reação.

No entanto a reação de DE pode ser explorada de maneira diversa, além do interesse na produção do estireno. Os catalisadores reduzidos e o carbono depositado, por estarem relacionados à diminuição da atividade catalítica, são considerados

produtos indesejados, mas o estudo desses produtos nesse tipo de reação, tais como suas interações ainda carecem de estudos.

Ligas metálicas, como a liga FeCo são produzidas por diversos métodos e rotas. A reação de DE, devido à alta liberação de H_2 poderia ser usada para produção de ligas nanoparticuladas aproveitando a atmosfera redutora gerada. Como processo simultâneo, a deposição de carbono também ocorre, mas o carbono proveniente dessa reação é comumente relacionado a carbono amorfo e de baixa organização estrutural. Hidrocarbonetos mais leves como metano (CH_4), como indicado na reação (3), na presença metais reduzidos, estão relacionados à formação de estruturas mais organizadas de carbono, como nanotubos de carbono [5].

Desta forma a DE pode se mostrar uma reação de multiaplicação, sendo uma alternativa para a produção de materiais de grande valor comercial, além do estireno.

1.2 Ligas nanoparticuladas de FeCo

A nanociência é atualmente uma das áreas de maior interesse da comunidade científica, pois hoje é de conhecimento comum que materiais de dimensões nanométricas possuem características e propriedades que materiais de maior dimensão não apresentam [6]. Além disso, a nanociência se apresenta como uma área multidisciplinar, visto que esses materiais são aplicáveis seja na biologia [7], química [8], medicina [7], etc. Dentre esses materiais, as ligas nanoparticuladas de FeCo vêm sendo foco de inúmeros trabalhos que exploram suas possíveis aplicações para tratamentos contra o câncer, liberação controlada de medicamentos no organismo [9], dentre outras aplicações devido suas propriedades únicas.

As ligas de FeCo fazem parte da classe de materiais magneticamente moles, que se caracterizam por serem facilmente magnetizados e desmagnetizados com a ação de um pequeno campo magnético. As ligas magnéticas moles se dividem em três categorias: ligas metálicas, intermetálicas e cerâmicas. A liga FeCo se encaixa como uma liga intermetálica, se destacando dentre os materiais comercialmente disponíveis, pois possui dentre estes a mais alta magnetização de saturação, alta temperatura de Curie, alta permeabilidade magnética e resistência mecânica [10-12].

Por possuírem essas características interessantes, o estudo de ligas de FeCo vem recebendo grande atenção nos últimos anos e já possuem estudos que tratam da produção desses materiais em diversas rotas de síntese, como sol gel convencional [13], moagem mecânica [14], método poliol [15] e co-precipitação [16]. No entanto, esses métodos citados anteriormente produziam ligas de alta instabilidade frente à oxidação e a exposição a soluções ácidas. Recentemente foi mostrado que a liga FeCo produzida pela rota de síntese utilizando o método sol-gel protéico, consegue produzir ligas nanoparticuladas estáveis a oxidação a temperaturas de até 400°C [17].

No entanto, visando aplicações na medicina, onde a liga pode ser utilizada no organismo, devido ao fato da necessidade de ser exposta em ambientes de alta acidez, é interessante obter esses materiais que também sejam estáveis a essas condições.

Uma maneira de produzir essas ligas e mantê-las estáveis a ambientes oxidantes e/ou ácidos seria revertê-las com um material que se mantenha estável à oxidação em condições de alta temperatura e estáveis a ambientes ácidos. Um material que possibilite obter essas condições de estabilidade é o carbono. A reação de DE pode ser uma rota que viabilize a produção de ligas nanoparticuladas de FeCo revertidas por carbono, criando um material resistente a condições adversas, seja de oxidação ou acidez.

1.3 O carbono e suas estruturas

Um dos elementos de talvez possua a maior quantidade estudos em nanociência e nanotecnologia, provavelmente seja o carbono. Por se tratar de um elemento que pode se apresentar sob diversas formas alotrópicas, como mostrado na **Figura 1**, que diferem por seus diferentes arranjos geométricos, o carbono atualmente é largamente estudado pela comunidade científica visando explorar as características únicas de cada uma dessas estruturas [18].

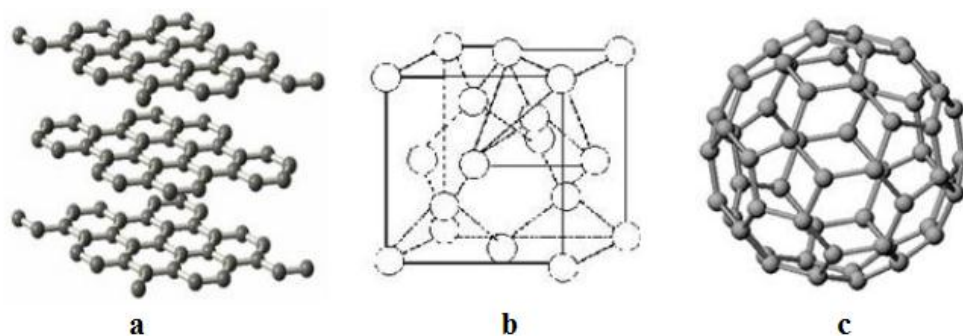


Figura 1. Formas alotrópicas do carbono: (a) Grafite, (b) Diamante e (c) Fulereno

O grafite se caracteriza por ser uma estrutura de carbono bastante estável, além de ser um bom condutor de calor e eletricidade. Já o diamante se caracteriza por ser a forma mais dura de carbono e um bom isolante térmico e elétrico. Os fulerenos, devido a sua forma tridimensional e suas ligações insaturadas e estrutura eletrônica, são bastante explorados na bioquímica e medicina [18].

O crescimento de estudos relacionados a estruturas de carbono se intensificou no início da década de 90, com a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima [19] e posteriormente a obtenção de uma única folha bidimensional de átomos de carbono, o grafeno. A descoberta dessas novas estruturas alotrópicas abriu um novo cenário na ciência do carbono.

Os nanotubos de carbono são conceitualmente formados por folhas cilíndricas de grafite, e geralmente são classificados em duas categorias: os nanotubos de paredes simples (SWNT) e nanotubos de paredes múltiplas (MWNT). A **Figura 2** ilustra essas categorias.

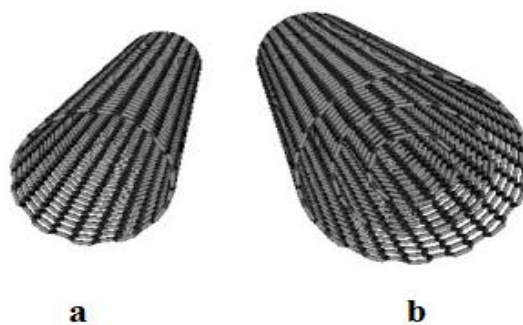


Figura 2. Tipos de nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) paredes múltiplas.

Os nanotubos de carbono possuem propriedades notáveis como alta rigidez mecânica, sendo até 100 vezes mais resistente que o aço, fazendo com que esses materiais possam ser aplicados em áreas como construção civil [20], para construção de vigas mais resistentes. Também podem ser explorados na indústria aeroespacial [21] como material para fuselagem. As propriedades referentes à condutividade térmica e elétrica dos nanotubos de carbono [22] também são muito promissoras, o que os torna materiais a serem explorados, como por exemplo, em células fotovoltaicas, para melhor conservação e distribuição de energia elétrica. Os nanotubos também possuem potenciais aplicações na medicina e farmácia [23], pois podem ser utilizados no auxílio de transporte de drogas, em biosensores para diagnósticos e análises.

Por possuírem essas propriedades únicas e um alto potencial de aplicações, vários estudos buscaram produzir esses materiais pelos mais diversos métodos, como por exemplo, a ablação a laser [24], a descarga de arcos [25] e a deposição química em fase vapor (CVD) [26]. A desidrogenação do etilbenzeno se encaixa como um método de CVD, onde o vapor de etilbenzeno serve como fonte carbônica na reação catalisada por um óxido metálico.

Além das características usuais dos nanotubos de carbono, atualmente os trabalhos vêm explorando a união das propriedades dos nanotubos com as propriedades de outros materiais, como alguns metais e suas ligas [27]. Essa abordagem abre um novo cenário de estudos e aplicações que tornam a interação entre esses materiais um foco de grande importância para nanociência e nanotecnologia.

1.3.1 Mecanismos de Crescimento de nanotubos de carbono.

Muitas são as técnicas utilizadas para a produção de nanotubos de carbono e muitos são os fatores que podem influenciar seu crescimento. Desde a descoberta desses materiais, vêm se estudando seus mecanismos de crescimento e algumas observações experimentais ajudam a entender como esse processo ocorre.

No método de síntese por CVD, ao qual a desidrogenação do etilbenzeno se encaixa, é utilizado um óxido metálico como catalisador da reação. O tipo de catalisador é de fundamental importância para o crescimento dos nanotubos de carbono, pois este funciona como suporte para um processo de nucleação de carbono em torno da partícula metálica.

Esse processo de nucleação ocorreria de acordo com um modelo vapor-líquido-sólido (VLS) [28], que propõe que o crescimento dos nanotubos ocorra *via* dissolução de vapor de carbono nos *clusters* metálicos e em seguida ocorre a precipitação de carbono na forma de nanotubos. No entanto, a forma como essa precipitação irá ocorrer depende do tipo de interação entre os átomos de carbono com as partículas metálicas e seu suporte. Há dois tipos de interações: as interações fortes, onde o crescimento se dá pela base ou “raiz” da partícula por extrusão dos átomos de carbono na mesma. O outro tipo são as interações fracas e o crescimento se dá “pela ponta”, ou seja, parte do metal se dissocia do *cluster* metálico e o crescimento do nanotubo ocorre tendo essa partícula metálica como ponta. A **Figura 3** representa esses processos.

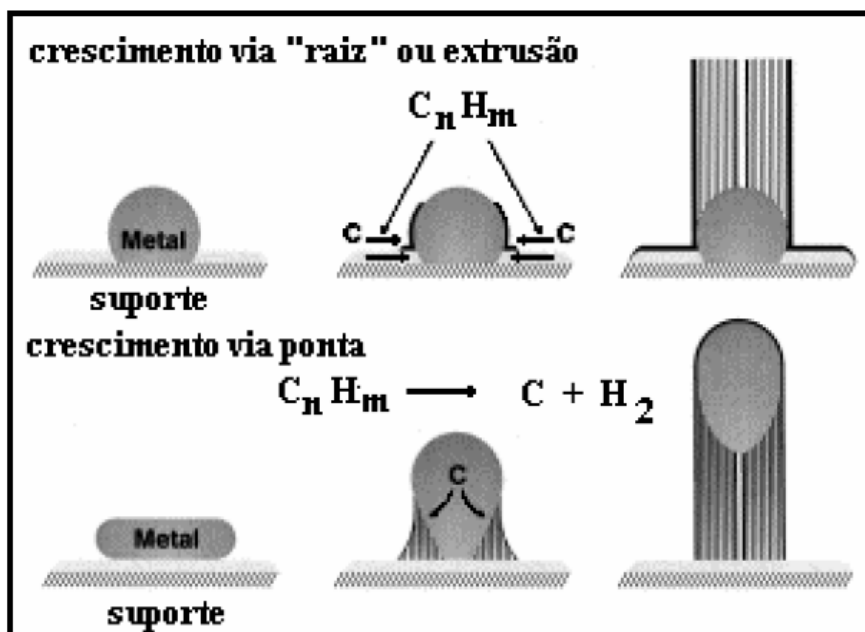


Figura 3. Processos de nucleação e crescimento de nanotubos de carbono.

Apesar de o modelo VSL ser bastante aceito para descrever o processo de crescimento de nanotubos de carbono, ainda há outros aspectos que devem ser abordados. Sabe-se que a natureza do catalisador metálico é de fundamental importância. Comumente são utilizados catalisadores à base de Fe, Co e Ni e as características dos nanotubos formados estão intrinsicamente ligadas à natureza química desses elementos e se faz necessário entender como isso influencia no processo. Algo que é bastante aceito em relação aos catalisadores é que seus diâmetros ditam os diâmetros dos nanotubos ou a formação de outros materiais carbonosos. A literatura tem mostrado que partículas metálicas com tamanhos iguais ou maiores de 10 nm possuem maiores chances de produzirem nanotubos de múltiplas camadas ou fibras de carbono. Para dimensões menores devem ocorrer formação de nanotubos de paredes simples.

Outro fator importante no processo de crescimento é a temperatura de reação. O controle da temperatura influi sobre o diâmetro das partículas do catalisador, que por sua vez influenciam no diâmetro dos nanotubos. Sabe-se também que temperaturas de reação mais baixa possuem mais chances de gerarem carbono de baixa cristalinidade ou amorfo. Temperaturas de até 900°C possuem mais chances de gerarem nanotubos de paredes múltiplas; quanto para temperaturas acima dessas há maior possibilidade de gerarem nanotubos de paredes simples.

Os mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono são diversos e variam muito com o método utilizado, o tipo de catalisador e outros parâmetros, de forma que o controle de qualidade, eficiência e alternativas de produção desses materiais é fonte de estudos atuais.

1.4 Liga de FeCo e o Carbono combinados

As ligas de FeCo e as estruturas de carbono, como nanotubos de carbono como citado anteriormente, são largamente estudados pela comunidade científica por possuírem propriedades de interesse prático em diversas áreas. No entanto, atualmente vem crescendo o estudo desses materiais visando combinar as propriedades desses materiais.

Apesar de possuírem interessantes propriedades magnéticas, as ligas de FeCo são muito instáveis quando expostas ao ar, o que aumenta a dificuldade em manipulá-las. Recobrir a liga FeCo com camadas de carbono se torna uma alternativa para contornar esse problema da estabilidade. Essa combinação FeCo/carbono ainda se mostra viável para aplicações em medicina, para diagnósticos por imagem [29]. Também há trabalhos que exploram a combinação das propriedades de nanotubos de carbono e as ligas de FeCo visando aplicações para tratamentos de termoterapia [30].

Poucos trabalhos exploram a síntese desses materiais combinados como um único processo reacional. Desta forma, o presente trabalho propõe mostrar que a desidrogenação do etilbenzeno pode ser utilizada como um método de único passo para produção desses materiais, mostrando que esta mesma reação pode ser utilizada com outro foco, além da produção de estireno.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Utilizar a reação de desidrogenação do etilbenzeno para sintetizar de forma alternativa a liga de FeCo e desta produzir nanotubos de carbono provenientes da deposição de coque.

2.2 Objetivos específico.

- Estudar a interação entre a liga FeCo e o carbono depositado.
- Avaliar como a temperatura de reação influencia a natureza do carbono depositado.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese do catalisador

Para a síntese da liga FeCo e a obtenção do carbono, primeiro foi preparado o catalisador para ser utilizado na reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Foi preparado um catalisador à base de Fe e Co na proporção 1:1 em razão molar com o objetivo de se obter 1g de liga FeCo, utilizando-se o método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos.

Primeiramente foram diluídos em um béquer com água destilada, 3,52g de nitrato de ferro nona-hidratado $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 404\text{g/mol}\}$. Em outro béquer foram diluídos 2,54g de nitrato de cobalto hexa-hidratado $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 291,03 \text{ g/mol}\}$. A proporção molar de ácido cítrico (A.C) $\{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} - 210,1 \text{ g/mol}\}$ em relação a quantidade molar de FeCo foi de 2:1 de A.C. Assim, para a quantidade 0,0087130 molar necessária para síntese de 1g de FeCo, foi utilizado o dobro da quantidade molar de A.C multiplicado por sua massa molar, resultando em 3,66g. Dessa forma, foram separados 3,66g de A.C para cada solução de nitratos. Primeiramente essa massa foi diluída com ajuda de um agitador magnético a 50°C. Após a diluição do A.C, em cada béquer foram despejadas as respectivas soluções de nitrato de ferro e cobalto. Cada solução foi homogeneizada individualmente com ajuda do agitador magnético e em seguida as soluções foram misturadas em um único béquer. Após homogeneização da solução de A.C mais nitratos, foram adicionados 20 ml de etilenoglicol. Essa nova solução foi levada para secagem em agitação magnética a 200°C, até que a mesma adquirisse um aspecto gelatinoso, característico do resultado da polimerização da solução.

O material pós-secagem em agitação térmica foi levado para um forno mufla e foi calcinado a 350°C em atmosfera de ar por 3h para eliminação de parte da matéria orgânica. O resultado dessa primeira calcinação foi então macerado até ficar como um pó fino. Esse pó foi então levado para um segundo tratamento térmico, dessa vez em um forno com sistema rotativo, para que o material fosse calcinado de forma homogênea. Esse segundo tratamento térmico foi feito a 700°C por 2h, em atmosfera de ar de 50 ml/min. O produto final, sendo o catalisador propriamente dito, passou inicialmente por caracterização por difração de raios X e redução a temperatura programada.

3.2 Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno

Para ser iniciada a reação, 100mg de catalisador fora, postos em um reator de quartzo, tendo lã de rocha como leito para o catalisador. O reator então foi acoplado à linha reacional. Inicialmente, foi utilizado um fluxo de 25 ml/min de N₂ para passar pelo reator, com o objetivo de retirar o ar presente. Esse fluxo foi mantido até que o material atingisse a temperatura de reação, e nesta ficasse por 30 min. Após isso, o fluxo de N₂ foi interrompido no reator e desviado para o sistema de *by-pass*. Logo foi liberado o vapor aquecido de etilbenzeno no sistema junto com o fluxo inicial de N₂. Após a estabilização do fluxo (25ml), a mistura de N₂ e o vapor de etilbenzeno foram liberados para o reator, iniciando a reação.

Foram realizadas quatro variações de temperatura. Inicialmente foram feitas reações a 700°C e 650°C por 2h. Posteriormente foram feitas reações a 600°C e 550°C por 4h. Após a reação, o material foi pesado para se quantificar o ganho de massa provenientes da deposição do carbono. Em seguida, cada amostra foi dividida em duas. Uma metade de cada amostra foi separada para ser feito um tratamento ácido em solução de HF com o objetivo de separar os metais do carbono depositado. Esse tratamento em solução de HF foi feito utilizando-se 20 ml de água destilada e 10 ml de HF por 24h. Após esse período os materiais foram diluídos em água destilada e levados para centrifugação. A cada centrifugação, um novo acréscimo de água era feito e então mais uma vez feita a centrifugação para a retirada do ácido. Após essa lavagem, as amostras foram levadas para secagem na estufa a 100°C.

A **Figura 4** representa o esquema utilizado para a síntese do material.

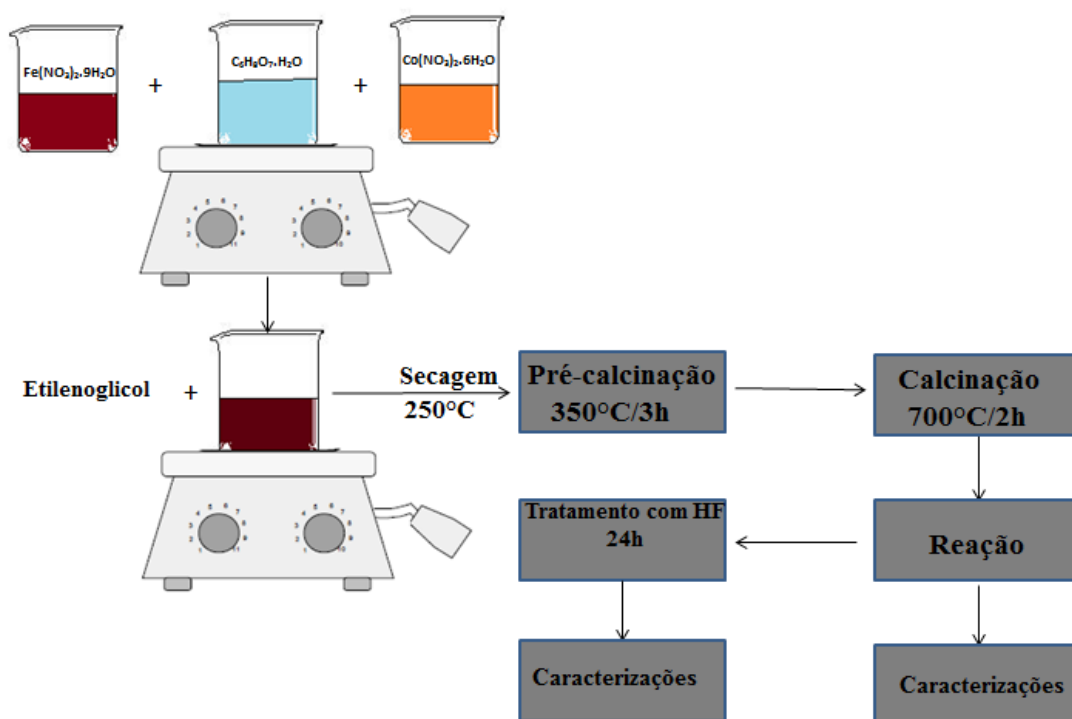


Figura 4. Fluxograma de síntese e caracterizações.

Todas as amostras, tratadas ou não, foram levadas para serem feitas análises térmicas, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Para as amostras tratadas, também foram realizadas análises de espectroscopia Raman.

3.3 Variáveis estudadas

A **Tabela 1** mostra quais foram as variáveis estudadas no presente trabalho, assim como a nomenclatura escolhida para cada uma das amostras feitas.

Tabela 1. Nomenclatura de amostras e variáveis estudadas

Amostras Pós-reação	Temperatura de reação	Tempo de reação	Amostras Pós-tratamento com HF (24h)
FeCo-C1	700°C	2 horas	FeCo-C1L
FeCo-C2	650°C	2 horas	FeCo-C2L
FeCo-C3	600°C	4 horas	FeCo-C3L
FeCo-C4	550°C	4 horas	FeCo-C4L

4. CARACTERIZAÇÕES

4.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica da difração de raios X se baseia na incidência de um feixe de luz monocromática (feixe de raios X) sobre um cristal onde as distâncias interatômicas dos átomos que compõem o cristal são da ordem do comprimento de onda dos raios X. Assim, os espaçamentos entre os átomos funcionam como múltiplas fendas onde os feixes sofrerão múltiplos espalhamentos ao longo dos planos atômicos. **A Figura 5** ilustra esquematicamente como ocorre a interação feixe do com o cristal.

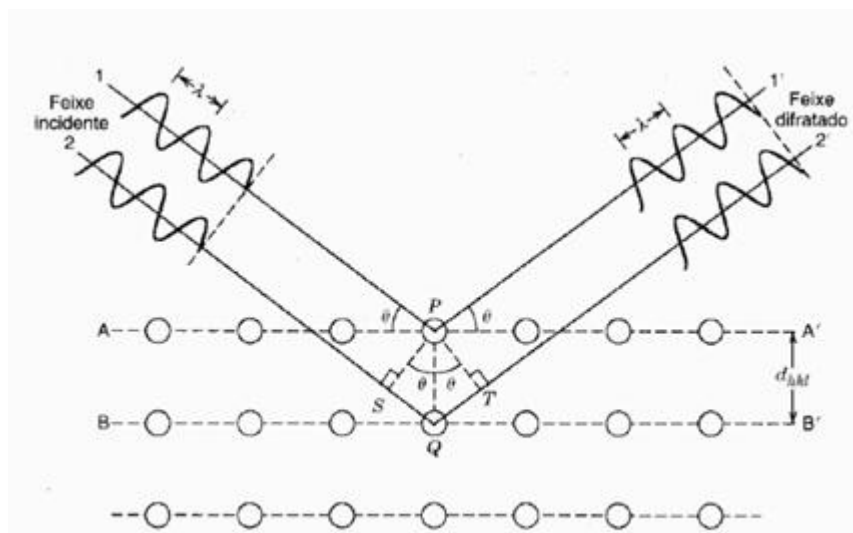


Figura 5. Feixe incidindo no cristal e sendo difratado. (CALLISTER, 1999)

Na figura são mostrados dois feixes paralelos de comprimento de onda λ que incidem com ângulo θ sobre um cristal, em dois planos de distância interplanar d_{hkl} , onde são difratados.

Após serem difratados, os feixes estão sujeitos a sofrerem interferências construtivas ou destrutivas. Quando dois feixes saem paralelos do cristal, a diferença de caminho entre eles, $2d_{hkl}\sin\theta$, é proporcional ao comprimento de onda do feixe de luz, caracterizando uma interferência construtiva, equacionada pela lei de Bragg.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5)$$

Outro fator importante observado através da difração de raios X é que cada plano cristalográfico é representado por um pico de difração caracterizado pela sua posição e intensidades de difração. Desta forma, uma varredura ao redor do cristal medindo as posições e as intensidades de cada plano formará um difratograma de raios X, que deste podemos extrair importantes parâmetros do cristal, como por exemplo, qual é a constituição elementar e espacial do cristal.

Numa medida, através da equação de Scherrer, pode-se relacionar a largura a meia altura β dos picos de difração com o tamanho médio de cristalito D ,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

onde K contém dependência da forma e do tipo de reflexão do cristal, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, e θ é o ângulo de incidência do feixe.

Vale ressaltar que a equação de Scherrer é usada para calcular o tamanho médio de cristalito apenas como uma estimativa, pois sua fórmula não leva em consideração a contribuição da microdeformação. Para maiores detalhes, faz-se necessário realizar o refinamento Rietveld de estrutura [31].

As medidas para as amostras do trabalho foram feitas em um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical, utilizando um tubo de raios X de cobre com comprimento de onda (λ) = 1.540562 Å, operando com 40kV e 45mA. O intervalo angular das medidas foi de 10° à 110° em 2 θ .

4.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica de TPR consiste em acompanhar o processo de redução de um material a partir do consumo de gás H₂ em função da temperatura. É bastante utilizada em catálise quando é necessário conhecer o estado de oxidação do elemento ativo (na redução) de um catalisador, pois há reações em catálise onde atuam como fase ativa os óxidos reduzidos. Já para outras, o catalisador se torna pouco ativo quando é reduzido, como é o caso da reação de DE.

Para captação do sinal, é programada uma rampa de aquecimento e o material é exposto a um fluxo de gás H₂, onde convencionalmente é utilizada uma mistura com um gás de referência. Quando o material começa a ser reduzido, a diferença entre a quantidade de gás H₂ que sai para a quantidade que entra é captada, tornando possível estimar a quantidade de H₂ consumida e a qual temperatura essa redução está ocorrendo.

Os dados obtidos podem então ser plotados, revelando os eventos de redução das espécies redutíveis do material.

As medidas foram feitas utilizando 2 mg de catalisador em atmosfera mista de H₂ e N₂ com fluxo de 25 ml/min, seguindo uma rampa de aquecimento com taxa de 10°C/min até uma temperatura de 900°C.

4.3 Análise Termogravimétrica (TG) e (DTA)

A análise termogravimétrica (TG) tem como objetivo monitorar como ocorre a variação da massa de um material quando esse é submetido continuamente a um processo de aquecimento. Existem dois sinais que podem ser obtidos em simultâneo durante esse processo, e analisando-os de forma combinada, fornecem informações interessantes sobre o comportamento do material quando submetido a condições reacionais. Esses sinais é o de termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

No sinal de DTG é medida a variação da massa do material em função do tempo ou da temperatura:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm}{dT} = f \quad (7)$$

A partir desses dados é gerada uma curva da qual, para um determinado intervalo de temperatura, é possível estimar a quantidade em gramas ou porcentagem de massa variada.

A DTA tem como objetivo medir a diferença entre a temperatura de um material de referência e a temperatura da amostra a ser analisada e é útil para observar e caracterizar eventos, como decomposição, combustão e/ou mudanças de fase:

$$\Delta T = T_r - T_a \quad (8)$$

Essa variação de temperatura tem como objetivo indicar o tipo de evento que está ocorrendo devido à determinada variação de massa. Quando essa variação é positiva o evento é exotérmico. Quando a variação é negativa o evento é endotérmico.

Assim, esses dois sinais de termogravimetria fornecem informações importantes a respeito do material quando combinadas.

As análises foram realizadas utilizando-se 10 mg de catalisador em fluxo de 40 ml/min de ar sintético seguindo uma rampa de aquecimento até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste de um microscópio capaz de emitir um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície de um material e a interação entre esse feixe de elétrons com o material gera um sinal captado pelo detector, produzindo uma imagem. O feixe primeiramente passa por lentes magnéticas condensadoras que têm como objetivo diminuir o diâmetro do feixe e incidir o feixe sobre a amostra. Quando o feixe interage com o material, ocorrem retroespalhamento de elétrons, e esses são captados pelo detector e geram uma imagem de BSE (imagem de elétrons retroespalhados).

A interação do feixe-amostra também acaba por excitar os átomos do material, fazendo com que elétrons das camadas de valência, para retornarem a sua energia inicial, liberem energia na faixa dos raios X. Como para cada átomo há uma energia específica para arrancar um elétron de sua camada de valência, essa energia captada

gera o sinal de EDX. Dessa forma, é possível diferenciar a composição atômica do material analisado.

Assim as técnicas de MEV e EDX combinadas podem trazer informações a respeito da morfologia, estrutura e composição de um material.

As medidas do trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico do tipo Quanta FEG 450, marca FEI, utilizando o feixe de elétrons com 20.00 kV.

4.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman trata do estudo do espalhamento de luz e as mudanças que a radiação pode sofrer após interagir com um átomo ou uma molécula, fornecendo informações sobre os níveis de energia desses dos átomos e ligações químicas das moléculas.

Para a técnica são observados três fenômenos que são classificados distintamente. O primeiro, conhecido por espalhamento Rayleigh, caracteriza-se pelo fato da radiação espalhada possuir a mesma frequência ν_0 da radiação incidente, sendo então um espalhamento elástico. O segundo tipo de espalhamento ocorre quando a luz incidente provoca uma mudança no estado vibracional de determinada molécula, onde essa passa para um estado excitado. Ao retornar para o estado inicial, ocorre a liberação de um fóton de frequência $\nu_0 - \nu$. Esse espalhamento é conhecido por espalhamento Stokes. O terceiro fenômeno ocorre quando a frequência do fóton espalhado passa a ser $\nu_0 + \nu$. Dessa forma acontece o espalhamento conhecido por anti-Stokes. Esses dois últimos caracteristicamente inelásticos são conhecidos por espalhamento Raman.

As medidas para as amostras desse trabalho foram feitas utilizando-se um laser com comprimento de onda de 532 nm.

5. RESULTADO

5.1 Difração de raios X

5.1.1 Catalisador utilizado

A **Figura 6** mostra o difratograma para o catalisador utilizado na reação de desidrogenação do etilbenzeno.

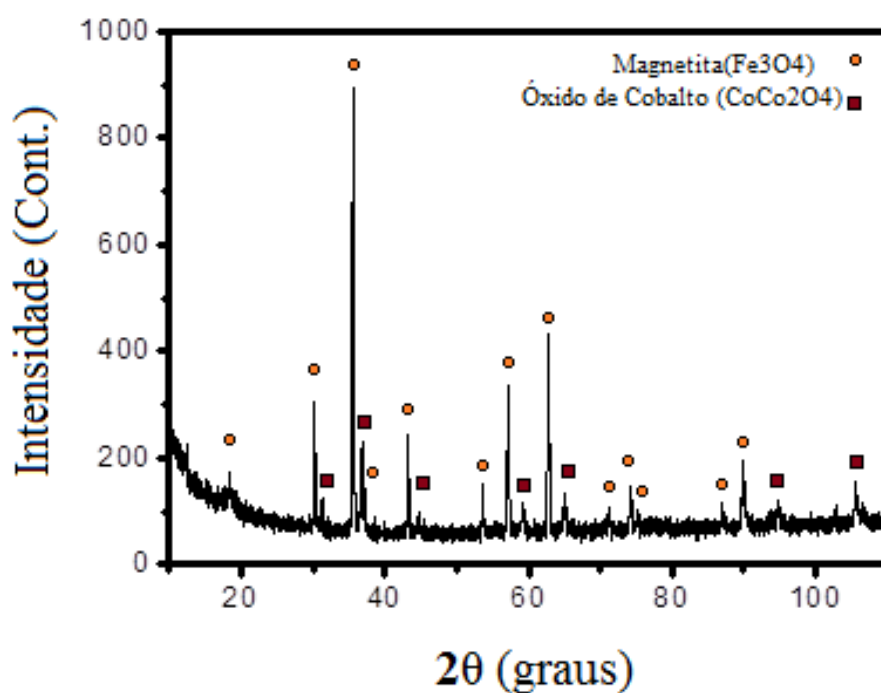


Figura 7. Difratograma para o catalisador utilizado na reação de DE

Como já afirmado anteriormente, o objetivo na síntese do catalisador era manter a proporção entre Fe e Co em 1:1 para que fosse possível obter a fase de liga FeCo com essa estequiometria.

O difratograma mostra a presença de duas fases distintas. Foi identificada a fase de óxido de ferro como sendo a magnetita Fe_3O_4 (ICSD – 084611). A outra fase é referente ao óxido de cobalto CoCo_2O_4 (Co_3O_4) (ICSD - 069366).

5.1.2 Amostras pós-reação

Os perfis de difração para as amostras pós-reação mantidas por 2h estão presentes na **Figura 7**, onde é possível observar a presença de duas fases distintas para todas as amostras. A fase da liga FeCo e a fase de carbono.

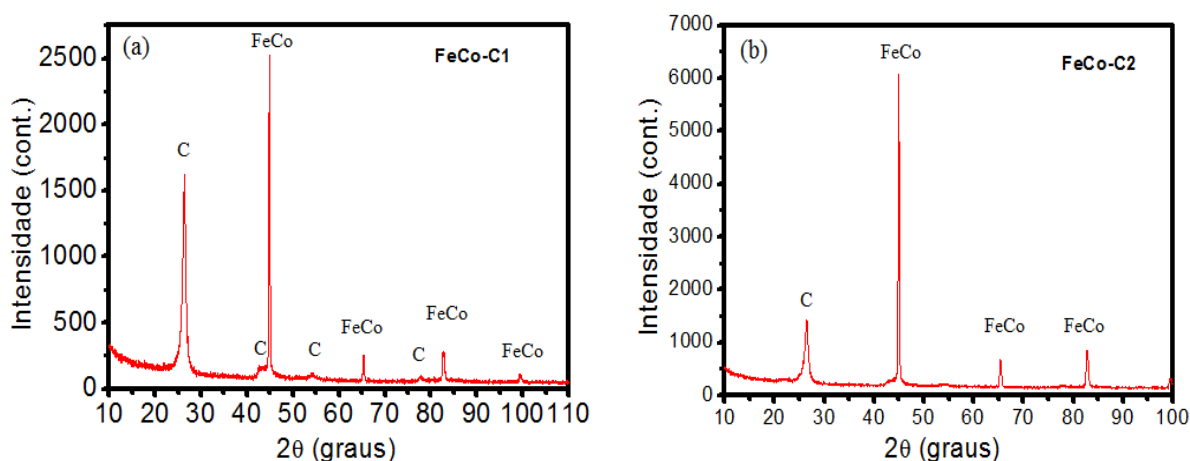
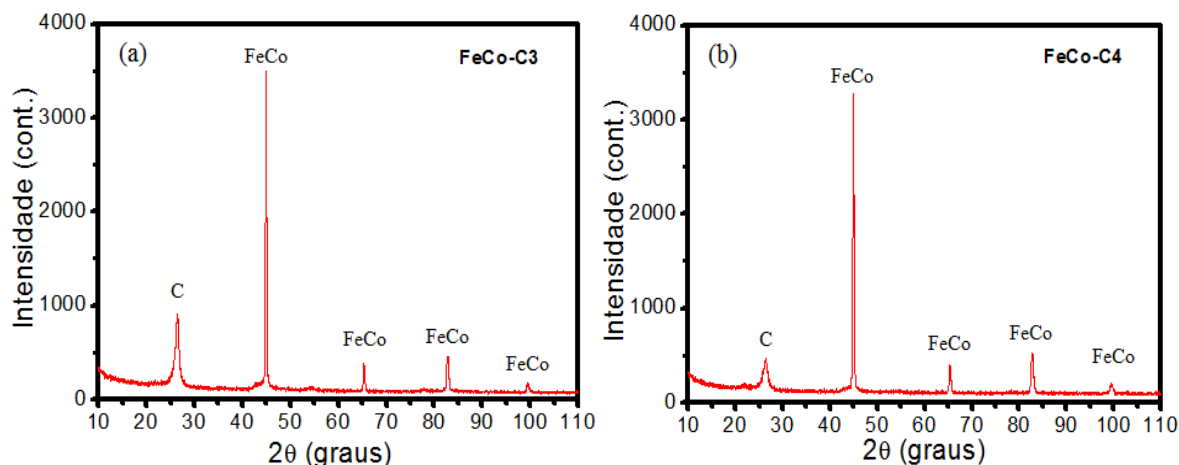


Figura 7. (a) Difratoograma para amostra pós-reação a 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h.

A presença das duas fases mostra que o catalisador é ativo para a desidrogenação do etilbenzeno. A presença da fase FeCo é resultado da redução do catalisador presente na atmosfera de hidrogênio proveniente da desidrogenação. A fase de carbono também era esperada, uma vez que o coque é um subproduto da desidrogenação.

A **Figura 8** mostra os perfis de difração para amostras em reação por 4h. Para essas amostras também temos a presença das fases FeCo, mostrando que para essas temperaturas, a reação de desidrogenação ainda ocorre.



carbono era menos intensa. Desse fato, concluiu-se que temperaturas maiores resultavam em maior deposição de carbono e em menor tempo.

Também é observado nos perfis de difração que o pico em 26,8°, referente à fase de carbono passa a perder intensidade à medida que a temperatura de reação diminui. Isso poderia ser relacionado tanto com a diminuição da deposição de carbono, quanto com uma diminuição da ordem cristalina, ou tamanho do cristal de carbono, caracterizando uma fase mais amorfa.

Para as amostras pós-teste, foi realizado o refinamento Rietveld de estrutura para quantificar as fases quanto à porcentagem de massa e aos tamanhos de cristalitos. Os resultados se encontram na **Tabela 2**.

Tabela 2. Resultados para o refinamento Rietveld

Amostra	Temperatura de reação	Tempo de reação	FeCo (%)	D _{FeCo} (nm) Scherrer	Carbono (%)	D _{Carbono} (nm) Scherrer
FeCo-C1	700°C	2h	5,65	33 ± 2	94,35	4,2 ± 0,5
FeCo-C2	650°C	2h	20,12	41 ± 2	79,88	4,2 ± 0,5
FeCo-C3	600°C	4h	21,22	35 ± 2	78,78	5,2 ± 0,5
FeCo-C4	550°C	4h	52	32 ± 2	48	4,2 ± 0,5

Comparando os resultados para amostras de 2h é possível notar uma grande diferença em relação à porcentagem de massa entre as fases. Isso pode ser explicado diretamente pelo fato de uma maior temperatura de reação gerar um maior depósito de carbono.

Na literatura [17] é reportado que quanto maior for a temperatura de síntese da liga FeCo, maior será seu tamanho de cristalito. No entanto, isso não foi observado para as amostras FeCo-C1 e FeCo-C2, onde a segunda apresenta um maior tamanho de cristalito. Isso pode estar relacionado com a diferença de carbono presente nas duas amostras. Para a FeCo-C1 a grande quantidade de carbono poderia estar agindo como limitador do crescimento das partículas de FeCo.

Para as amostras de 4h a mesma tendência de diminuição da massa de carbono em relação à liga FeCo é observada, mas ressaltando que para a amostra FeCo-C4 a proporção entre as fases é praticamente a mesma.

As amostras FeCo-C2 e FeCo-C3 possuem proporções de massas semelhantes devido a compensação de tempo de reação. Com a diferença de 50°C na reação, foi necessário o dobro de tempo para ser obtida a mesma proporção em relação à massa das fases obtidas.

Quanto ao tamanho de cristalito da fase de carbono, não é possível observar alterações significativas no tamanho. Isso pode ser explicado pelo fato do carbono ser depositado em camadas e as medidas de difração de raios X dão informações aproximadas sobre essas. Dessa forma, não é possível observar grandes variações de tamanho apesar da variação de temperatura.

5.1.3 Amostras pós-reação tratadas com HF

As **Figuras 9** e **10** mostram os perfis de difração para as amostras pós-reação catalítico e depois de tratadas em solução de HF por 24h. O ácido age de forma a atacar os metais presentes na amostra de forma a deixar, após lavagem, centrifugação e secagem, apenas o carbono.

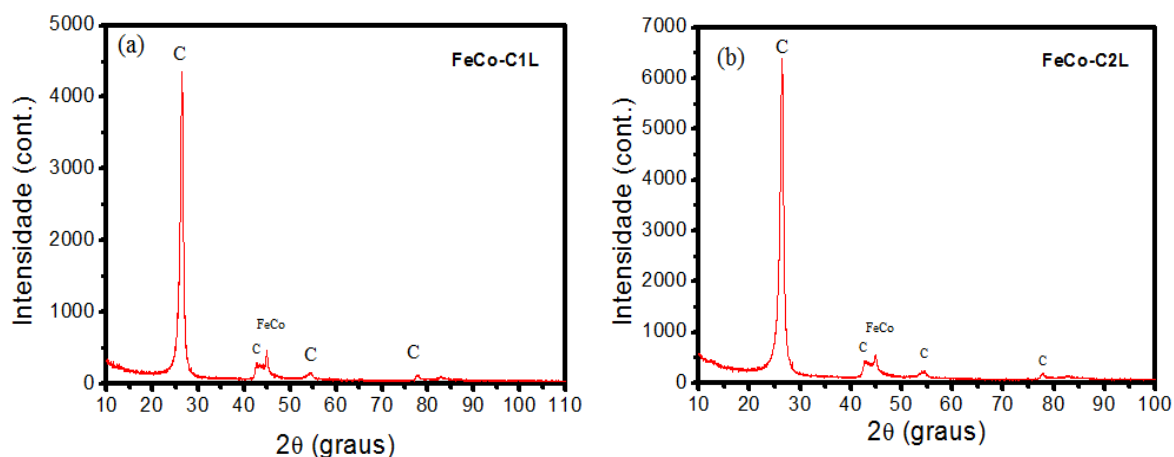


Figura 9. (a) Difrátogramas para amostra pós-reação a 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h tratadas com HF.

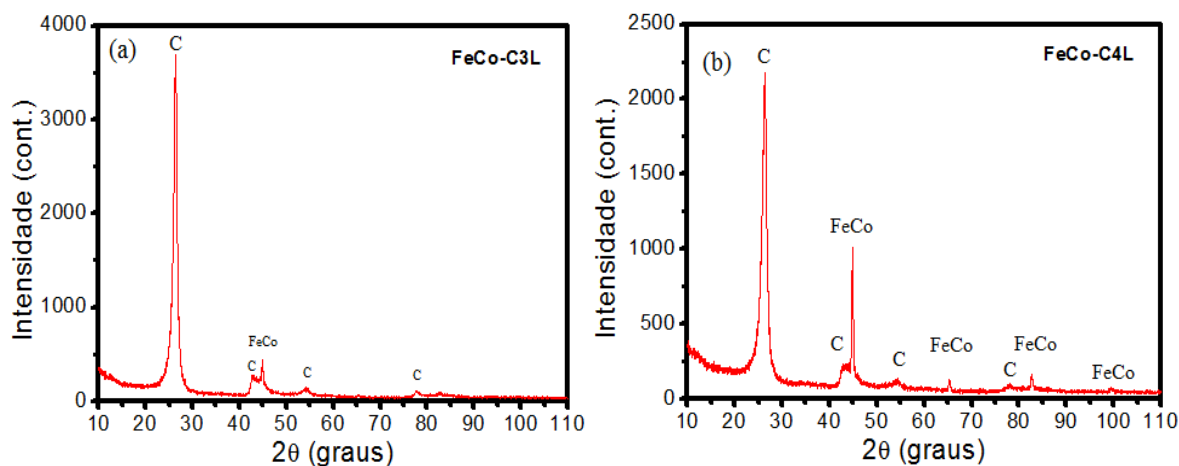


Figura 10. (a) Difrátogramas para amostra pós-reação a 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h tratadas com HF.

Pelos perfis mostrados, é possível notar que para todas as amostras os picos referentes à fase de carbono se mostram mais evidentes devido à retirada dos metais. No entanto, é possível observar para todas as amostras que picos referentes à liga FeCo

ainda permanecem, apesar de baixa intensidade. Isso pode ser relacionado com o fato de parte da liga estar recoberta pelo carbono, onde desta forma, não foi atacado pelo ácido.

É possível notar também que para a amostra FeCo-C4L a presença da fase FeCo é bem mais evidente. Apesar da amostra FeCo-C4 possuir uma menor quantidade de carbono frente às outras, o perfil da amostra tratada com HF mostrou maior presença da liga FeCo. Isso indica para essa amostra, uma maior parte da liga deva estar recoberta pelo carbono. É possível relacionar esse fato com o que foi mostrado na Tabela 2, onde o menor tamanho de cristalito foi apresentado pela amostra FeCo-C4, indicando que quanto menor o tamanho de cristalito da liga, maior deve ser a porção recoberta pelo carbono.

Para as amostras tratadas com HF não foi possível realizar o ajuste dos dados calculados com os experimentais para estimar através do refinamento os tamanhos de cristalito da fase FeCo nessas condições. Como forma de colaborar com os indícios de que o carbono recobre apenas as menores porções da liga, foram calculadas as larguras a meia altura do pico mais intenso da fase FeCo. A literatura mostra que a largura a meia altura está relacionada com o cálculo para o tamanho de cristalito. Assim, para os picos mais largos são esperados menores tamanhos de cristalito. A **Tabela 3** mostra os valores das larguras a meia altura do pico mais intenso da liga FeCo para amostras tratadas e não tratadas com HF.

Tabela 3. Larguras a meia altura para amostras não tratadas e tratadas com HF

Amostra	FWHM (°)	Amostra	FWHM (°)
FeCo-C1	0,1870	FeCo-C1L	0,4821
FeCo-C2	0,1988	FeCo-C2L	0,2558
FeCo-C3	0,2062	FeCo-C3L	0,2303
FeCo-C4	0,2281	FeCo-C4L	0,3121

É possível observar que os valores das larguras vão aumentando com a diminuição da temperatura de reação, colaborando com a hipótese que o carbono recobre as menores porções da liga. Assim, a amostra FeCo-C4L que possui menor tamanho de cristalito, também possui mais liga recoberta, apesar da proporção entre as fases ser praticamente iguais.

5.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Como forma de investigar o comportamento do catalisador em atmosfera redutora, foi realizada uma análise de redução à temperatura programada. Essa análise visa reproduzir aproximadamente as condições que o catalisador será submetido durante a desidrogenação do etilbenzeno.

A medida foi realizada utilizando-se um fluxo de 15 ml/min de mistura padrão de H_2 .

A **Figura 11** mostra o perfil de TPR para o catalisador utilizado na reação.

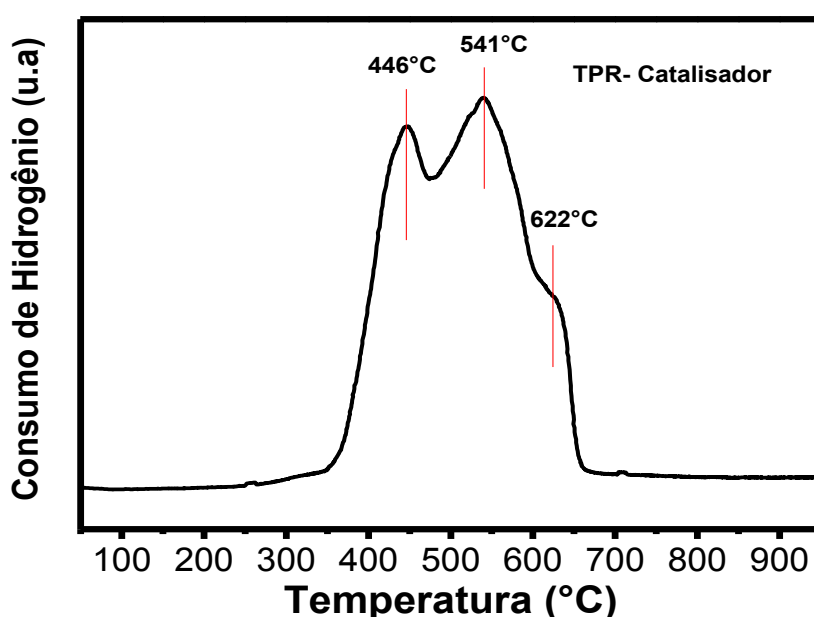


Figura 11. Perfil de TPR para o catalisador utilizado

O difratograma do catalisador presente na Figura 6 mostrou a presença de duas fases de óxidos distintos, a magnetita (Fe_3O_4) e o óxido de cobalto Co_3O_4 .

Pelo perfil de TPR é possível observar dois picos principais de consumo de H_2 , além de um “ombro” menos proeminente.

A presença dos dois óxidos e os dois picos principais fornece indícios de que os eventos de redução para as duas fases se sobrepõem.

O primeiro pico, que possui um máximo consumo de H_2 em 446°C, estaria relacionado à redução do estado de oxidação +3 para +2 para o Fe e o Co. Já o segundo pico, com máximo consumo de H_2 em 541°C seria referente à redução do estado de

oxidação +2 para 0 desses átomos, resultando na formação da liga FeCo. O ombro que aparece na temperatura de 622°C seria resultado da redução de metal menos exposto, o que acaba por aumentar a temperatura de redução.

A análise de TPR colabora com o que foi mostrado nas análises de DRX. A amostra FeCo-C4, que foi feita na temperatura de 550°C por 4h de reação, apresenta apenas as fases de liga FeCo e carbono. Pelo perfil de TPR após 550°C já devemos ter praticamente a formação total da liga FeCo. Vale considerar que o tempo de reação é bem maior que o tempo necessário para realizar a medida de TPR, que é feita seguindo uma rampa de aquecimento.

5.3 Análise Térmica (TG e DTA)

5.3.1 Amostras pós-reação

Foram realizadas análises térmicas (TG e DTA) com o objetivo de estudar a natureza do carbono depositado na reação. As temperaturas de queima do carbono podem variar de acordo com sua estrutura e organização. A **Figura 12** mostra os perfis de TG e DTA para as amostras pós-reação por 2h, quanto a **Figura 13** mostra esses perfis para as amostra em reação por 4h.

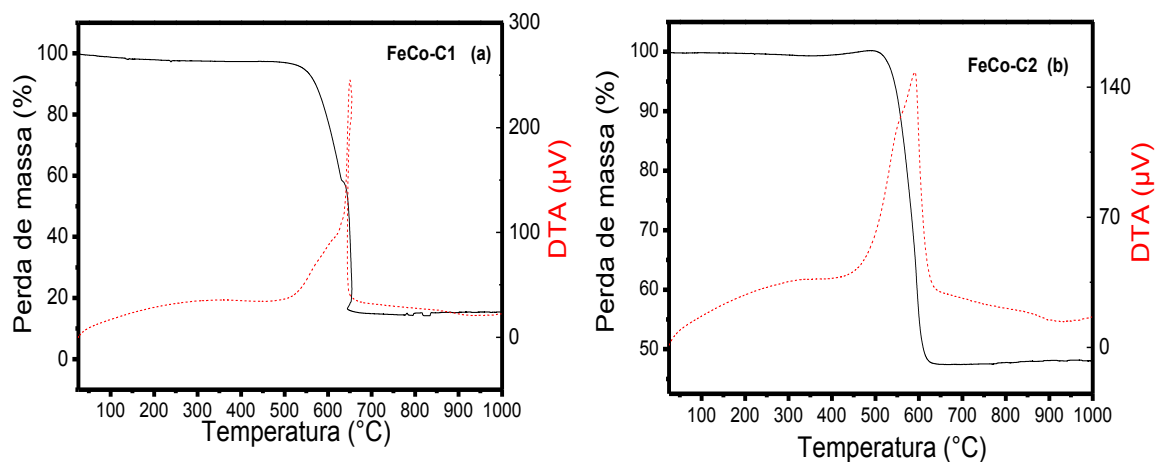


Figura 12. (a) Perfis de DTG e DTA para amostras pós-reação a 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h.

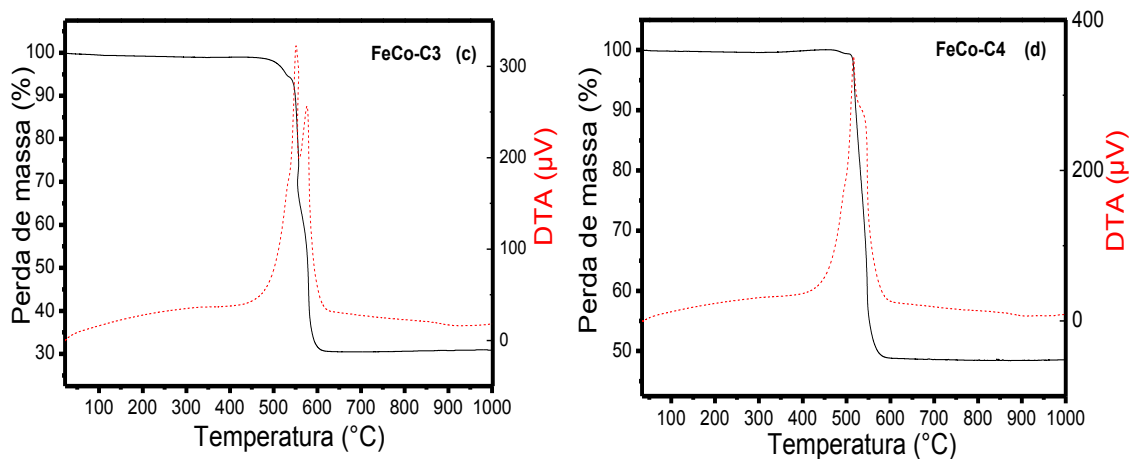


Figura 13. (a) Perfis de DTG e DTA para amostras pós-reação a 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h.

A queima do carbono é um evento caracteristicamente exotérmico e esses eventos são observados pelo sinal de DTA em vermelho. A curva em preto representa a perda de massa pelo sinal de DTG.

Os eventos exotérmicos são vistos para todas as amostras, mas esses eventos apresentam pequenas diferenças entre as amostras e isso pode fornecer informações a respeito do carbono depositado. A **Tabela 4** mostra as temperaturas dos eventos exotérmicos para cada amostra pós-teste.

Tabela 4. Eventos de perda de massa para amostras pós-reação.

Amostras	Temperatura de queima	
	Evento 1 (Início/Fim) – Perda de massa (%)	Evento 2 (Início/Fim) – Perda de massa (%)
FeCo-C1	517°C/632°C – 36,65	632°C/662°C – 44,2
FeCo-C2	496°C/652°C – 52,5	-
FeCo-C3	478°C/561°C – 34,1	561°C/630°C – 34,5
FeCo-C4	463°C/525°C – 7,5	525°C/610°C – 33,5

As faixas de temperatura correspondem a alterações no sinal de DTA. Na amostra FeCo-C1 temos um evento inicial que se inicia em 517°C e termina em 632°C com perda de massa de 36,7 %, quando o sinal de DTA aumenta bruscamente. A primeira faixa de perda de massa correspondente ao primeiro evento exotérmico indica que para essa faixa de temperatura, um tipo diferente de carbono estaria queimando, diferente do que é notado no evento que se inicia em 632°C e termina em 662°C e tem perda de massa de 44,2 %.

Já para a amostra FeCo-C2 o evento exotérmico já possui uma característica mais homogênea, indicando que para essa amostra o carbono depositado possui uma organização definida, com o evento iniciando em 496°C e terminando em 652°C com perda de massa de 52,5%.

Para a amostra FeCo-C3 é visto com mais evidência a presença de dois eventos exotérmicos distintos. O primeiro se inicia em 478°C e termina em 561°C com perda de massa de 34,1%. O segundo evento se inicia em 561°C e termina em 630°C com perda de massa de 34,5°C. Esses eventos distintos mostram que a variação da temperatura de reação está produzindo carbono de organização e estruturas diferentes.

Para a amostra FeCo-C4 já é perceptível a homogeneização do evento exotérmico observado na FeCo-C3. Na imagem podemos observar que o segundo evento presente na FeCo-C3 está sendo assimilado em um único evento na FeCo-C4.

5.3.2 Amostras pós-reação tratadas com HF

A **Figura 14** mostra os perfis de TG e DTA das amostras pós-reação por 2h tratadas com HF por 24h, quanto a **Figura 15** são para amostras em reação por 4h.

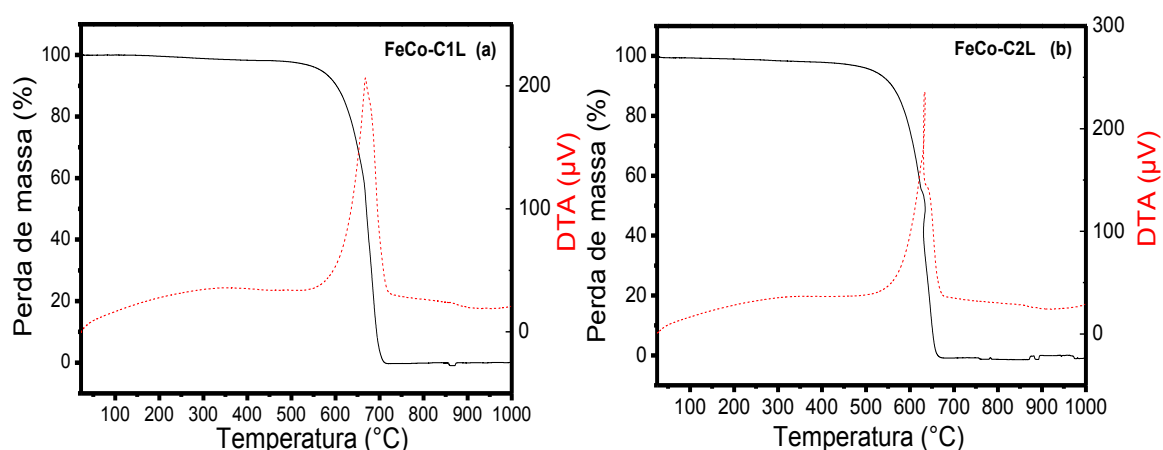


Figura 14. Perfis de TG e DTA para amostras pós-reação: (a) 700°C por 2h e (b) a 650°C por 2h tratadas com HF.

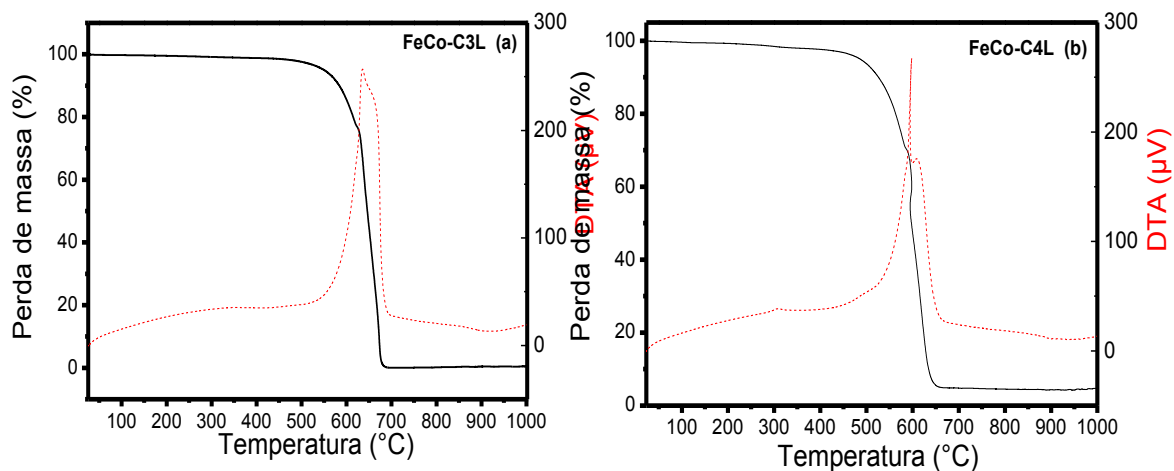


Figura 15. Perfis de TG e DTA para amostras pós-reação: (a) 600°C por 4h e (b) a 550°C por 4h tratadas com HF.

Os perfis mostram eventos mais homogêneos, no entanto, nota-se para as amostras a 650°C e 550°C, eventos mais distintos que seriam indícios de uma transição

organizacional do carbono com a variação de temperatura ou ação do metal mais exposto catalisando o carbono ao redor. Assim, é notado para as amostras tratadas, com a retirada da maior parte dos metais, a temperatura de queima do carbono aumenta.

A **Tabela 5** mostra as temperaturas dos eventos exotérmicos para cada amostra pós-teste tratadas com HF por 24h.

Tabela 5. Evento de perda de massa para amostras pós-reação tratadas com HF

Amostras	Temperatura de queima	
	Evento 1 (Início/Fim) – Perda de massa (%)	Evento 2 (Início/Fim) – Perda de massa (%)
FeCo-C1	545°C/726°C - 97	-
FeCo-C2	514°C/640°C – 37,82	640°C/680°C – 57,48
FeCo-C3	515°C/651°C – 38,2	651°C/691°C - 57
FeCo-C4	435°C/601°C – 31,3	512°C/671°C - 61

A **Figura 16** mostra os perfis de perda de massa juntas para as amostras não tratadas em (a) e tratadas em (b), que evidenciam o fato de que quanto menor a temperatura de reação na qual o carbono é depositado, menor será a sua temperatura de queima. As imagens também colaboram com a quantificação das massas feita através do refinamento Rietveld. Comparando as amostras de mesmo tempo de reação, é notável que aquelas que foram feitas em maior temperatura, perdem mais massa devido a maior deposição de carbono. Já para as amostras tratadas em (b), todas apresentam praticamente 100% de massa perdida. No entanto, a amostra FeCo-C4L apresenta uma maior quantidade de resíduos. Isso colabora com a hipótese de que para essa amostra que produz cristalitos de liga FeCo com tamanhos menores, apesar de depositar menos carbono, consegue proteger maior parte da liga.

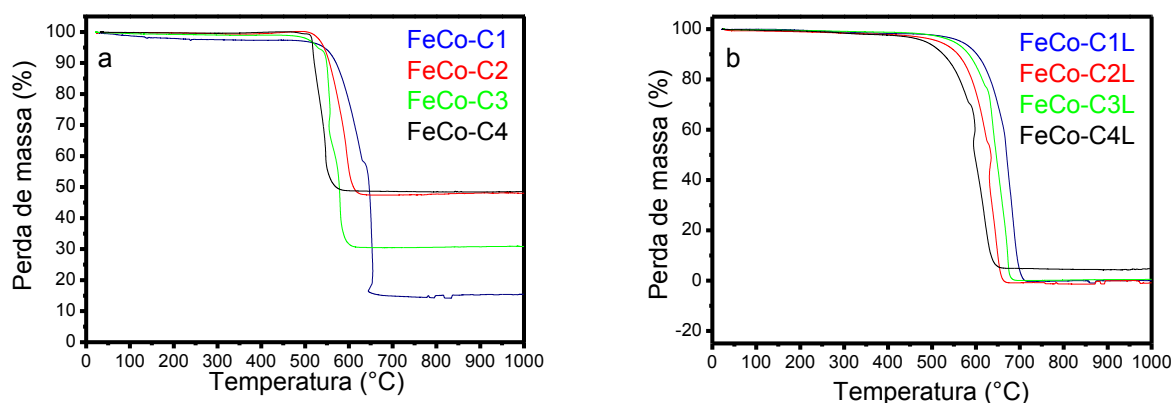


Figura 16. (a) Gráficos de TG combinados para amostras pós-reação não tratadas e (b) para amostras tratadas com HF.

A **Figura 17** evidencia o distanciamento e a diferenciação dos eventos de queima do carbono depositado com a variação de temperatura.

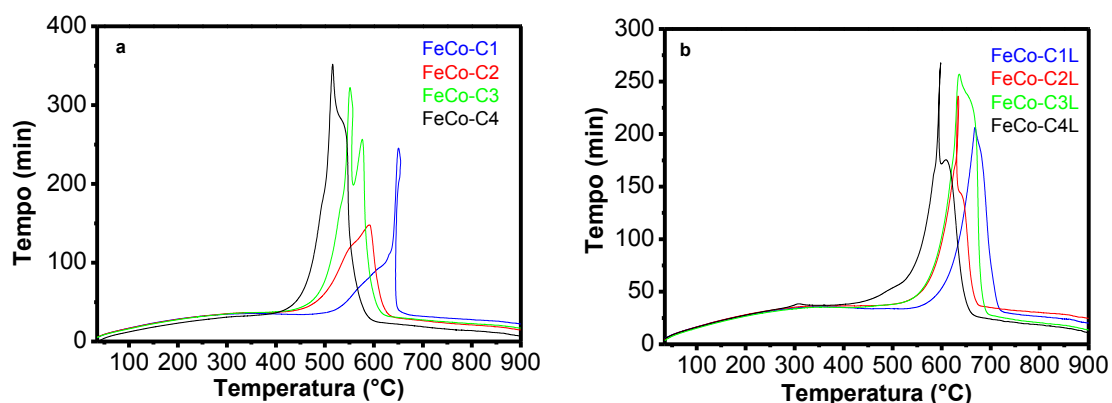


Figura 17. (a) Gráficos de DTA para as amostras não tratadas e em (b) para as amostras tratadas.

Em (a) é possível notar que o “ombro” presente para a amostra FeCo-C1 se assemelha com o perfil de DTA da amostra FeCo-C2, indicando a transição na organização estrutural do carbono. O mesmo pode ser dito para o segundo pico da amostra FeCo-C3 que é associado a apenas um evento na FeCo-C4.

Em (b) com a retirada de maior parte dos metais os eventos passam a ser mais próximos e discretos, e é possível observar a diferença dos eventos exotérmicos.

As faixas de temperatura de queima do carbono depositado na reação de DE, estão confirmando com o que é visto na literatura [31], onde também é utilizada a liga FeCo para síntese de nanotubos de carbono de paredes múltiplas [32], o que reforça a presença desses materiais no produto final para essa reação.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de obter informações a respeito da morfologia das amostras pós-reação. Em paralelo foram realizadas análises de EDS para diferenciação dos materiais obtidos quanto sua composição.

5.3.1 Amostras pós-reação

A **Figura 18** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da amostra FeCo-C1. Em (a) podemos observar a morfologia do material formado nessas condições. A imagem mostra a existência de dois materiais distintos. O contraste entre eles sugere que o material mais transparente, envolve o material mais claro. Em (b) se encontra o mapeamento feito por EDS. Em vermelho está destacado o espectro para o carbono, que cobre a maior parte da amostra. Em amarelo e laranja estão os espectros de ferro e cobalto, respectivamente. Por EDS é possível afirmar que os pontos mais claros presentes na imagem de microscopia são mesmo da liga FeCo. Como suposto anteriormente, o carbono depositado envolve a liga de FeCo. Utilizando o *software* ImageJ, foram estimados os tamanhos dos *clusters* de FeCo envolvidos pelo carbono. A média dos diâmetros calculados para os *clusters* foi de 318 nm.

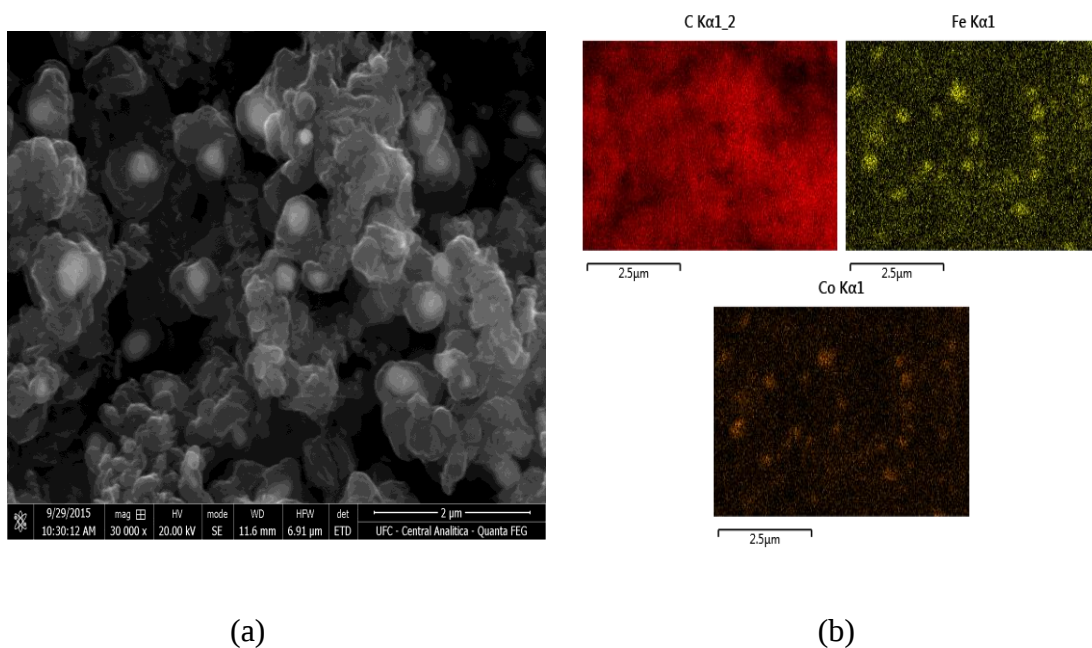


Figura 18. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação por 700°C por 2h e (b) mapa de EDS.

A **Figura 19** mostra a FeCo-C1 em menor escala. É possível observar que o *cluster* apresenta morfologia esférica e com diâmetro estimado de 305 nm. A imagem sugere que múltiplas camadas de carbono depositado envolvem o *cluster* de FeCo.

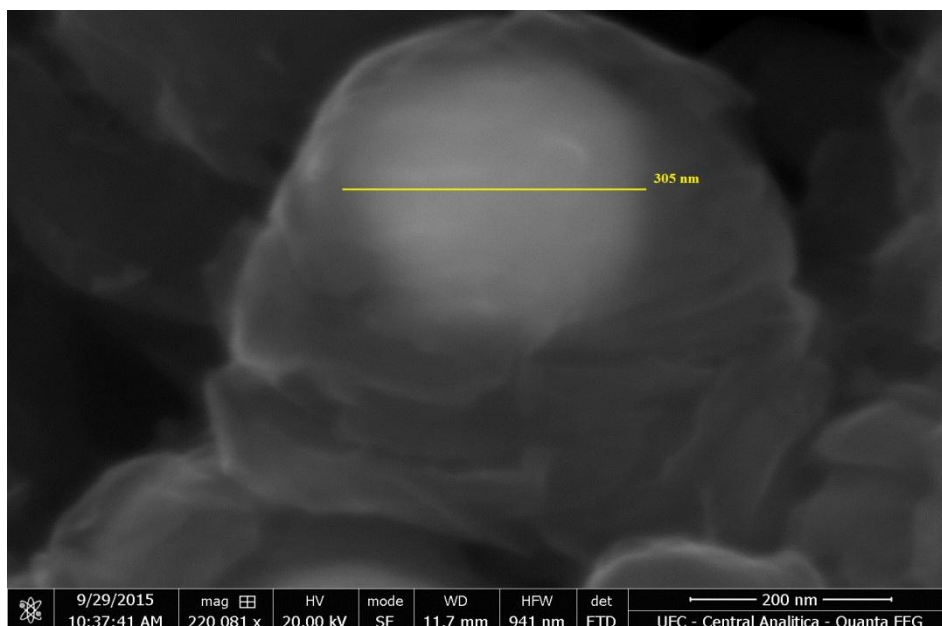


Figura 19. Imagem de microscopia eletrônica para amostra FeCo-C1 em outra região em menor escala.

A **Figura 20** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da amostra FeCo-C2. É possível observar as mesmas características observadas na FeCo-C1. No entanto, para essa amostra é possível observar maior presença da liga FeCo em relação ao carbono, como apontado pelos resultados do refinamento Rietveld. É possível também observar a presença de filamentos, como nanotubos de carbono, nas extremidades da imagem. Estimando o tamanho de diâmetro dos *clusters*, a média para essa amostra foi de 211 nm.

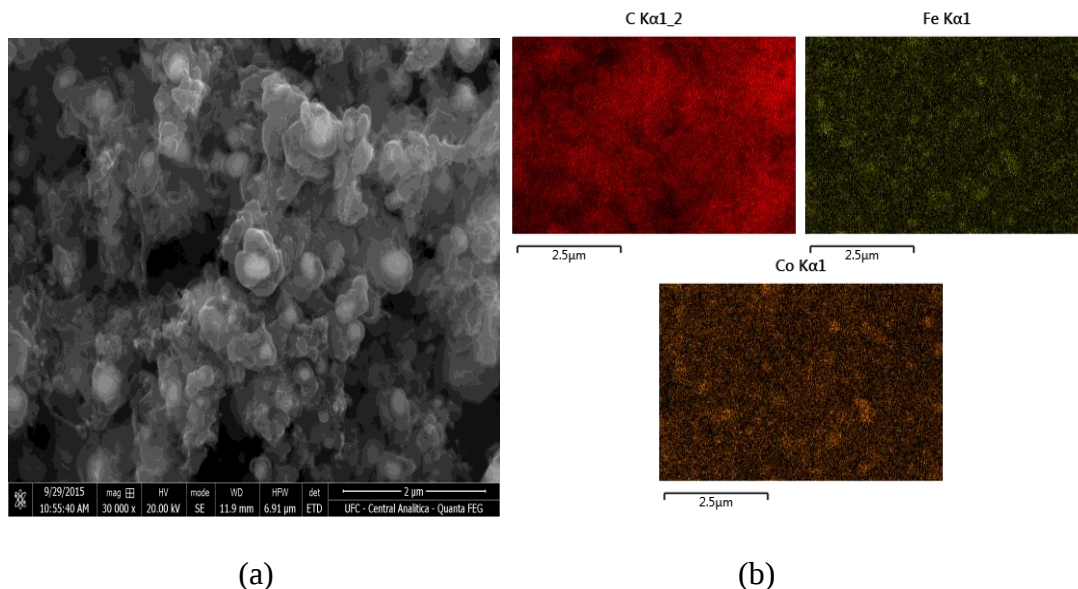


Figura 20. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 650°C por 2h e (b) mapa de EDS.

A **Figura 21** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da FeCo-C2 em menor escala. O cluster de FeCo possui diâmetro horizontal de 365 nm. Mais uma vez a imagem mostra que camadas de carbono recobrem a liga.

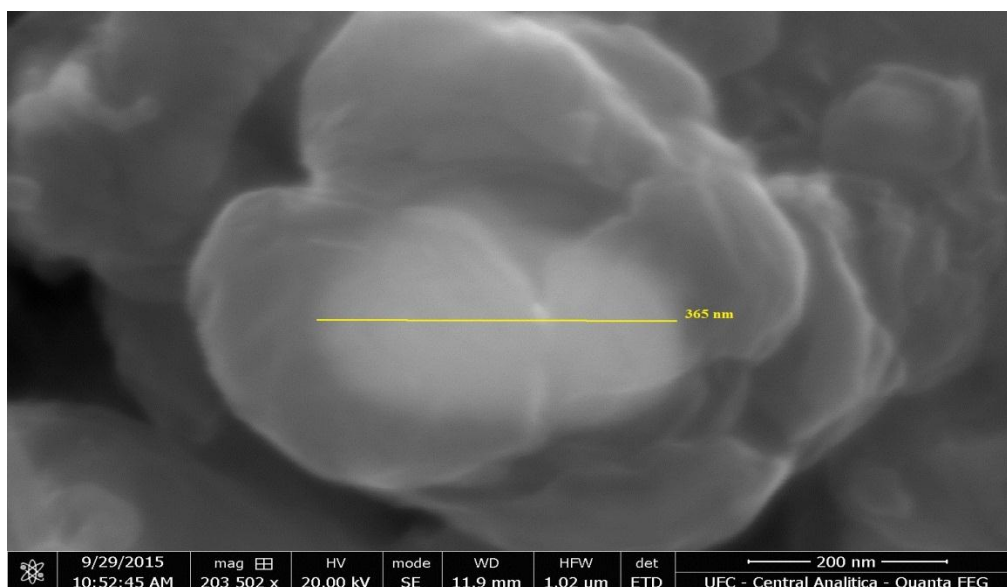


Figura 21. Imagem de microscopia eletrônica para amostra FeCo-C2 em outra região em menor escala.

A **Figura 22** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da amostra FeCo-C3. Além das características presentes nas outras amostras, esta se destaca por uma

maior presença de nanotubos de carbono. É possível observar que esses nanotubos possuem diâmetros e formas variadas. Aqueles que possuem maior diâmetro possuem mais deformidades, enquanto os de menores diâmetros possuem formas melhor definidas.

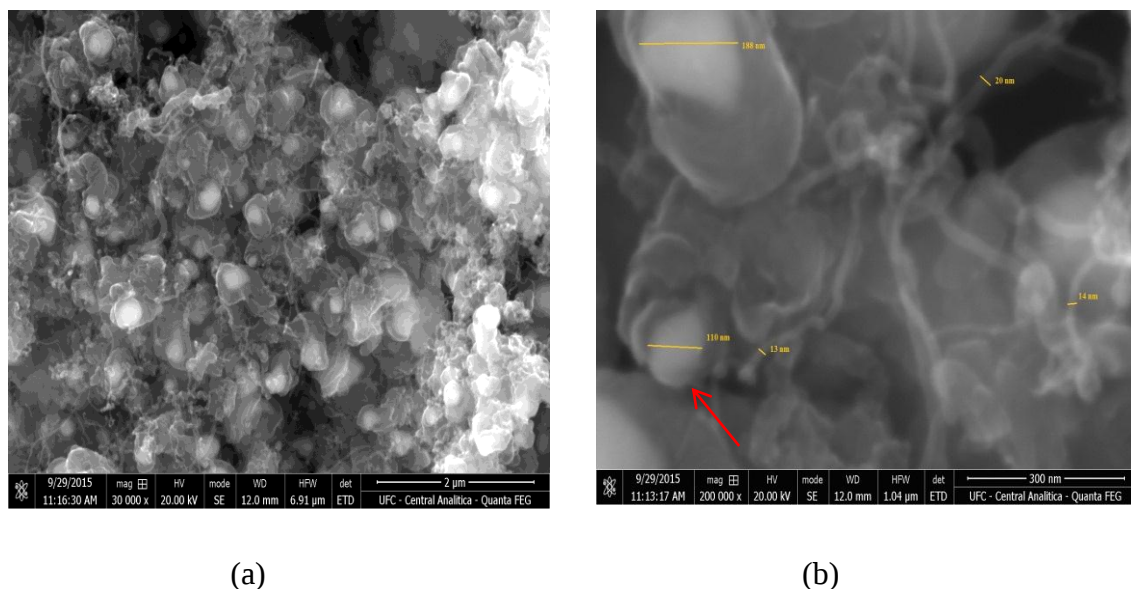


Figura 22. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 600°C por 4h e (b) em menor escala.

A **Figura 22** mostra em (b) uma região de menor escala onde é possível observar melhor os nanotubos formados. Dois produtos distintos são visíveis na imagem. Um dos produtos são os *clusters* de liga FeCo cobertos por várias camadas de carbono e partículas menores da liga FeCo servindo de suporte para o crescimento de nanotubos de carbono. É possível notar, como indicado pela seta vermelha, que os *clusters* podem não estar completamente recobertos por carbono, o que acaba por facilitar a retirada do metal quando exposto à solução ácida.

A **Figura 23** é referente a amostra FeCo-C4. Para essa amostra, como esperado pelos resultados do refinamento Rietveld, a proporção entre liga e carbono é praticamente a mesma. Para essa amostra a imagem dá melhor noção do comprimento dos nanotubos formados. Pela escala da imagem, alguns possuem comprimentos maiores que 2 µm.

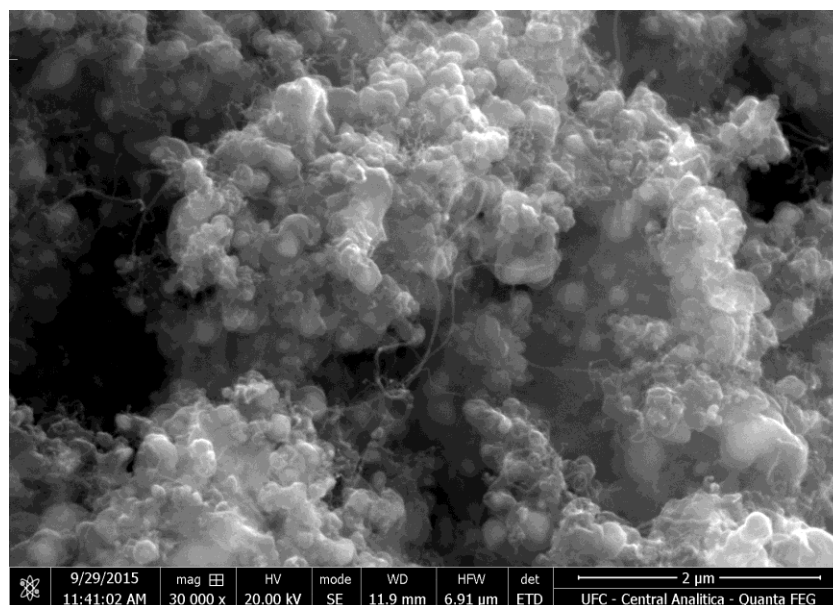


Figura 23. Imagem de microscopia eletrônica para a amostra FeCo-C4

A **Figura 24** mostra uma região de menor escala da FeCo-C4 onde é possível ter melhor noção dos diâmetros dos nanotubos formados.

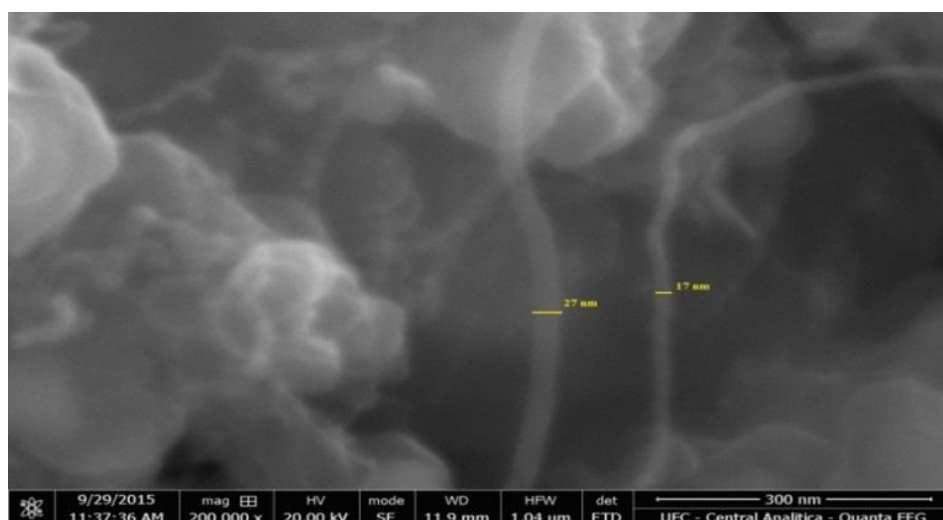


Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica para amostra FeCo-C4 em menor escala.

5.3.2 Amostras pós-reação tratadas com HF

Foram feitas imagens de microscopias eletrônicas nas amostras tratadas com HF com o objetivo de obter o carbono de forma isolada.

A **Figura 25** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da amostra FeCo-C1L. Em (a) podemos ver que os pontos brancos referentes à liga FeCo não são visíveis aqui, pois a liga que estava exposta foi atacada pelo ácido. Em (b) temos a amostra em menor escala. É possível notar alguns filamentos de carbono. Também é possível notar alguns pontos claros referentes à liga FeCo. Estimando o diâmetro pela imagem, vê-se que partículas menores, completamente recobertas por carbono, resistem ao ataque ácido.

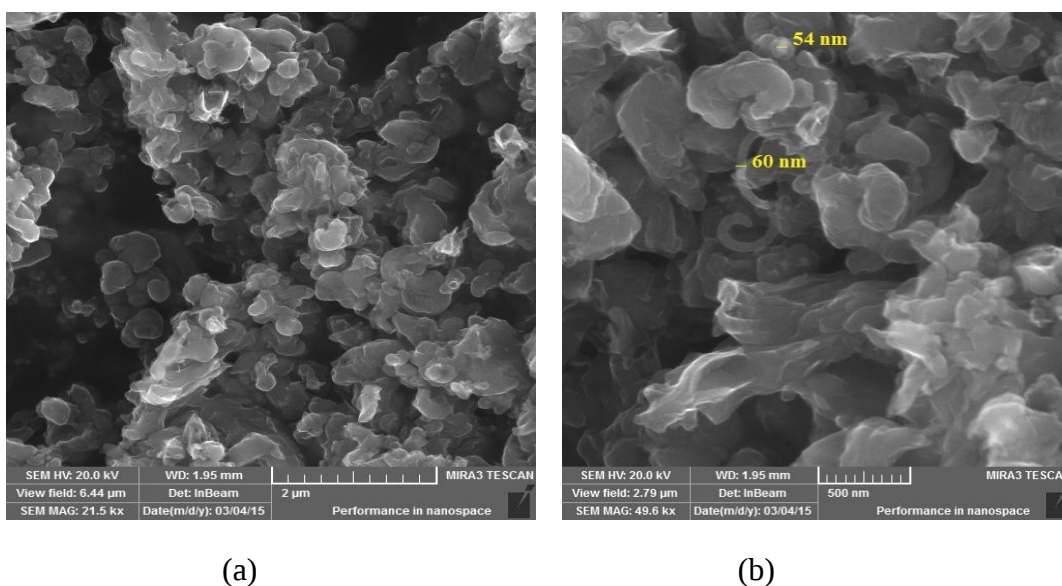


Figura 25. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 700°C por 2h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.

O mapa de EDS da amostra FeCo-C1L presente na **Figura 26** mostra a presença majoritária do carbono, mas também é possível observar pequenos traços da liga FeCo, que recobertas pelo carbono, resiste ao ataque ácido.

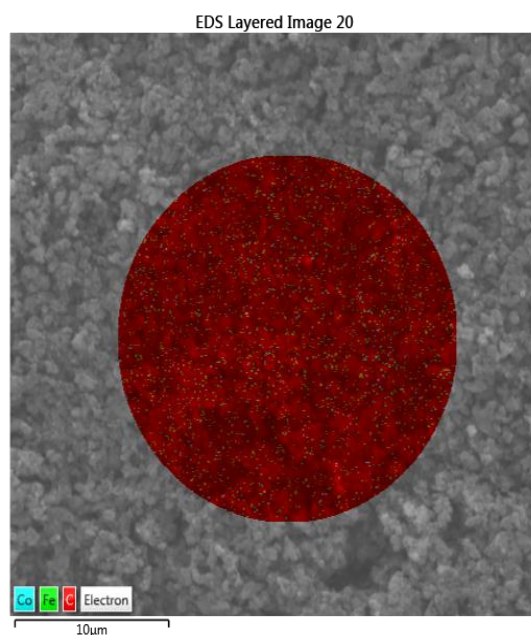


Figura 26. Mapa de EDS da amostra FeCo-C1L

A **Figura 27** mostra a amostra FeCo-C2L. Assim como na **Figura 26**, não é notável a presença da liga FeCo, mas também são observáveis alguns filamentos de carbono.

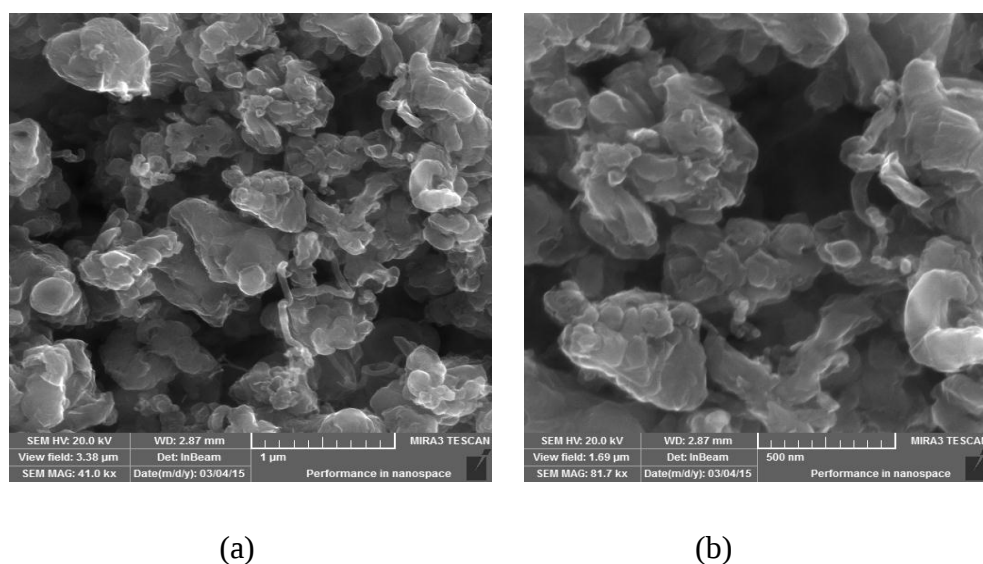


Figura 27. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 650°C por 2h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.

A **Figura 28** referente a amostra FeCo-C3L mostra em (b) uma maior presença da liga FeCo, com *clusters* maiores e menores recobertos por camadas de carbono.

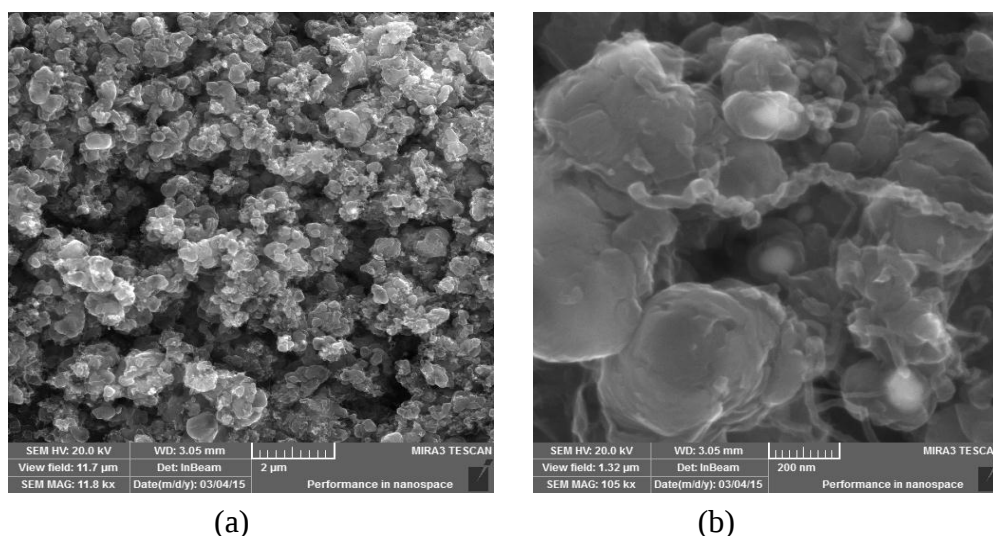


Figura 28. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 600°C por 4h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.

A **Figura 29** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica da amostra FeCo-C4L, mostra uma maior presença de nanotubos de carbono de diâmetros variados. Em (b) são melhores observados os nanotubos. É possível observar naqueles de maior diâmetro, maiores irregularidades ao longo do seu comprimento.

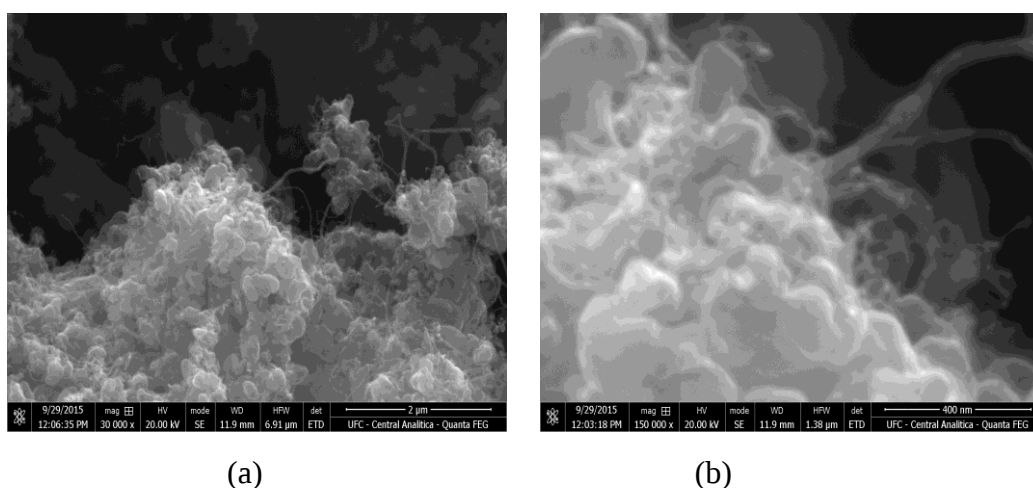


Figura 29. (a) Imagem de microscopia eletrônica para amostra pós-reação a 550°C por 4h tratada em solução de HF e (b) em menor escala.

A **Figura 30** mostra o mapeamento de EDS da amostra FeCo-C4L. É possível notar que há maior presença dos metais do que em relação ao mostrado na Figura 26 referente à amostra FeCo-C1L. Isso indica que por possuir partículas de tamanhos

menores, a amostra FeCo-C4 que foi feita na temperatura de 550°C consegue proteger maior parte da liga FeCo, o que confirma os resultados de DRX, que mostrava maior presença da liga FeCo em seu difratograma e com o resultado de TG, com uma maior presença de resíduos.

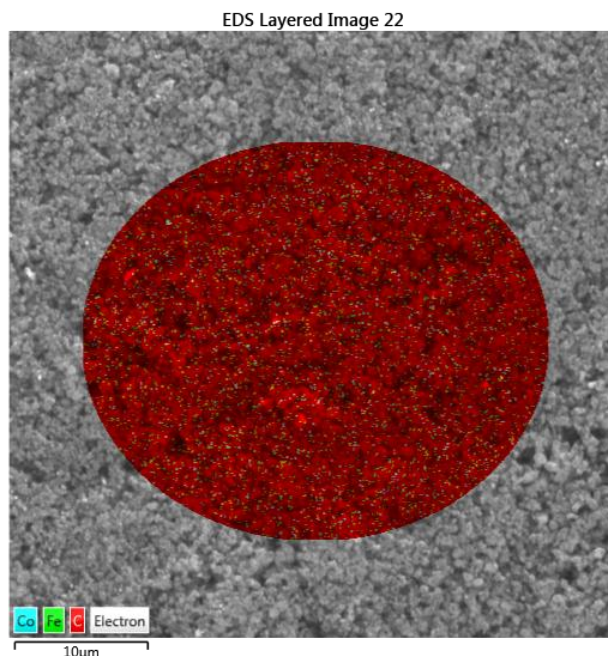


Figura 30. Mapa de EDS para amostra FeCo-C4L

A **Figura 31** mostra outra região da FeCo-C4L em menor escala. Essa imagem mostra claramente que os nanotubos crescem a partir de pequenas partículas da liga FeCo, seguindo o “crescimento pela ponta”. O diâmetro dessas partículas confirmam com o calculado no refinamento Rietveld e com o sugerido pelas diferenças nos valores das larguras a meia altura do pico mais intenso da liga FeCo. Pelas imagens vemos que o tamanho das partículas de FeCo é fundamental para a produção dos nanotubos de carbono.

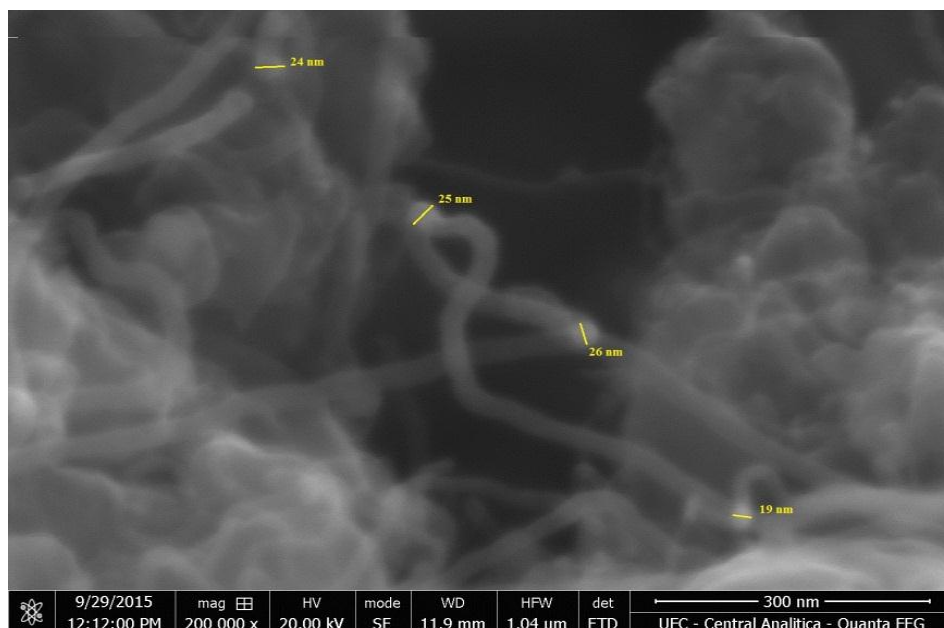


Figura 31. Nanotubos de carbono presentes na amostra FeCo-C4L.

A diferença primordial entre nanotubos e nanofibras é a presença de uma cavidade no primeiro. A técnica indicada para essa análise é a microscopia eletrônica de transmissão. Com essa seria possível diferenciar com exatidão esses dois materiais. No entanto, algo que colabora com a formação de nanotubos de carbono é o fato que as nanofibras são geralmente de diâmetros maiores que nanotubos [33].

5.5 Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nas amostras tratadas, pois esta é uma técnica bastante utilizada para caracterizar materiais carbonosos, podendo nos fornecer informações acerca do grau de desordem e cristalinidade do material fazendo relações com bandas Raman características.

Para materiais carbonosos as bandas mais importantes para obter informações sobre o grau de desordem e cristalinidade são as bandas D e G, assim, as medidas foram realizadas na região dessas duas bandas.

A **Figura 32** mostra os espectros Raman para as amostras tratadas.

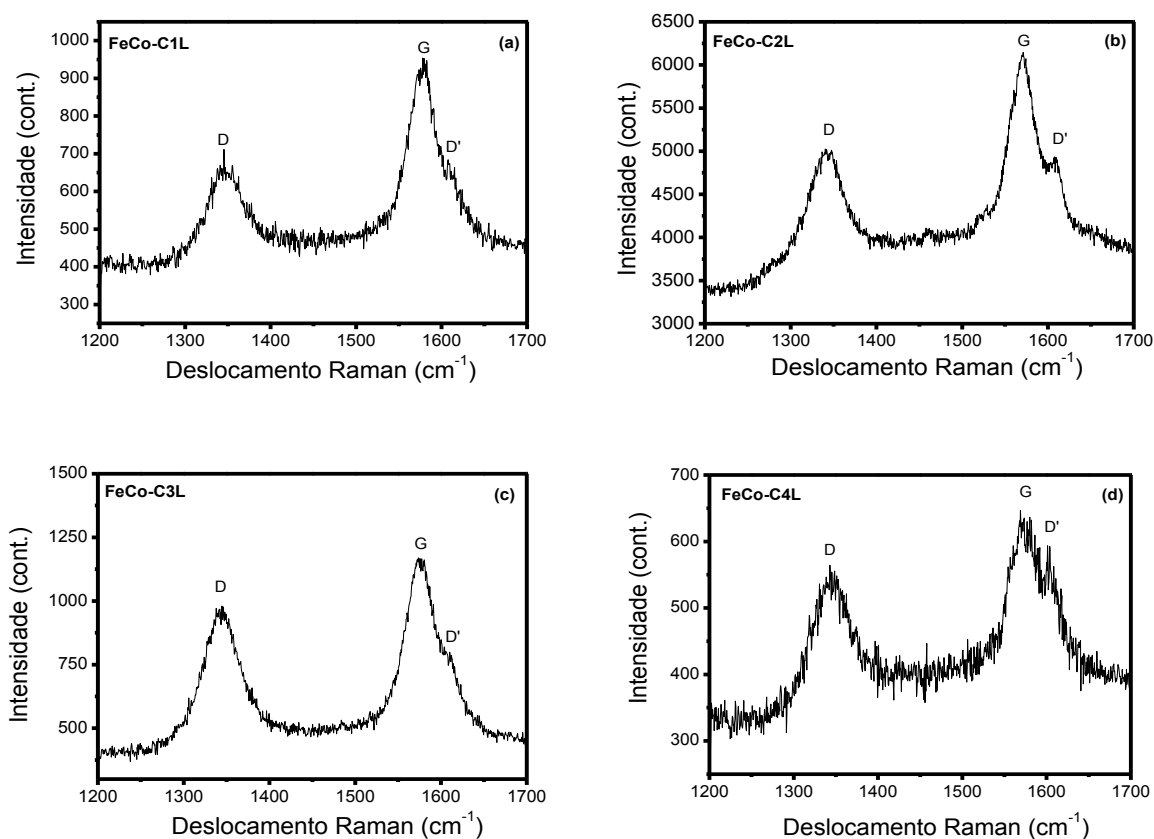


Figura 32. (a) Espectro Raman para a amostra FeCo-C1L, (b) FeCo-C2L, (c) FeCo-C3L e (d) FeCo-C4L.

A banda D como destacada nas imagens surge por volta de 1350 cm⁻¹. Essa banda é relacionada a defeitos de desordem na estrutura gráfica. A banda G aparece por volta de 1580 cm⁻¹ e está relacionada com o grau de cristalinidade do grafite. Nessa

região também é possível observar uma terceira banda, conhecida por D' que aparece ao lado da banda G que também é relacionada a defeitos e desordem.

Um parâmetro utilizado para caracterizar materiais carbonosos por espectroscopia Raman quanto ao seu grau de desordem é a razão entre as intensidades das bandas D e G. Quanto maior a razão entre essas intensidades maior deve ser o grau de desordem do carbono.

Outro parâmetro utilizado para caracterizar materiais carbonosos são as larguras a meia altura da banda D, onde de 10 a 20 cm^{-1} é característico de nanotubos de paredes simples. Larguras entre 30 a 60 cm^{-1} são característicos de materiais grafíticos como fibras e nanotubos de multicamadas. Valores maiores do que 100 cm^{-1} são característicos de carbono amorfo.

A **Tabela 6** abaixo mostra os valores das razões entre as bandas D e G, assim como as larguras a meia altura da D.

Tabela 6. Valores das razões entre as bandas D e G e larguras a meia altura para as amostras tratadas.

Amostra	I_D/I_G	Largura a meia altura da banda D (cm^{-1})
FeCo-C1L	0,71	46
FeCo-C2L	0,80	42
FeCo-C3L	0,84	45
FeCo-C4L	0,87	55

Os valores observados mostram que a razão das intensidades das bandas D e G aumentam com a diminuição da temperatura. Também é observado um aumento das larguras a meia altura, indicando que ao diminuirmos a temperatura vamos perdendo ordem e cristalinidade do carbono. Vale ressaltar que essas medidas levam em consideração todo o carbono presente na amostra e não apenas aos NC formados. No entanto, esses valores obtidos colaboram com os resultados anteriores. A análise termogravimétrica, pelo sinal de DTA, indicou que ao diminuirmos a temperatura de reação, estaria ocorrendo uma transição estrutural do carbono depositado. Sabemos que temperaturas mais altas resultam em materiais mais cristalinos e para o carbono isso resulta em uma maior temperatura de queima. Os valores das razões entre as bandas D e

G confirmam que a diminuição da cristalinidade se reflete no grau de desordem do carbono.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que a reação catalítica de desidrogenação do etilbenzeno foi capaz de sintetizar estruturas organizadas provenientes da deposição de coque, na forma de nanotubos de carbono em conjunto com a síntese da liga FeCo. Os resultados de DRX mostraram que após a reação catalítica existem apenas a presença das fases cristalinas de FeCo e carbono. Pelo refinamento Rietveld foi possível quantificar a proporção das duas fases e foi constatado que maior temperatura e tempo de reações geram maior deposição de carbono, mas esses efeitos também influenciam o tamanho de cristalito da liga FeCo. Menores temperaturas de reação geram menor deposição de carbono e produzem cristalitos de menor tamanho. Análises de DRX das amostras pós-reação tratadas em solução de HF sugeriram que parte da liga FeCo permanece recoberta pelo carbono e protegida da solução ácida. Os resultados de DRX também mostram que temperaturas menores geram cristalitos menores e esses são mais facilmente recobertos por carbono. As análises termogravimétricas mostram que a faixa de queima do carbono depositado está na faixa de temperatura de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e de uma estrutura mais cristalina como indicado nas análises de DRX. No entanto, com a diminuição da temperatura de reação a temperatura de queima é reduzida. Isso indica uma transição estrutural desse carbono, evidenciado pela diferenciação dos eventos exotérmicos com o sinal de DTA. As imagens de MEV indicam a presença de depósitos de carbono diferenciados dependendo da temperatura de reação. Para temperaturas maiores (700°C) é possível observar para as amostras pós-reação que o carbono envolve grandes *clusters* de FeCo, como indicado pelo mapa de EDS. Para amostras de menores temperaturas (550°C) as estruturas de carbono se diferenciam e ocorre a formação de filamentos, como nanotubos de carbono. Esses resultados indicam que para maiores temperaturas onde há maior e mais acelerada deposição e maiores tamanhos de cristalitos de FeCo, a formação de nanotubos de carbono não é efetiva. Para amostras à baixa temperatura, onde ocorre o contrário, uma menor e mais lenta deposição e menores tamanhos de cristalino, a formação de nanotubos de carbono se tornaram mais evidentes. As imagens de MEV para as amostras tratadas com HF colaboram com os resultados de DRX, onde para temperaturas maiores a presença da liga FeCo é menor após o tratamento com ácido, pois a liga FeCo nessas condições está mais exposta. Para temperaturas menores, por ter menor tamanho e estar menos exposta, a liga FeCo está mais presente após o tratamento

ácido e podem ser vistas como “pontas” de nanotubos de carbono. As análises de espectroscopia Raman indicam um maior grau de organização estrutural para amostras de maior temperatura, colaborando com os resultados de TG, pois o carbono mais grafítico, mais organizado, possui maior temperatura de queima.

Os resultados apresentados indicam que a produção de nanotubos de carbono utilizando a desidrogenação do etilbenzeno é possível, além de ser rota alternativa para síntese de ligas magnéticas, possibilitando que essa reação possa ser utilizada para objetivos diversos.

7. PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados aqui abrem novas possibilidades de estudos para a produção de nanotubos de carbono e síntese de ligas magnéticas utilizando-se a reação de desidrogenação do etilbenzeno. É importante aprofundar o estudo das relações entre esses materiais e entender como essa reação está ocorrendo.

O acompanhamento da reação utilizando-se um cromatógrafo gasoso deverá indicar o rendimento e a seletividade para estireno, sendo possível determinar por quanto tempo a reação permanece ativa.

Como o trabalho também trata do estudo de ligas magnéticas, é importante conhecer as características destas quando produzidas por essa reação e entender se o carbono poderia influenciar nestas características. Sabe-se que o tamanho de partícula está diretamente relacionado com o caráter magnético de um material [34] e nesse trabalho vimos que o carbono age como um seletor dessas partículas, protegendo partículas menores do ataque ácido. Desta forma, é interessante realizar medidas, como por exemplo, de magnetometria de amostra vibrante (VSM) para diferenciarmos as características da liga sem a presença de carbono, logo após a reação e também após o tratamento ácido para buscar entender a interação entre carbono e liga.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) deverão ser feitas para melhor esclarecimento da estrutura dos nanotubos, como o número de camadas e se esses realmente se diferem das fibras de carbono, já que estas não possuem cavidade.

Referências

- [1] H. Lee; *Catal. Rev. Sci. Eng*, 8 (1963) 285
- [2] BRAGA, T. Pinheiro ; Pinheiro, Antônio Narcísio ; Valentini, Antoninho . CO₂ na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio.. *Química Nova* (Impresso), v. 34, p. 792-797, 2011
- [3] X.M. Zhu, M. Schön, U. Bartmann, A.C. van Veen, M. Muhler. *App. Cat. A: General*. v. 266, p. 99-108, 2004.
- [4] M. Ramos, M. Santos. *App. Cat. A: General*. v. 341, p. 12-17, 2008.
- [5] E. Flahaut, A. Govindaraj. *Chemical Physics Letters*. v. 300, p. 236-242, 1998.
- [6] G. Schmid. *Nanoparticles: From Theory to Application*. New York: Wiley Interscience; 2004
- [7] OV. Salata. *Applications of nanoparticles in biology and medicine. J. Nanobiotechnology*. 2004
- [8] M. Favette, R. D. Robinson. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, p. 5965-5978, 2013.
- [9] A. Hutten, D.Sudfeld, I.Ennen, G. Reiss, K.Wojczykowski, P.Jutzi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (2005) 93–101.
- [10] P.Tartaj, M.P. Morales, S.Veintemillas-Verdaguer, T.Gonsalez-Carreno, C.J.Serna. *J.Phys. D* 36 (2003) 182–97.
- [11] M.Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M.R. Ibarra. *Nanotoday*. 2 (2007) 22–32.
- [12] K. J. Miller, A. Colletti, P. J. Papi, M. E. McHenry; *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 313.
- [13] L.Hai-bo, X. Shi-chong, L. Mei, F. Ming and Y.Ji-zhe. *Chem.Res. Chinese Universities*.26 (2010) 344—347.
- [14] H. Moumeni, S. Alleg, C. Djebbari, F. Z. Bentayeb, J. M. Greneche. *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 5441 – 5443.
- [15] S.Sun, C. B.Murray, D.Weller, L. Folks. *Science*, 287 (2000) 1989.
- [16] C. W. Kim, Y. H. Kim, H. G. Cha, D. K. Lee, Y.S.Kang. *Journal of Nanoscienceand Nanotechnology*6 (2006) 3417-3421.
- [17] T. P. Braga, D. F. Dias, M. F. de Sousa, J.M. Soares, J.M. Sasaki. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 622, p. 408-417, 2015.
- [18] P. Anilkumar, F. Lu, L. Cao, P. G. Luo, J.-H. Liu, S. Sahu, K. N. Tackett II, Y. Wang and Y.-P. Sun. *Current Medicinal Chemistry*. v. 18, p. 2045-2059, 2011.
- [19] S. Iijima. *Nature*. v. 354, p. 56-58, 1991.

- [20] S. J Chen, F. G. Collins, A.J.N. Macleod, Z. Pan, W. H. Duan, C.M. Wang. *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*. v. 4, p. 254-265, 2011.
- [21] S. Bellucci, C. Balasubramanian, P. Borin, F. Micciulla, G. Rinaldi. *NSTI-Nanotech*. v. 1, 2006.
- [22] R. Bandaru. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v.7, p.1-29, 2007.
- [23] S. Peretz. O. Regev. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v. 17, p.360-368, 2012.
- [24] Arepalli S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v. 4, p. 317-325, 2004.
- [25] Y. Ando, X. Zhao. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. v. 16, 2006.
- [26] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher. *Chem. Mater.* v. 10, p. 260-267, 1998.
- [27] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, C.N.R. Rao. *Chemical Physics Letters*. v. 300, p. 236-242, 1998.
- [28] R. S. Wagner, W. C. Ellis. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*. v. 233, 1965.
- [29] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, H. Dai. *Nature Materials*. v. 5, 2006.
- [30] L. Wilson, E. E. Kalu, L. Martin, M. E. McHenry. *J.Mater. Chem.* v. 22, p. 595-601, 2012.
- [31] H.M. Rietveld. *Acta Cryst.* v. 22, p. 151-152, 1967.
- [32] I. Palech, U. Narkiewicz, A. Kaezmarek, A. Jedrzejewska. *Polish Journal of Chemical Technology*. v. 16, p. 117-122, 2014.
- [33] G. Zou, D. Zhang, C. Dong, H. Li, K. Xiong, L. Fei, Y. Qian. *Carbon*. v. 44, p. 828-832, 2006.
- [34] A. Shokuhfar, S.S.S. Afghahil. *Advances in Materials Science and Engineering*. v. 2014, 2014.