

**Derik Tilly Machado**

---

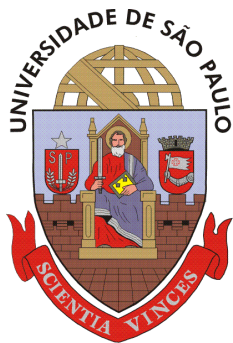
Síntese e caracterização de nanopartículas de carbeto  
metálicos (Fe,Co,Ni,Mo,W) e seus materiais híbridos com óxido  
de grafeno reduzido via decomposição térmica mediada por  
oleilamina

---

**Exemplar revisado**

O exemplar original encontra-se em  
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos  
2021



**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Química de**  
**São Carlos**  
**Departamento de Físico-Química**  
**Grupo de Materiais Coloidais**



**Derik Tilly Machado**

---

Síntese e caracterização de nanopartículas de carbetos metálicos (Fe,Co,Ni,Mo,W) e seus materiais híbridos com óxido de grafeno reduzido via decomposição térmica mediada por oleilamina

---

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof.Dr. Laudemir Carlos Varanda

São Carlos

2021

## **Dedicatória e Agradecimentos**

---

À minha mãe, Andrea, meu irmão, Mark, e meu avô, Ernesto, por todo o carinho e sacrifícios ao longo destes anos que me permitiram chegar até aqui.

Ao meu orientador, Laudemir, pela oportunidade de trabalho, contribuições e ensinamentos ao longo destes anos.

Ao prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo, pela ajuda na caracterização magnética das amostras.

Ao grupo de Materiais Coloidais e pessoas que passaram por ele. Em especial ao João, Daniel, Bruno, Natalia Moreno, Natália Santos, Vinícius e Maria Eduarda, pelas amizades, carinho, risadas, conselhos, ensinamentos e contribuições ao trabalho.

Aos meus amigos – Paula, Ana Beatriz, Letícia, William, Fagner, Keth, Tati, Gian, Cláudio e Larissa – pela amizade e por todos os momentos, conversas e compreensão ao longo destes anos.

Ao instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, à FAPESP, CAPES e ao CNPq (processo 130476/2018-8), pela infraestrutura e bolsa concedida que me permitiram realizar este trabalho.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e realização deste trabalho.

**Obrigado!**

# Resumo

---

Carbetos metálicos são compostos binários (metal-carbono) que apresentam ótimas características físicas e químicas, como resistência a corrosão, estabilidade química em diversos meios, alta dureza e boas propriedades magnéticas e catalíticas. Estes materiais são aplicados como supercapacitores, agentes de contraste em biomedicina, armazenamento magnético e, mais recentemente, como catalisadores ativos ou suportados em remediação ambiental e conversão de energia – por exemplo, em sínteses Fischer-Tropsch e hidrogenação de  $\text{CO}_x$  – e como eletrocatalisadores para reações de quebra de água e evolução de hidrogênio e oxigênio. A síntese de carbetos é comumente realizada em fornos, composta de várias etapas e elevadas temperaturas (acima de  $800^\circ\text{C}$ ). O grafeno e seus materiais derivados vêm sendo amplamente utilizados como catalisadores ou suporte ativo em catalisadores nanoestruturados em razão de suas propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e elevada área de superfície e capacidade de adsorção.

Neste trabalho, nanopartículas (NP) de carbetos metálicos  $\text{M}_x\text{C}_y$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{W}$ ) foram quimicamente sintetizadas a  $340^\circ\text{C}$  via reação de decomposição térmica de acetilacetatos e carbonis metálicos mediados por oleilamina. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria de amostra vibrante à temperatura ambiente e espectroscopias Raman e infravermelho. As condições de síntese foram estudadas e ajustadas resultando na obtenção de nanopartículas de carbetos de ferro, cobalto e níquel e nanopartículas ultra-pequenas de carbetos de molibdênio e tungstênio. Para o caso dos precursores de ferro, cobalto e níquel, na forma de acetilacetatos metálicos, a presença de íons brometo no meio de reação se mostrou essencial para a obtenção da fase carbeto. A presença de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , utilizados na forma de  $\text{NiBr}_2$  ou  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , favoreceu a formação da fase carbeto de ferro e cobalto, além de apresentar efeito na diminuição do tamanho das nanopartículas, ao contrário do tempo de reação que aumentou o tamanho das nanopartículas.

Através de uma pequena modificação neste processo de síntese, foi possível sintetizar materiais híbridos de óxido de grafeno reduzido (rGO): rGO/NP de carbetos ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{W}$ ) ou rGO/NP metálica ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) via redução *in situ* de óxido de grafeno (GO) a rGO. Duas metodologias de etapa única foram usadas na preparação dos materiais híbridos: syn-grafenização (SG), onde as NP são formadas concomitantemente à redução do GO a rGO, e pós-grafenização (PG), na qual as NP são formadas inicialmente com posterior incorporação das folhas de rGO durante a redução do GO no meio de reação. O método de SG foi eficiente para produzir os materiais híbridos rGO/NP de carbetos de molibdênio e tungstênio. Para ferro, cobalto e níquel, no entanto, o sistema não mostrou poder redutor e/ou de carburação para promover a redução do GO e a formação da fase carbeto, resultando em materiais híbridos de rGO/NP metálicas de ferro, cobalto e níquel. A metodologia de PG foi então ajustada para esses três metais, resultando na formação dos materiais híbridos rGO/NP de carbetos de ferro, cobalto e níquel. Os materiais obtidos apresentam significativa estabilidade e serão testados como catalisadores suportados em trabalhos futuros.

# Abstract

---

Metallic carbides are binary compounds (carbon-metal) that have excellent physical and chemical characteristics such as corrosion resistance, chemical stability in various media, high hardness, and good magnetic and catalytic properties. These materials are applied as supercapacitors, contrasting agents in biomedicine, magnetic storage, and more recently, as active catalysts or supported in environmental remediation and energy conversion – for example, in Fischer-Tropsch syntheses, CO<sub>x</sub> hydrogenation – and as electrocalizers for water breakdown and evolution of hydrogen and oxygen reactions. Carbide synthesis is commonly carried out in ovens, involving several steps and high temperatures (above 800°C). Graphene and its derived materials have been widely used as catalysts or active support in nanostructured catalysts due to their thermal, electrical, mechanical properties and high surface area and adsorption capacity.

In this work, metal carbides nanoparticles (NP) M<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (with M = Fe,Co,Ni,Mo,W) were chemically synthesized at 340°C via oleylamine-mediated thermal decomposition reaction of acetylacetonates and metal carbonyls. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, transmission electronic microscopy, room temperature vibrant sample magnetometry and Raman and infrared spectroscopies. The synthesis conditions were studied and adjusted resulting in carbide nanoparticles of iron, cobalt and nickel and ultra-small carbides nanoparticles of molybdenum and tungsten. For the iron, cobalt, and nickel precursors, in the form of metal acetylacetonates, the presence of bromide ions in the reaction medium proved to be essential for obtaining the carbide phase. The presence of Ni<sup>2+</sup> ions, used in the form of NiBr<sub>2</sub> or Ni(acac)<sub>2</sub> favored the formation of the iron and cobalt carbides phases, in addition to decreasing the size of the nanoparticles, in contrast to the reaction time which increased the size of the nanoparticles.

Through a small modification in this synthesis process, it was possible to synthesize reduced graphene oxide (rGO) hybrid materials: rGO/NP of carbides (Fe,Co,Ni,Mo,W) or metallic rGO/NP (Fe,Co,Ni) via in situ reduction of graphene oxide (GO) to rGO. Two single-step methodologies were used in the preparation of the hybrid materials: syn-graphenization (SG), where NP are formed concomitantly with the reduction of GO to rGO and post-graphenization (PG), in which NP are initially formed with subsequent incorporation in the rGO sheets during GO reduction in the reaction medium. The SG method was efficient to produce the rGO/NP hybrid materials of molybdenum and tungsten carbides. For iron, cobalt, and nickel, however, the system did not show reducing and/or carburizing power to promote the reduction of GO and formation of the carbide phase, resulting in rGO/ NP hybrids materials of metallic iron, cobalt, and nickel. The PG methodology was then adjusted for these three metals, resulting in the formation of the rGO/NP hybrid materials of iron, cobalt, and nickel carbides. The materials obtained have significant stability and will be tested as supported catalysts in future work.

# Sumário

---

<b>1. Introdução e Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>1</b>
1.1. Classificação, Propriedades e Estrutura dos Carbetos .....	1
1.2. Métodos de síntese dos Carbetos .....	7
1.3. Grafeno e Materiais derivados .....	12
1.4. Síntese de Nanomateriais .....	18
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>24</b>
2.1. Motivação .....	24
2.2. Metas .....	24
<b>3. Parte Experimental</b> .....	<b>25</b>
3.1. Sistema de síntese e Reagentes .....	25
3.2. Síntese do Óxido de Grafeno.....	27
3.3. Síntese de Nanopartículas de Carbetos Metálicos.....	27
3.4. Síntese dos Materiais Híbridos .....	30
3.4.1. Síntese dos Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe,Co,Ni,Mo,W) pelo processo de Syn-Grafenização .....	30
3.4.2. Síntese dos Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe,Co,Ni) pelo processo de Pós-Grafeniz .....	31
3.5. Caracterizações.....	32
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	<b>34</b>
4.1. Óxido de Grafeno .....	34
4.2. Nanopartículas de Carbetos Metálicos .....	38
4.2.1. Carbetos de Ferro .....	38
4.2.2. Carbetos de Cobalto .....	49
4.2.3. Carbetos de Níquel .....	59
4.2.4. Carbetos de Molibdênio e Tungstênio .....	65
4.3. Materiais Híbridos.....	69
4.3.1. Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe,Co,Ni,Mo,W) pelo processo de Syn-Grafenização.....	69
4.3.2. Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe,Co,Ni) pelo processo de Pós-Grafenização .....	82
<b>5. Conclusões</b> .....	<b>91</b>
<b>6. Perspectivas</b> .....	<b>92</b>
<b>7. Referências Bibliográficas</b> .....	<b>94</b>

# Lista de Figuras

Figura 1. Classificação dos Carbetos proposta por Samsonov. Modificado. <sup>4</sup> -----	2
Figura 2. Sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas cúbica de face centrada (FCC), hexagonal compacta (HCP) e cúbica de corpo centrado (BCC). Modificado. <sup>8</sup> -----	3
Figura 3. Simulações das estruturas cristalinas das principais fases dos carbetos de ferro ( $Fe_3C$ ICSD 99017 e $Fe_5C_2$ ICSD 423885), cobalto ( $Co_2C$ ICSD 16895 e $Co_3C$ ICSD 617389), níquel ( $Ni_3C$ ICSD 192545), molibdênio ( $Mo_2C$ ICSD 246146, $Mo_2C_{1-x}$ ICSD 156479 e $MoC_{1-x}$ ICSD 192781) e tungstênio ( $W_2C_{1-x}$ ICSD 159904, $WC$ ICSD 246150 e $WC_{1-x}$ ICSD 424342). -----	5
Figura 4. Esquema para a produção direta de aço patenteado por Frank M. S. Jr.. Modificado. <sup>49</sup> ----	10
Figura 5. Composição do produto determinada por espectroscopia Mössbauer versus tempo de residência no reator obtido pela evolução cinética para o minério hematita para o Processo do Carbeto de Ferro. Modificado. <sup>47</sup> -----	11
Figura 6. Preparação do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido. Modificado. <sup>57</sup> -----	14
Figura 7. Métodos de produção de materiais compósitos baseados em grafeno e derivados. Modificado. <sup>57</sup> -----	16
Figura 8. Principais metodologias para síntese do óxido de grafeno. Modificado. <sup>54</sup> -----	17
Figura 9. Diferentes tipos de abordagens para síntese de nanomateriais. Modificado. <sup>72</sup> -----	19
Figura 10. Compilado de vantagens do método poliol. <sup>76</sup> -----	20
Figura 11. Esquema demonstrando a versatilidade do método poliol modificado para síntese de nanomateriais híbridos de rGO/NP. <sup>88</sup> -----	23
Figura 12. Sistema de síntese utilizado na produção de NP e compósitos.-----	25
Figura 13. Estrutura dos principais reagentes utilizados.-----	26
Figura 14. Fluxograma do procedimento experimental para síntese para NP de carbetos de ferro, cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio.-----	28
Figura 15. Fluxograma do procedimento experimental para síntese de compósitos via metodologia de <i>syn</i> -grafenização e pós-grafenização.-----	30
Figura 16. Difratoograma de raios X do Grafite Sigma e do Óxido de Grafeno sintetizado.-----	34
Figura 17. Espectro FTIR do Grafite Sigma e do Óxido de grafeno.-----	35
Figura 18. Espectrometria Raman do Grafite Sigma e do Óxido de grafeno.-----	37
Figura 19. Difratoograma de raios X da amostra Fe1 antes e após ( $Fe1^*$ ) lavagem com água. O padrão de difração das fases $FeO$ (ICSD 82233) é apresentado para comparação.-----	39
Figura 20. Difratoograma de raios X das amostras Fe2, Fe3 e Fe4. Os padrões de difração das fases $FeO$ (ICSD 82233), $Fe_5C_2$ (ICSD 423885) e $Fe_3C$ (ICSD 99017) são apresentados para comparação.-----	40
Figura 21. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra Fe3 (A) e Fe4 (B).-----	42
Figura 22. Histograma de contagem de partículas da amostra Fe4, mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com diâmetro médio ( $D$ ) de 187 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 44 nm.-----	42
Figura 23. Difratoograma de raios X das amostras Fe5, Fe6 e Fe7. Os padrões de difração das fases $Fe_5C_2$ (ICSD 423885) e $Fe_3C$ (ICSD 99017) são apresentados para comparação.-----	43
Figura 24. Micrografias de transmissão das amostras Fe5 (A), Fe6 (B) e Fe7 (C).-----	44
Figura 25. Histogramas de contagem de partículas das amostras Fe5, Fe6 e Fe7 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio ( $D$ ) e desvio padrão ( $s$ ), $D \pm s$ iguais a: $409 \pm 115$ nm (Fe5), $659 \pm 90$ nm (Fe6) e $83 \pm 23$ nm (Fe7).-----	45
Figura 26. Espectro Raman das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7.-----	46
Figura 27. Curvas de magnetização das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência ( $R$ ).-----	48
Figura 28. Difratoograma de raios X das amostras Co1 e Co2. Os padrões de difração das fases $Co$ FCC (ICSD 259904) e $Co$ HCP (ICSD 184251) são apresentados para comparação.-----	50
Figura 29. Difratoograma de raios X das amostras Co3 e Co4. Os padrões de difração das fases $Co$ FCC (ICSD 259904), $Co$ HCP (ICSD 184251) e $FeCo$ (ICSD 56273) são apresentados para comparação.-----	51
Figura 30. Difratoograma de raios X das amostras Co5 e Co6. Os padrões de difração das fases $Co$ FCC (ICSD 259904), $Co$ HCP (ICSD 184251) e $Co_2C$ (ICSD 16895) são apresentados para comparação.-----	52
Figura 31. Difratoograma de raios X das amostras Co7 e Co8. O padrão de difração da fase $Co_2C$ (ICSD 16895) é apresentado para comparação.-----	53
Figura 32. Micrografia de transmissão das amostras Co6 (A), Co7 (B) e Co8 (C).-----	55

Figura 33. Histogramas de contagem de partículas das amostras Co7 e Co8 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio (D) e desvio padrão (s), $D \pm s$ iguais a: $39 \pm 31$ nm (Co7) e $66 \pm 38$ nm (Co8). -----	55
Figura 34. Espectro Raman das amostras Co6, Co7 e Co8. -----	56
Figura 35. Curvas de magnetização das amostras Co6, Co7 e Co8 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R). -----	58
Figura 36. Difratoograma de raios X e ampliação das amostras Ni1, Ni2 e Ni3, evidenciando as reflexões referentes a superrede romboédrica e a diferença de posições dos padrões em região de alto ângulo. Os padrões de difração das fases Ni HCP (ICSD 76668) e Ni <sub>3</sub> C (ICSD 192545) são apresentados para comparação.-----	60
Figura 37. Micrografia de transmissão das amostras Ni1 (A), Ni2 (B) e Ni3 (C).-----	61
Figura 38. Histogramas de contagem de partículas das amostras Ni1, Ni2 e Ni3 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio (D) e desvio padrão (s), $D \pm s$ iguais a: $65 \pm 21$ nm (Ni1), $43 \pm 21$ nm (Ni2) e $50 \pm 12$ nm (Ni3). -----	62
Figura 39. Espectro Raman das amostras Ni1, Ni2 e Ni3. -----	63
Figura 40. Curva de magnetização da amostra Ni1 e Ni2 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R).-----	65
Figura 41. Difratoograma de raios X das amostras Mo1 e W1. Os padrões de difração das fases MoC <sub>0.75</sub> (ICSD 192781) e WC <sub>1-x</sub> (ICSD 424342) são apresentados para comparação. -----	66
Figura 42. Micrografia de transmissão da amostra Mo1 (A) e W1 (B). -----	67
Figura 43. Histogramas de contagem de partículas das amostras Mo1 e W1 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio (D) e desvio padrão (s), $D \pm s$ iguais a: $1,5 \pm 0,5$ nm (Mo1) e $1,4 \pm 0,4$ nm (W1). -----	68
Figura 44. Difratoograma de raios X da amostra rGO-Fe1. O padrão de difração Fe BCC (ICSD 180969) é apresentado para comparação. -----	69
Figura 45. Difratoogramas de raios X das amostras rGO-Co1 e rGO-Ni1. Os padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251), Co <sub>2</sub> C (ICSD 16895) e Ni FCC (ICSD 646089) são apresentados para comparação.-----	71
Figura 46. Difratoograma de raios X da amostra rGO-Mo1 e rGO-W1. Os padrões de difração das fases MoC <sub>0.75</sub> (ICSD 192781) e WC <sub>1-x</sub> (ICSD 424342) são apresentados para comparação. -----	73
Figura 47. Micrografia de transmissão das amostras rGO-Fe1 (A), rGO-Co1 (B) e rGO-Ni1(C). -----	74
Figura 48. Micrografia de transmissão das amostras rGO-Mo1 (A) e rGO-W1 (B). -----	75
Figura 49. Histogramas de contagem de partículas das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio (D) e desvio padrão (s), $D \pm s$ iguais a: $240 \pm 249$ nm (rGO-Fe1), $51 \pm 23$ nm (rGO-Co1), $47 \pm 17$ nm (rGO-Ni1), $1,2 \pm 0,4$ nm (rGO-Mo1) e $3,5 \pm 1,6$ nm (rGO-W1).-----	76
Figura 50. Espectro FTIR das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1. O espectro do GO é apresentado para comparação.-----	77
Figura 51. Espectro Raman das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1.-----	79
Figura 52. Curvas de magnetização das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1 e rGO-Ni1 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R). -----	81
Figura 53. Difratoograma de raios X da amostra rGO-Fe2. Os padrões de difração das fases Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> (ICSD 423885) e Fe <sub>3</sub> C (ICSD 99017) são apresentados para comparação. -----	82
Figura 54. Difratoogramas de raios X das amostras rGO-Co2, rGO-Ni2 e ampliação, evidenciando as reflexões referentes a superrede romboédrica e a diferença de posições dos padrões em região de alto ângulo. Os padrões de difração das fases Co <sub>2</sub> C (ICSD 16895) e Ni <sub>3</sub> C (ICSD 192545) são apresentados para comparação.-----	84
Figura 55. Micrografia de transmissão das amostras rGO-Fe2 (A), rGO-Co2 (B) e rGO-Ni2(C). -----	85
Figura 56. Histogramas de contagem de partículas das amostras rGO-Co2 e rGO-Ni2 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio (D) e desvio padrão (s), $D \pm s$ iguais a: $136 \pm 57$ nm (rGO-Co2) e $49 \pm 15$ nm (rGO-Ni2).-----	86
Figura 57. Espectro FTIR das amostras rGO-Fe2, rGO-Co2 e rGO-Ni2. O espectro do GO é apresentado para comparação.-----	87
Figura 58. Espectro Raman das amostras rGO-Fe2, rGO-Co2 e rGO-Ni2. -----	87
Figura 59. Curva de magnetização da amostra rGO-Fe2, rGO-Co2 e rGO-Ni2, indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R). -----	89



## Lista de Tabela

Tabela 1. Propriedades do grafeno e seus materiais derivados. <sup>60</sup> -----	15
Tabela 2. Reagentes utilizados ao longo do projeto organizados por nome, marca, pureza e lote. ---	26
Tabela 3. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de ferro. 29	
Tabela 4. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de cobalto. -----	29
Tabela 5. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de níquel. -----	29
Tabela 6. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de molibdênio e tungstênio. -----	29
Tabela 7. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses dos materiais híbridos de rGO/NP carbetos metálicas obtidos pelo processo de syn-grafenização. -----	31
Tabela 8. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses dos materiais híbridos de rGO/NP de carbetos metálicos obtidos pelo processo de pós-grafenização. -----	31
Tabela 9. Posições ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), área ( $A$ ), larguras a meia altura ( $W$ ) das bandas $D^*$ , $D$ , $D''$ , $G$ e $D'$ , e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste ( $R$ ) das bandas $D$ e $G$ das amostras Grafite Sigma e GO. -----	37
Tabela 10. Posições ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), área ( $A$ ), larguras a meia altura ( $W$ ) das bandas $D^*$ , $D$ , $D''$ , $G$ e $D'$ , e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste ( $R$ ) das bandas $D$ e $G$ das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7. -----	47
Tabela 11. Posições ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), área ( $A$ ), larguras a meia altura ( $W$ ) das bandas $D^*$ , $D$ , $D''$ , $G$ e $D'$ , e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste ( $R$ ) das bandas $D$ e $G$ das amostras Co6, Co7 e Co8. -----	57
Tabela 12. Posições ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), área ( $A$ ), larguras a meia altura ( $W$ ) das bandas $D^*$ , $D$ , $D''$ , $G$ e $D'$ , e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste ( $R$ ) das bandas $D$ e $G$ das amostras Ni1 e Ni2. -----	64
Tabela 13. Posições ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), área ( $A$ ), larguras a meia altura ( $W$ ) das bandas $D^*$ , $D$ , $D''$ , $G$ e $D'$ , e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste ( $R$ ) das bandas $D$ e $G$ das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1. -----	80
Tabela 14. Posições ( $X_c$ ), intensidade ( $I$ ), área ( $A$ ), larguras a meia altura ( $W$ ) das bandas $D^*$ , $D$ , $D''$ , $G$ e $D'$ , e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste ( $R$ ) das bandas $D$ e $G$ das amostras rGO-Fe2, rGO-Co2 e rGO-Ni2. -----	88

## Abreviaturas e Siglas

<b>Nome</b>	<b>Abreviação</b>
Metal	Me
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reduzido	rGO
Nanopartículas	NP
Cúbica de corpo centrado	BCC
Hexagonal compacta	HCP
Cúbica de face centrada ou compacta	FCC
1,2-Tetradecanodiol	TDD
1,2-Hexadecanodiol	HDD
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	CTAB
Syn-Grafenização	SG
Pós-Grafenização	PG
Raio crítico	$r_c$
Raio metálico	$r_{Me}$
Diâmetro médio do cristalito hkl	$L_{hkl}$

# 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

---

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

### 1.1. Classificação, Propriedades e Estrutura dos Carbetos

Carbetos são uma classe de compostos binários, formados pela junção de átomos de carbono e elementos metálicos ou semimetálicos, os quais apresentam grande variedade de ligações químicas, estruturas cristalinas e estequiometrias, o que torna sua classificação variada e complexa. A classificação desta classe de compostos normalmente é realizada em relação à estrutura, se sofrem ou não processo de hidrólise, ou de acordo com tendências gerais de suas propriedades físico-químicas.<sup>1,2</sup> Estes compostos podem ser separados naqueles com átomos de carbono isolado ( $C^{4-}$ ), pares de átomos de carbono isolado ( $C_2^{2-}$ ), cadeias de átomos de carbono isolado ( $C_4^{3-}$ ) e nos formados por redes de átomos de carbono. Formados por estas espécies aniônicas, possuem estruturas semelhantes às substituições dos átomos de hidrogênios por metais nos gases metano, acetileno e aleno sendo denominados, respectivamente, de “metiletos”, “dicarbetos” ou “acetiletos”, e “sesquicarbetos” ou “alenetos”. A característica de sofrer ou não reação de hidrólise está relacionada com a ligação apresentada: (i) os carbetos de característica iônicas, formados por metais eletropositivos dos grupos I e II, alumínio, metais terra rara e actinídeos, se decompõem na presença de água e originam hidróxidos destes metais e os gases metano, acetileno, metil-acetileno, aleno, hidrogênio e hidrocarbonetos; (ii) no caso dos carbetos de característica covalente ou metálica – como os formados por silício, boro e metais de transição – a reação de hidrólise é desprezível ou não é observada.<sup>1-3</sup>

Outra proposta de classificação foi realizada por Meerson e modificada por Samsonov (Figura 1) na qual separa os carbetos em cinco grupos considerando a estrutura cristalográfica, natureza da ligação química, características da estrutura eletrônica e propriedades físico-químicas.<sup>2,4</sup> O primeiro grupo é composto por carbetos que possuem propriedades semelhantes a sólidos iônicos, sendo denominado carbetos iônicos ou carbetos semelhantes a sais. São formados pelos metais dos grupos IA e IIA, os quais possuem elétrons de *valência* s com baixa energia de ionização (3-7eV). Os carbetos originados dos metais alcalinos (grupo IA) são estruturalmente semelhantes ao grafite, onde os átomos metálicos estão localizados entre as redes hexagonais de carbono e com posição provável acima do centro dos hexágonos, podem também ter a composição  $Me_2C_2$ . Aqueles formados pelos metais

# 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

alcalinos terrosos (grupo IIA) tendem a formar a composição  $MeC_2$ , possuindo estruturas consistentes com pares de átomos de carbono isolado.<sup>1,2</sup> O segundo grupo é composto pelos carbeto covalente-metálicos formados por metais do subgrupo IB e IIB, geralmente assumindo as composições  $Me_2C_2$  ou  $MeC_2$ . Estes metais possuem uma maior energia de ionização (7,5-11 eV), o que dificulta a transferência dos *elétrons s* para a ligação com os átomos de carbono, tornando-os instáveis, explosivos e de difícil caracterização.<sup>1,2,4</sup>

Figura 1. Classificação dos Carbeto proposta por Samsonov. Modificado.<sup>4</sup>

Período	Sub-Grupo																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
1	H <sup>1</sup>															He <sup>2</sup>		
2	Li <sup>3</sup>	Be <sup>4</sup>										B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>	Ne <sup>10</sup>	
3	Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>										Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>	Ar <sup>18</sup>	
4	K <sup>19</sup>	Ca <sup>20</sup>	Sc <sup>21</sup>	Ti <sup>22</sup>	V <sup>23</sup>	Cr <sup>24</sup>	Mn <sup>25</sup>	Fe <sup>26</sup>	Co <sup>27</sup>	Ni <sup>28</sup>	Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Sb <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>	Kr <sup>36</sup>
5	Rb <sup>37</sup>	Sr <sup>38</sup>	Y <sup>39</sup>	Zr <sup>40</sup>	Nb <sup>41</sup>	Mo <sup>42</sup>	Tc <sup>43</sup>	Ru <sup>44</sup>	Rh <sup>45</sup>	Pd <sup>46</sup>	Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>	Xe <sup>54</sup>
6	Cs <sup>55</sup>	Ba <sup>56</sup>	La <sup>57-71</sup>	Hf <sup>72</sup>	Ta <sup>73</sup>	W <sup>74</sup>	Re <sup>75</sup>	Os <sup>76</sup>	Ir <sup>77</sup>	Pt <sup>78</sup>	Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>	Rn <sup>86</sup>
7	Fr <sup>87</sup>	Ra <sup>88</sup>	Ac <sup>89-103</sup>	Rf <sup>104</sup>	Db <sup>105</sup>	Sg <sup>106</sup>	Bh <sup>107</sup>	Hs <sup>108</sup>	Mt <sup>109</sup>	Ds <sup>110</sup>	Rg <sup>111</sup>	Cn <sup>112</sup>	Nh <sup>113</sup>	Fl <sup>114</sup>	Mc <sup>115</sup>	Lv <sup>116</sup>	Ts <sup>117</sup>	Og <sup>118</sup>

Carbeto iônicos	Carbeto metálicos	Carbeto covalente-metálicos
Carbeto covalentes ou covalente-iônicos	Carbeto covalente-metálicos semelhantes a sais	

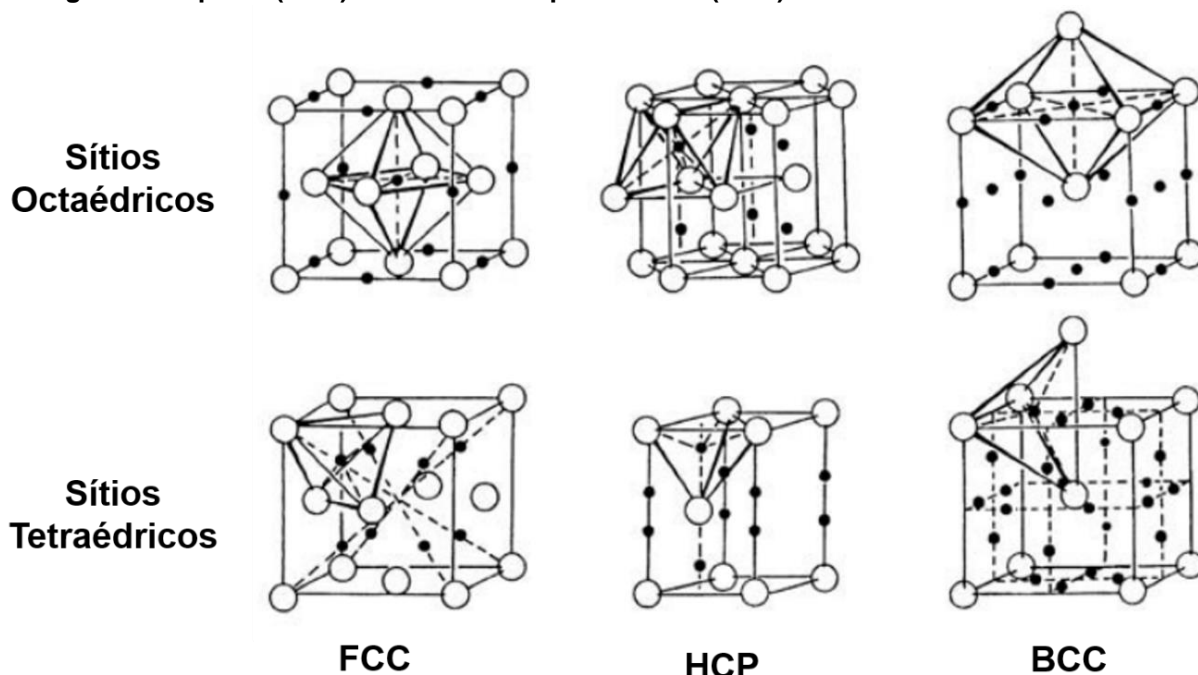
Fonte: SAMSONOV, G. V. On the problem of the classification of carbides. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 75–81, 1965. DOI: 10.1007/BF00773794.

O terceiro grupo é denominado de carbeto covalente-metálicos de características iônicas ou semelhante a sais, sendo formado pelos carbeto de lantanídeos, actinídeos, escândio e ítrio, que geralmente são mais reativos que os carbeto formados pelos metais alcalinos terrosos e reagem rapidamente com oxigênio da atmosfera. A composição destes carbeto ocorre nas formas  $Me_3C$ ,  $MeC$ ,  $Me_2C_3$ ,  $MeC_2$  e  $Me_4(C_2)_3$ .<sup>1,2</sup> O quarto grupo é formado por carbeto de característica covalente ou covalente-iônica formado por elementos com elétrons *de valência sp* e com eletronegatividade próxima a do carbono. Os membros mais conhecidos desse grupo são o carbeto de silício de fases  $\beta$ -SiC e  $\alpha$ -SiC, e o carbeto de boro, que tem as composições  $B_4C$  e  $B_{6,5}C$ . Estes carbeto são de grande interesse comercial em função de suas ótimas propriedades físicas – elevada dureza, elevado ponto de fusão e elevada resistência química – e propriedades semicondutoras, originadas das fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono e silício ou boro e a baixa concentração de elétrons deslocalizados.<sup>1,2,4-6</sup>

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

Por fim, o último grupo é denominado de carbetos metálicos e é formado por metais de transição com elétrons de *valência sd*. Estes carbetos combinam as propriedades físicas dos sólidos iônicos, sólidos covalentes e metais de transição, apresentando alta dureza, elevados pontos de fusão e ótimas propriedades de condução elétrica e térmica. Em relação à estrutura, podem formar fases do tipo intersticial, onde átomos de carbono ocupam os sítios octaédricos ou tetraédricos localizados entre os átomos metálicos, Figura 2, ou fases distorcidas de maior simetria, com átomos de carbonos isolados ou com redes estruturais de átomos de carbono.<sup>1,2,4,7</sup>

Figura 2. Sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas cúbica de face centrada (FCC), hexagonal compacta (HCP) e cúbica de corpo centrado (BCC). Modificado.<sup>8</sup>



Fonte: Fukai, Y. *The Metal-Hydrogen System*. (Springer Berlin Heidelberg, 2005).

De acordo com os estudos de soluções sólidas intersticiais descritos por Hagg, uma razão favorável entre os tamanhos atômicos é uma condição necessária, mas nem sempre o suficiente, para que ocorra a formação destas soluções sólidas, nas quais o átomo metálico deve ser suficientemente grande para que os sítios intersticiais de sua estrutura possam acomodar o átomo não metálico. Esta razão favorável ( $r_c$ ) é calculada como a razão entre os raios do elemento não metálico e metálico, e pode ser utilizada para prever a formação de compostos intersticiais. Para os carbetos de metais de transição, o raio metálico crítico é de aproximadamente 135 pm e, quando o átomo metálico é menor que este raio crítico, a estrutura metálica tende a ser distorcida para acomodar o átomo de carbono e preservar as interações metal-metal. Para átomos metálicos maiores que este raio crítico, tende a ocorrer a formação de

## ***1. Introdução e Revisão Bibliográfica***

---

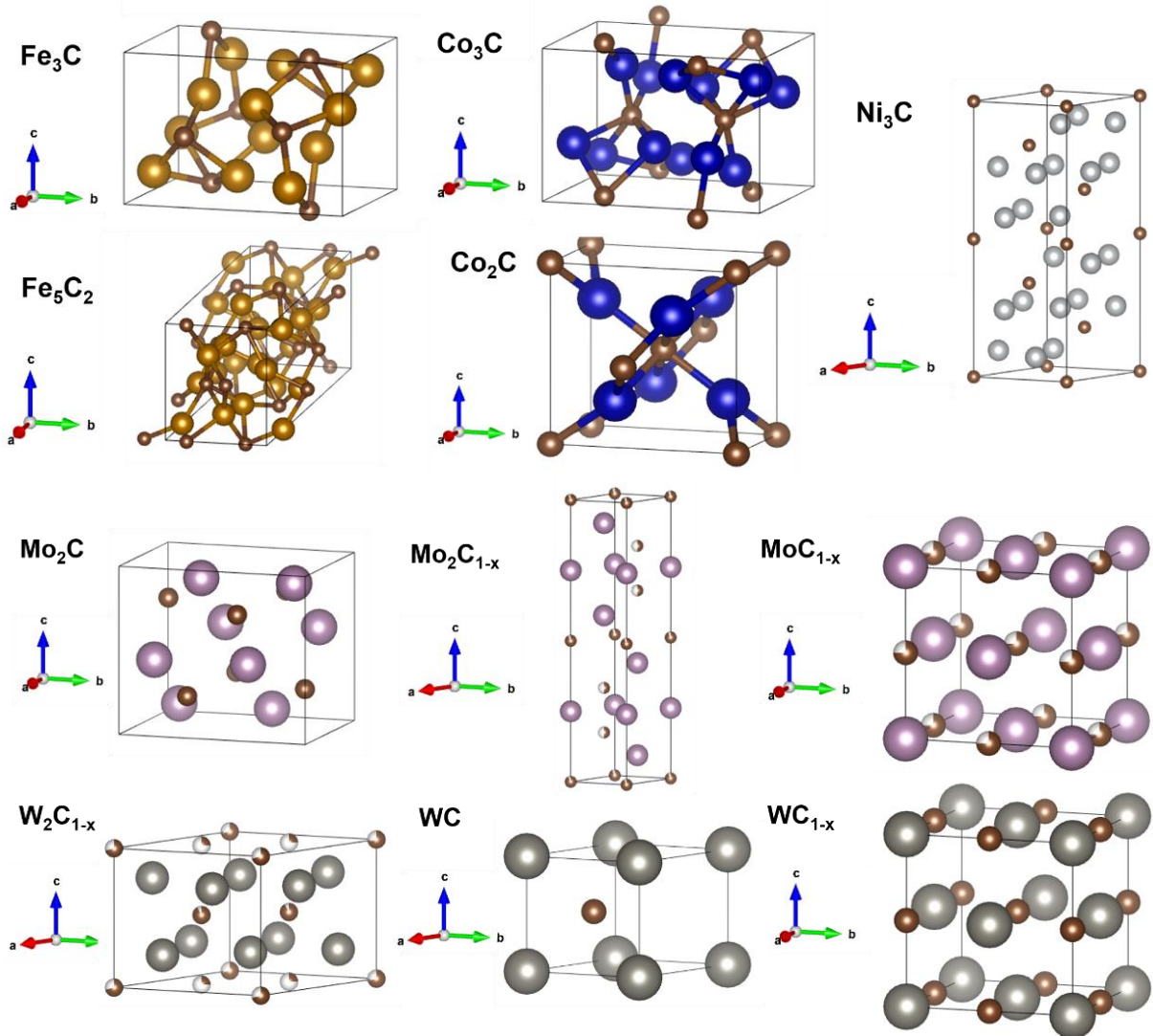
fases intersticiais semelhantes ao próprio metal, com redes cristalinas cúbica compacta, cúbica de corpo centrado, hexagonal compacta e hexagonal simples, nas quais os átomos de carbono ocupam os sítios intersticiais octaédricos ou tetraédricos.<sup>1,2,9-12</sup>

Nas estruturas cúbica e hexagonal compactas, os sítios intersticiais do tipo tetraédricos são pequenos e não conseguem acomodar átomos maiores que  $0,255r_{Me}$ , enquanto os sítios intersticiais do tipo octaédrico são maiores e conseguem acomodar átomos menores que  $0,59r_{Me}$ . Desta forma, os átomos de carbono dos carbetos de metais de transição que apresentam estas estruturas compactas são grandes para ocupar os sítios tetraédricos sem que ocorra distorções da rede cristalina, tendendo a ocupar apenas os sítios octaédricos. Nestas estruturas, existe um sítio octaédrico por átomo metálico, sendo sua ocupação o fator limitante da composição do carbetos. Na estrutura cúbica compacta não há fatores que impeçam a ocupação e, caso todos os sítios estejam ocupados, a estequiometria MeC é obtida. Em contrapartida, a estrutura hexagonal possui um impedimento que limita a ocupação dos sítios pela metade: seus sítios estão localizados um acima do outro permitindo que apenas um destes seja ocupado concomitantemente e, caso todos os sítios disponíveis sejam ocupados, a estequiometria Me<sub>2</sub>C é obtida.<sup>1,2,9-13</sup>

De interesse deste trabalho, os carbetos formados pelos metais de transição ferro, cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio podem ser inseridos no grupo que possui estruturas intersticiais com e sem distorções. Os carbetos destes três primeiros metais possuem estrutura intersticial distorcida, uma vez que seus raios metálicos são de aproximadamente 125 pm, enquanto os carbetos originados pelos dois últimos metais possuem estrutura intersticial sem distorções, já que seus raios metálicos são aproximadamente 140 pm.<sup>1,2,9-14</sup> As fases carbetos destes metais podem ser analisadas através de complexos diagramas binários metal-carbono, os quais são utilizados para mostrar as condições nas quais fases termodinamicamente distintas ocorrem ou coexistem sobre equilíbrio.<sup>15</sup> A seguir são apresentadas algumas estruturas cristalinas simuladas destas fases carbetos (Figura 3).

# 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

Figura 3. Simulações das estruturas cristalinas das principais fases dos carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$  ICSD 99017 e  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  ICSD 423885), cobalto ( $\text{Co}_2\text{C}$  ICSD 16895 e  $\text{Co}_3\text{C}$  ICSD 617389), níquel ( $\text{Ni}_3\text{C}$  ICSD 192545), molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$  ICSD 246146,  $\text{Mo}_2\text{C}_{1-x}$  ICSD 156479 e  $\text{MoC}_{1-x}$  ICSD 192781) e tungstênio ( $\text{W}_2\text{C}_{1-x}$  ICSD 159904,  $\text{WC}$  ICSD 246150 e  $\text{WC}_{1-x}$  ICSD 424342).



Fonte: Autoria própria.

Estudos do complexo sistema binário ferro-carbono revelam a existência de diversas estruturas cristalinas e diferentes estequiometrias para carbeto de ferro, sendo encontrados nas seguintes fases:  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\varepsilon'\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$  ( $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$ ),  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  e  $\text{Fe}_4\text{C}$  de estrutura cúbica. Estas fases, excluindo o carbeto  $\text{Fe}_4\text{C}$  cúbico, podem ser separadas naquelas em que o átomo de carbono ocupa sítio octaédrico ( $\varepsilon'\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$  e  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ ) ou naquelas em que ocupa sítio tetraédrico ( $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ). A composição mais estável e comumente encontrada é a fase  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  conhecida como cementita, formada por uma célula unitária ortorrômbica ( $a=4,516 \text{ \AA}$ ,  $b=5,077 \text{ \AA}$ ,  $c=6,727 \text{ \AA}$ ) contendo 12 átomos de ferro e 4 átomos de carbono, sendo descrita como uma estrutura próxima à formada por átomos de ferro em empacotamento compacto contendo átomos de carbono nos sítios intersticiais. As

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

---

fases  $\epsilon'$ -Fe<sub>2,2</sub>C e  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C possuem estruturas do tipo hexagonal com átomos de carbono ocupando os sítios octaédricos, são fases instáveis e muito parecidas, originando padrões de difração de raios X semelhantes por possuírem a mesma estrutura com uma pequena variação em sua estequiometria. No intervalo de temperatura de 300-400°C ambas as fases são convertidas na fase  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, conhecida como carbeto de Hagg, que possui célula unitária monoclinica ( $a=11,562$  Å,  $b=4,573$  Å,  $c=5,059$  Å,  $\beta=97,74^\circ$ ) e pode ser transformada na fase  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C em temperaturas próximas a 360°C. Por fim, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> é uma fase obtida em condições de extrema pressão, a qual pode existir na estrutura ortorrômbica ou hexagonal.<sup>1,2,11,16-20</sup>

Os sistemas binários formados por cobalto-carbono e níquel-carbono são semelhantes e mais simples que o formado por ferro-carbono. O primeiro mostra a existência de duas fases do carbeto de cobalto com estequiometrias diferentes, sendo elas (i) a fase Co<sub>2</sub>C, de célula unitária ortorrômbica ( $a=2,910$  Å,  $b=4,469$  Å,  $c=4,426$  Å), originada principalmente pela difusão de átomos de carbono para interstícios do tipo octaédrico da fase  $\alpha$ -Co (estrutura hexagonal compacta), podendo também ser obtida através da fase  $\beta$ -Co (estrutura cúbica compacta) e (ii) a fase Co<sub>3</sub>C, isomorfa do Fe<sub>3</sub>C, de célula unitária do tipo ortorrômbica ( $a=4,483$  Å,  $b=5,033$  Å,  $c=6,731$  Å) na qual os átomos de cobalto não possuem relação com os arranjos observados nas fases  $\alpha$ -Co e  $\beta$ -Co; ambas as fases são instáveis e se decompõe em temperaturas entre 300- 350°C originando, principalmente, a fase  $\alpha$ -Co. O único carbeto encontrado no sistema níquel-carbono é o de estequiometria Ni<sub>3</sub>C, o qual foi inicialmente descrito como um material de célula cristalina hexagonal muito semelhante à estrutura hexagonal compacta adotada pelo níquel, com átomos de carbono ocupando os sítios octaédricos da estrutura. Análises de difratometria de raios X posteriores demonstraram que este carbeto, na verdade, é formado por supercélula romboédrica ( $a=4,582$  Å,  $c=13,030$  Å,  $\gamma=120,0^\circ$ ) com ordenamento de longo alcance dos átomos de carbono intersticiais, com reflexões de baixa intensidade e de difícil aquisição. Esta fase carbeto possui cor preta ou cinza e se decompõe em temperaturas superiores a 370°C.<sup>1,2,11,21-26</sup>

No sistema molibdênio-carbono são encontrados dois carbetos de estruturas compactas, MoC e Mo<sub>2</sub>C, descritos como materiais que possuem vacâncias estruturais cada qual com algumas estruturas cristalinas estáveis em diferentes regiões de temperatura e composição. São descritas quatro fases com diferentes



## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

---

sequências de empilhamento dos planos metálicos para o carbetos MoC: cúbico  $\delta$ -MoC<sub>1-x</sub> com empilhamento ABCABC e composição variando de  $\delta$ -MoC<sub>0,66</sub> a  $\delta$ -MoC<sub>0,75</sub>, hexagonal  $\eta$ -MoC com empilhamento ABCACB, hexagonal  $\gamma$ -MoC com empilhamento AAAA e hexagonal  $\gamma'$ -MoC com empilhamento AABB. Para o carbetos Mo<sub>2</sub>C são encontradas duas fases com estruturas cristalinas diferentes, ortorrômbica  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C e hexagonal  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C, compostas por uma sub-rede hexagonal formada pelos átomos de molibdênio e com átomos de carbono ocupando interstícios octaédricos. A diferença entre as estruturas cristalinas observadas está relacionada com ordenamento dos átomos de carbono, que se encontram ordenados na fase de baixa temperatura  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C e desordenados na fase de alta temperatura  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C.<sup>2,11,13,27-32</sup>

Semelhante ao observado no sistema molibdênio-carbono, o sistema tungstênio-carbono também origina duas fases carbetos, WC e W<sub>2</sub>C, que possuem vacâncias estruturais e diversas estruturas cristalinas. O carbetos WC é um monocarbetos reportado com estrutura cristalina hexagonal  $\alpha$ -WC e uma única composição estequiométrica, com átomos de carbono ocupando todos os interstícios tetraédricos; o carbetos W<sub>2</sub>C é reportado com quatro diferentes estruturas cristalinas, sendo elas: hexagonal  $\beta$ -W<sub>2</sub>C, ortorrômbica  $\beta'$ -W<sub>2</sub>C, romboédrica  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C e trigonal  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C, nas quais os átomos de tungstênio estão organizados numa sub-rede hexagonal compacta com átomos de carbono ocupando de 34% a 52% dos interstícios octaédricos. Assim, este carbetos é melhor descrito como W<sub>2</sub>C<sub>y</sub> (0,7 ≤ y ≤ 1), no qual a existência de diversas estruturas cristalinas é relacionada com diferentes distribuições e ocupações dos átomos de carbono, que se encontram randomicamente distribuídos nos interstícios a temperaturas elevadas ( $\beta$ -W<sub>2</sub>C) ou com diferentes ordenamentos a baixas temperaturas ( $\beta'$ -W<sub>2</sub>C,  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C e  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C). Há também relatos de um carbetos de composição intermediária entre WC e W<sub>2</sub>C possuindo estrutura cúbica e designado como  $\alpha$ -WC<sub>1-x</sub> com átomos de carbono ocupando de 58% a 100% dos interstícios octaédricos.<sup>2,11,13,27,33-35</sup>

### 1.2. Métodos de síntese dos Carbetos

A primeira metodologia utilizada para a produção de diversos carbetos foi desenvolvida na década de 1880, ocorrendo através da mistura direta dos elementos por fusão promovida em forno de eletrodo de carbono, o qual atinge temperaturas superiores a 2000°C. Desde então, foram desenvolvidas diversas metodologias para a síntese de carbetos separadas naquelas que ocorrem através da mistura direta dos

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

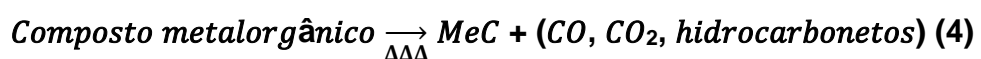
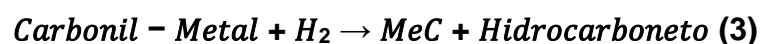
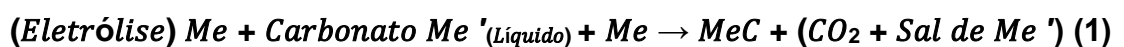
---

elementos ou de compostos precursores, como óxidos e haletos metálicos ou hidrocarbonetos gasosos. Estas metodologias utilizam processos físicos e químicos variados, cada qual possui vantagens, desvantagens e peculiaridades específicas do processo.<sup>1,2,11</sup>

A síntese por reação direta dos elementos é uma metodologia simples para a produção de carbetos, na qual a combinação dos metais com carbono é promovida em fornos a arcos ou de resistência de carbono, sob vácuo ou atmosfera inertes ou redutoras, e em temperaturas acima ou abaixo do ponto de fusão do metal. Por questões econômicas, a formação da fase carbeto é preferencialmente realizada abaixo do ponto de fusão do metal, visto que a maioria dos metais reage com carbono em temperaturas abaixo de seus pontos de fusão. Em alguns casos a formação da fase carbeto também pode ser obtida através da sinterização por compressão a quente de uma mistura composta por pó de carbono e metal. Ainda, pode ser realizada em solvente metálico através de banhos de metais fundidos, desde que o material do banho possua algumas características específicas que normalmente são encontradas nos metais do grupo do ferro.<sup>1,2,11,36-38</sup>

A síntese de carbetos por eletrólise de sais fundidos é uma metodologia capaz de produzir carbetos metálicos de alta qualidade e com poucas impurezas. É baseada no fato de que, sob certas condições, a eletrólise de carbonatos, boratos, haletos e óxidos metálicos fundidos produz precipitados de carbono amorfo, que reagem com o metal em solução para produzir carbetos (Equação 1).<sup>2,39,40</sup> A deposição química em fase vapor (CDV) também é uma metodologia capaz de produzir carbetos com alta pureza e elevada cristalinidade. Neste caso, uma mistura gasosa composta por vapores de haletos metálicos, carbonis-metals ou compostos metalorgânicos e gases CO, hidrocarbonetos, ou H<sub>2</sub> são decompostos na superfície quente de um filamento originando a fase carbeto (Equações 2, 3 e 4). Este filamento pode ser feito pelo mesmo metal presente na fase vapor, outros metais ou composto por carbono.<sup>2,11,41-</sup>

44

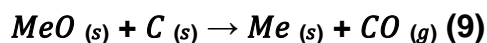
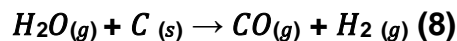
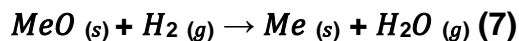
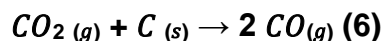
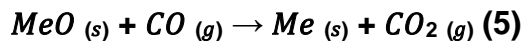


## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

---

O processo de redução carbotérmica é o método mais econômico utilizado para a produção de carbetos, devido ao baixo custo dos reagentes e ao maior controle das condições de reação e da composição do produto. Neste processo, óxidos metálicos são primeiramente convertidos a fase metálica através de sua redução em elevada temperatura por compostos que servem como fonte de carbono (grafite, carvão, CH<sub>4</sub>, CO e vapor de benzeno) e agente redutores (CO e H<sub>2</sub>), removendo oxigênio do sistema e permitindo que as fases metálicas sofram reações com carbono e originem as fases carbetos. Diversos mecanismos foram propostos para explicar a reação entre óxido metálico e carbono originando sólido metálico, sendo o mais aceito o que descreve a redução dos óxidos via intermediários gasosos (equações 5 e 6), onde a redução ocorre por ação auto catalítica do monóxido de carbono. Outros mecanismos de redução são descritos quando gases de hidrocarbonetos ou H<sub>2</sub> são utilizados (equações 7 a 9). Após o processo de redução, a fase metálica reage com compostos que atuam como fonte de carbono para produzir a fase carbeto (equações 10 e 11).

1,2,11,45,46



O processo de fabricação do carbeto de ferro foi desenvolvido e patenteado por Frank M. Stephens Jr. (Figura 4) como uma pré-etapa ao processo de fabricação do aço, sendo uma alternativa mais segura e econômica em relação aos processos da época. Esta patente registra o processo de fabricação do aço em duas etapas a partir da reação sólido-gasosa, promovida em forno à temperatura de 500 a 600°C entre partículas ou concentrados de óxidos de ferro (hematita e magnetita) e os gases H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> que atuam como atmosfera redutora e carburante. Na primeira etapa deste processo estes óxidos de ferro são convertidos diretamente em carbeto de ferro (equações 12 e 13), originando como subproduto vapor de água, que pode ser facilmente removido do reator. Na maioria das condições estudadas, é obtida uma mistura de fases composta majoritariamente da fase Fe<sub>3</sub>C com pequenos resquícios da fase Fe<sub>2</sub>C.<sup>47-49</sup>

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

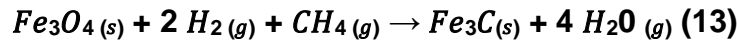
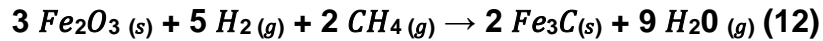
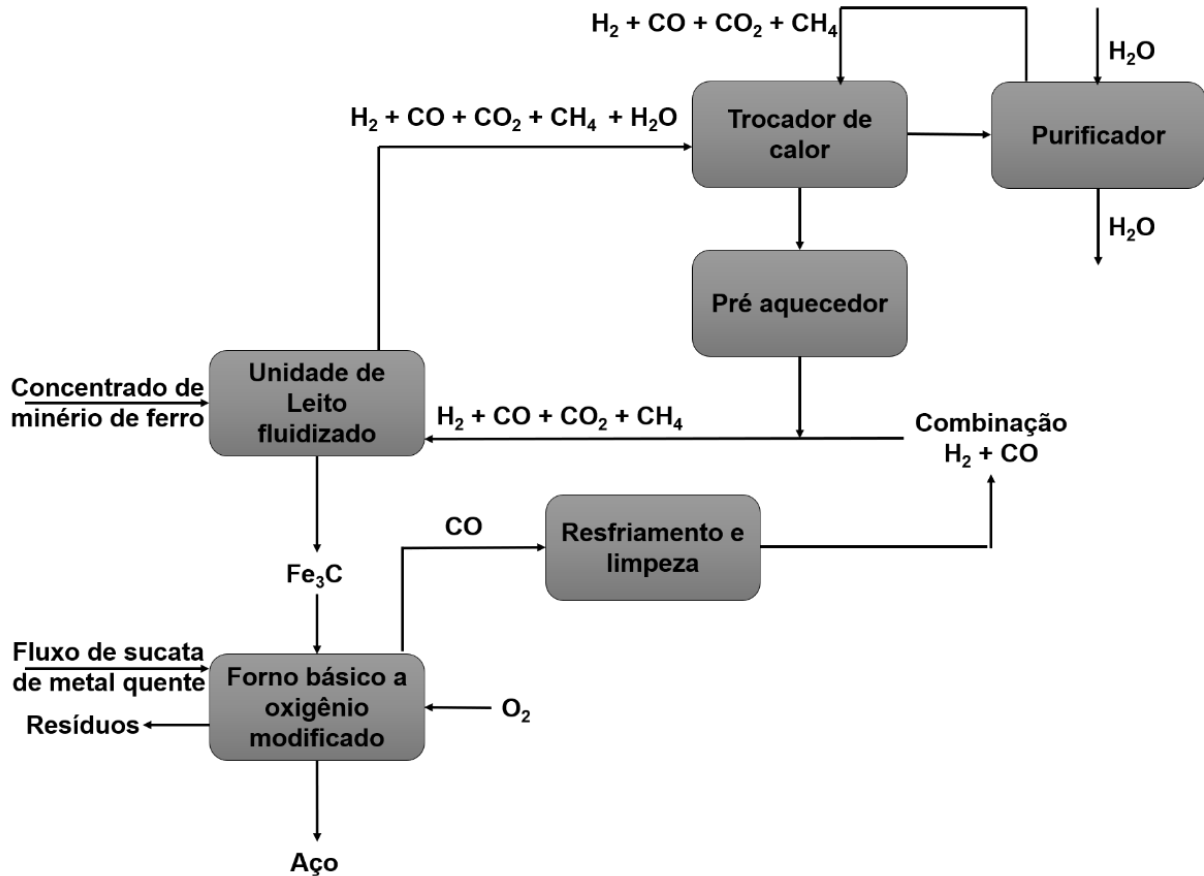


Figura 4. Esquema para a produção direta de aço patenteado por Frank M. S. Jr.. Modificado.<sup>49</sup>



Fonte: Jr., F. M. S. Process for the direct production of steel - U.S. Patent no. 4053301. 1977.

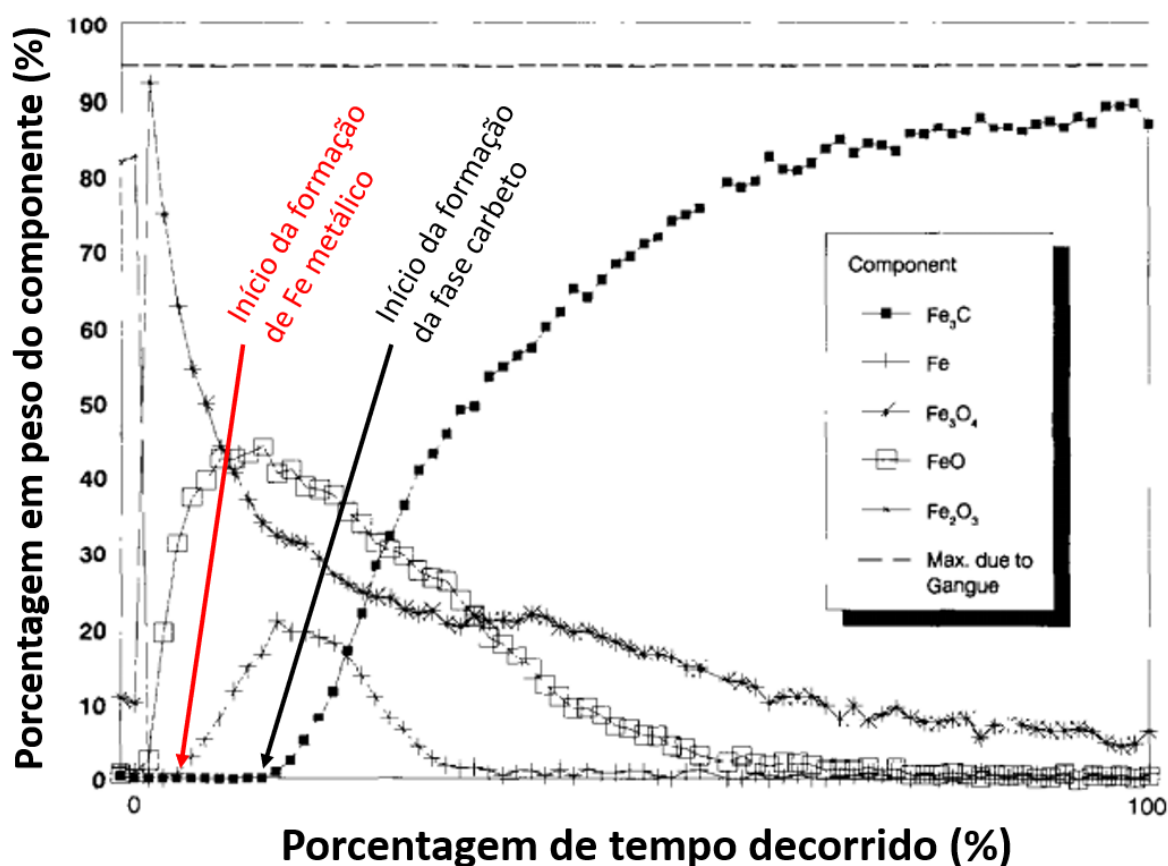
Neste trabalho, o entendimento desta primeira etapa de conversão dos óxidos a carbeto é essencial, pois permite compreender as condições necessárias para a formação da fase carbeto. Numa tentativa de melhorar a qualidade deste processo, a produção do carbeto de ferro foi monitorada através da espectroscopia quantitativa Mossbauer por Frank A. Stephens e colaboradores. Os autores utilizaram esta técnica para identificar as fases presentes nas amostras removidas periodicamente do reator (Figura 5), uma vez que ela permite identificar e distinguir as fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ .<sup>47</sup>

Observando a composição das amostras no decorrer da reação é possível identificar duas principais etapas para a produção do carbeto de ferro. Inicialmente, os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ) são aquecidos e reagem rapidamente com o gás  $\text{H}_2$ , sendo reduzidos e convertidos a ferro metálico em temperaturas inferiores a  $568^\circ\text{C}$ . Uma vez que a fase metálica está presente no sistema, ocorre o início da segunda etapa onde o gás  $\text{CH}_4$  adsorve na superfície da fase metálica recém-

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

formada, a qual catalisa sua quebra em átomos de carbono livre. Estes átomos são dissolvidos na estrutura metálica, iniciando o processo de carburação e originando a fase carbeto. Em tamanho bulk, estas fases são metaestáveis e, caso ocorram problemas durante seu processo de formação – como o excesso de carbono na superfície –, podem se decompor em ferro metálico e carbono livre, originando assim um problema de segurança, dado que ambos são materiais combustíveis e podem entrar em combustão espontânea quando em contato com oxigênio.<sup>47,48</sup>

Figura 5. Composição do produto determinada por espectroscopia Mössbauer versus tempo de residência no reator obtido pela evolução cinética para o minério hematita para o Processo do Carbeto de Ferro. Modificado.<sup>47</sup>



Fonte: Stephens, F. A.; Williamson, D. L.; Hager, J. P. Monitoring iron carbide production from iron ore by quantitative Mössbauer spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 76, p. 354–356, 1993.

Apesar de não ter seu mecanismo bem compreendido este processo sofre forte influência de elementos de superfície ativa. Uma pequena quantidade de enxofre no meio de reação, na forma H<sub>2</sub>S, reduz a velocidade de redução e estabiliza a fase carbeto. Sua presença torna os óxidos de ferro menos porosos durante o processo de redução, diminuindo a quantidade de defeitos de superfície e a quantidade de sítios capazes de promover nucleação do ferro metálico, reduzindo assim a velocidade de

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

---

redução destes óxidos. Durante o processo de carburação, o enxofre é fortemente adsorvido na superfície do ferro metálico e bloqueia sítios que poderiam adsorver carbono, resultando em uma menor velocidade de formação da fase carbeta e menor deposição de carbono na superfície, o que estabiliza a fase.<sup>48,50</sup>

### 1.3. Grafeno e Materiais derivados

Desde que foi primeiramente isolado por Geim e colaboradores em 2004, o grafeno atrai interesse da comunidade científica por conta de suas propriedades intrínsecas e potenciais aplicações tecnológicas em diversas classes de dispositivos eletrônicos. Parte deste interesse também se deve a crenças da época de que cristais bidimensionais seriam termodinamicamente instáveis e não deveriam existir. Esse material é constituído por folhas bidimensionais (2D) de átomos de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$  organizados em estruturas hexagonais, como favos de mel, e pode ser utilizado como estrutura precursora para outros alótropos de carbono, como fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) e grafite (3D). Devido ao modo que seus átomos de carbono são organizados e ligados, o grafeno possui ligações  $\pi$  conjugadas ao longo de sua estrutura e apresenta características físicas e químicas únicas, como: efeito de campo ambipolar, efeito Hall quântico a temperatura ambiente, boa resistência química e transmitância ótica (<97,7%), elevada mobilidade eletrônica intrínseca (<200000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), condutividade térmica (<5000 $\text{WmK}^{-1}$ ), resistência a deformação (< 1.0TPa) e área de superfície (<2630 $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ ). Apesar de constituído puramente por átomos de carbono, seu plano basal e sua borda apresentam diferentes características eletroquímicas. Por efeitos topológicos, as bordas das folhas possuem maior capacitância específica, taxa de movimento eletrônico e capacidade catalítica do que o plano basal.<sup>51-54</sup>

A implementação generalizada do grafeno em dispositivos eletrônicos ainda não ocorreu, isso se deve, principalmente, pela dificuldade de se produzir amostras com boa qualidade de modo confiável, já que algumas destas intrínsecas propriedades dependem da qualidade da rede cristalina e da quantidade de camadas do material, as quais são unidas por forças de van der Waals. A estrutura de bandas do grafeno é um exemplo desta propriedade, quando formado por uma monocamada este material apresenta o comportamento de um semicondutor de band gap zero, onde o orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO) sofrem interseção em um ponto de Dirac, já

## ***1. Introdução e Revisão Bibliográfica***

---

quando múltiplas camadas são sobrepostas ocorre a sobreposição destas bandas e o grafeno apresenta comportamento metálico.<sup>53,55</sup>

Uma vez que algumas das principais propriedades do grafeno estão relacionadas com a qualidade cristalina do material, diversos métodos de produção de grafeno de alta qualidade e em larga escala foram propostos e estudados visando a pesquisa e possíveis novas aplicações. Métodos de síntese como a esfoliação mecânica, descarga de arco, esfoliação oxidativa seguida por redução e esfoliação em fase líquida, são baseados na destruição de materiais precursores de maior tamanho para formar grafeno em tamanho nanométrico, geralmente obtendo um material com uma, duas ou poucas camadas. Os métodos de esfoliação são facilmente escaláveis e produzem um material de alta qualidade, porém, geralmente possuem baixo rendimento e dificuldade de formar produtos com propriedades consistentes, sendo fortemente dependentes do grafite como precursor. Outras metodologias de síntese como a deposição química em fase vapor, crescimento epitaxial, síntese em fase gasosa livre de substrato ou síntese orgânica, são métodos que constroem o grafeno a partir de precursores menores, geralmente do tamanho da escala atômica, sem depender do grafite. Apesar de produzirem grafeno com alta área de superfície e mínima quantidade de defeitos, estas metodologias normalmente possuem alto custo de produção e difíceis procedimentos operacionais. O processo de esfoliação oxidativa seguida por redução (Figura 6) é um método de síntese de materiais derivados do grafeno com baixo custo de produção e facilmente escalável para produção de materiais compósitos.<sup>53-56</sup>

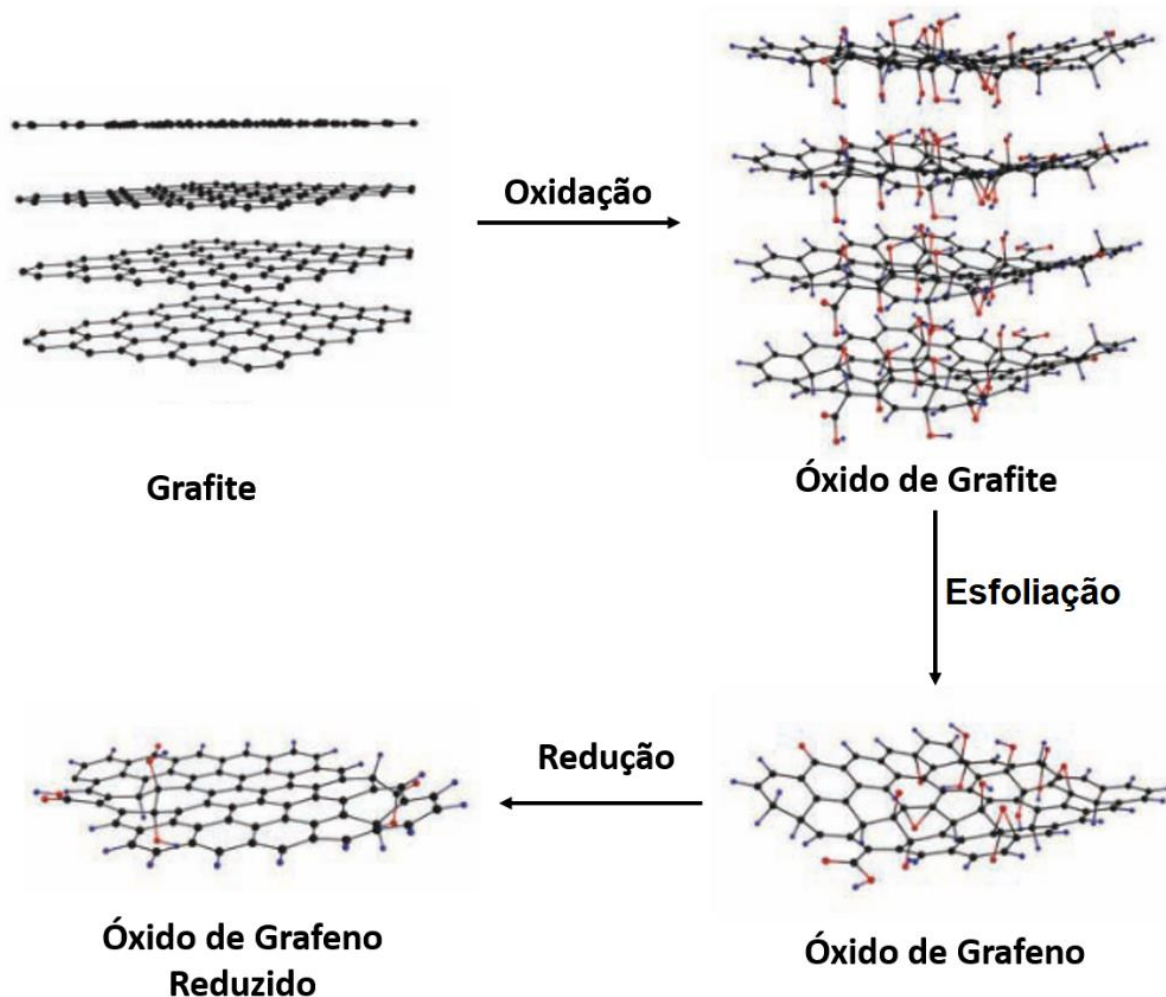
Nesta metodologia, folhas de grafite passam por um processo oxidativo originando um material intermediário, conhecido como óxido de grafite, que é formado por diversas folhas individuais de óxido de grafeno. Durante o processo de oxidação são formados, principalmente, grupos hidroxilas e epóxidos no plano basal da folha e pequenas quantidades de grupos carboxila, carbonila, fenol, lactona e quinona nas bordas da folha, o que torna o material hidrofílico, dispersível em água e altera suas propriedades eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas. Com uma pequena quantidade de energia mecânica ou sonicação, o óxido de grafite pode ser esfoliado em solvente adequado originando o óxido de grafeno com uma, duas ou poucas camadas. A esfoliação do óxido de grafite requer menos energia que a do grafite, uma vez que a presença dos grupos oxigenados aumenta a separação das folhas enfraquecendo assim as forças de van der Waals que as unem. Além disso, a presença destes grupos

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

faz com que surjam grandes forças de interação entre folhas e solventes polares, como água, que penetra entre as folhas oxidadas e dispersa-as individualmente.

53,54,56–59

Figura 6. Preparação do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido. Modificado.<sup>57</sup>



Fonte: Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Advanced Materials*, v. 23, p. 1089–1115, 2011.

Ainda não é possível transformar o óxido de grafeno em grafeno, mas as propriedades físico-químicas deste material podem ser melhoradas através da redução, originando a classe de materiais derivados conhecidos como óxido de grafeno reduzido. Esta vasta classe é formada por compostos com diferentes características físico-químicas já que os diversos métodos de oxidação, redução e reagentes empregados afetam de diferentes formas a estrutura hexagonal da rede de átomos de carbono. Durante os processos redutivos ocorre a restauração parcial da estrutura hexagonal de átomos de carbono conjugados, o que aproxima as propriedades mecânicas do material às do grafeno e melhora sua capacidade de condução elétrica e térmica em comparação com as do óxido de grafeno. <sup>53,54,56–59</sup>



# 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

Tabela 1. Propriedades do grafeno e seus materiais derivados.<sup>60</sup>

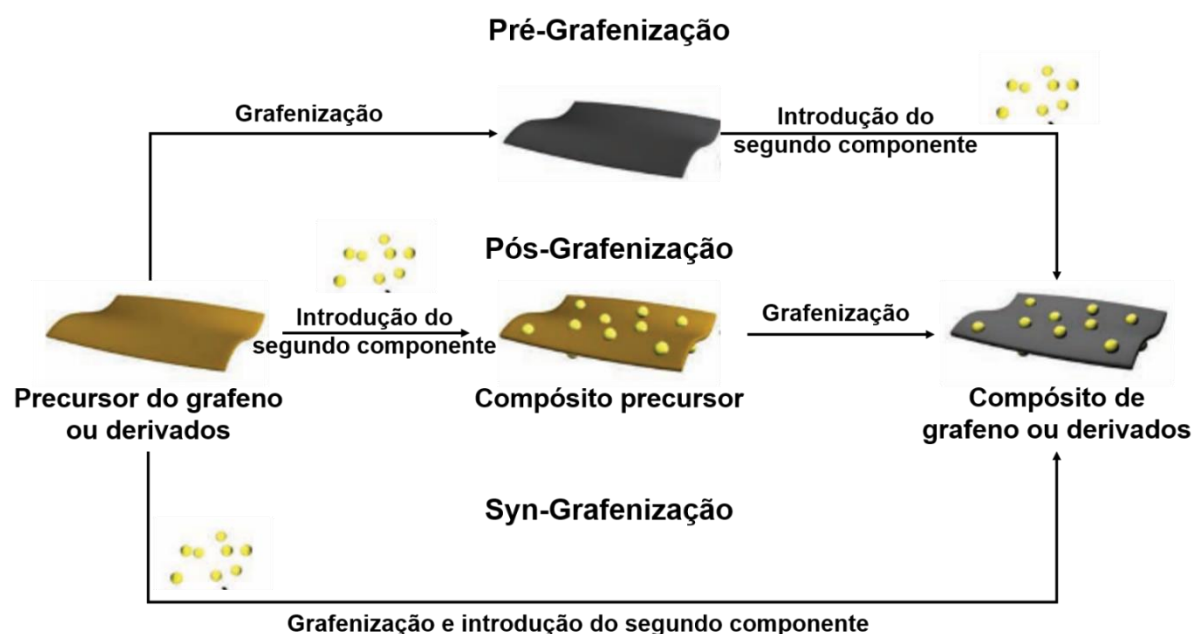
	Grafite	Grafeno	Óxido de Grafite	Óxido de Grafeno	Óxido de Grafeno reduzido quimicamente
<b>Estrutura</b>	Multicamadas (>10 camadas)	Monocamada de carbono	Multicamadas expandidas	Monocamada com vários defeitos	Monocamada com alguns defeitos
<b>Densidade</b>	2-2,3 g.cm <sup>-3</sup>	~0,77 g.m <sup>-2</sup>	Depende dos defeitos	Depende dos defeitos	Depende dos defeitos
<b>Condutividade elétrica (S.m<sup>-1</sup>)</b>	2-3.10 <sup>5</sup> no plano 3.10 <sup>2</sup> plano cruzado	10 <sup>6</sup> no plano	Quase isolante	Quase isolante	4600-5880
<b>Condutividade térmica (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	2000 no plano 20 no plano cruzado	5300 no plano	-	1,68-2,21 no plano	61 no plano 0,09 plano cruzado
<b>Módulo de Young</b>	-	1,06 TPa	-	290-470 GPa	6,3GPa

O grafeno e seus derivados são materiais muito promissores para serem utilizados como matriz em compósitos pelas suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, que podem apresentar comportamento sinérgico com outros componentes e assim melhorar ou mostrar novas propriedades físico-químicas de materiais compósitos. As metodologias de produção de compósitos derivados do grafeno (Figura 7) podem ser separadas em três estratégias gerais quanto à ordem de síntese de grafeno ou derivados e adição ou síntese do segundo componente, sendo elas: pré-grafenização, pós-grafenização e syn-grafenização. Nessa primeira metodologia, o grafeno ou material derivado é sintetizado antes da adição e incorporação do segundo componente, este segundo processo é a chave para formação do compósito e deve ser realizado de forma cautelosa para evitar a aglomeração das folhas. A maior vantagem desse tipo de procedimento é que a estrutura e as propriedades do grafeno ou derivado podem ser finamente ajustadas e selecionadas antes da produção do compósito. Na segunda metodologia, pós-grafenização, o segundo componente é incorporado nas folhas de um material precursor do grafeno ou de derivados, o qual é posteriormente convertido via reação em solução ou estado sólido. No caso da reação em solução alguns cuidados devem ser tomados quanto à escolha do material precursor e a polaridade dos solventes utilizados para se evitar aglomeração das folhas. Normalmente se utiliza óxido de grafeno para reações em solventes polares, enquanto para reações em solventes apolares se utiliza óxido de grafeno modificado com grupamentos orgânicos apolares.

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

Já na conversão em estado sólido, deve-se otimizar as condições experimentais para se garantir um eficiente processo de grafenização com controle da estrutura do produto. No último processo, o grafeno ou derivado e o segundo componente são sintetizados e incorporados simultaneamente em um processo de um único passo. Um exemplo típico deste último processo é a redução do óxido de grafeno e íons metálicos numa solução originando um compósito de óxido de grafeno reduzido e partículas metálicas ou de óxidos metálicos.<sup>57,58</sup>

Figura 7. Métodos de produção de materiais compósitos baseados em grafeno e derivados. Modificado.<sup>57</sup>



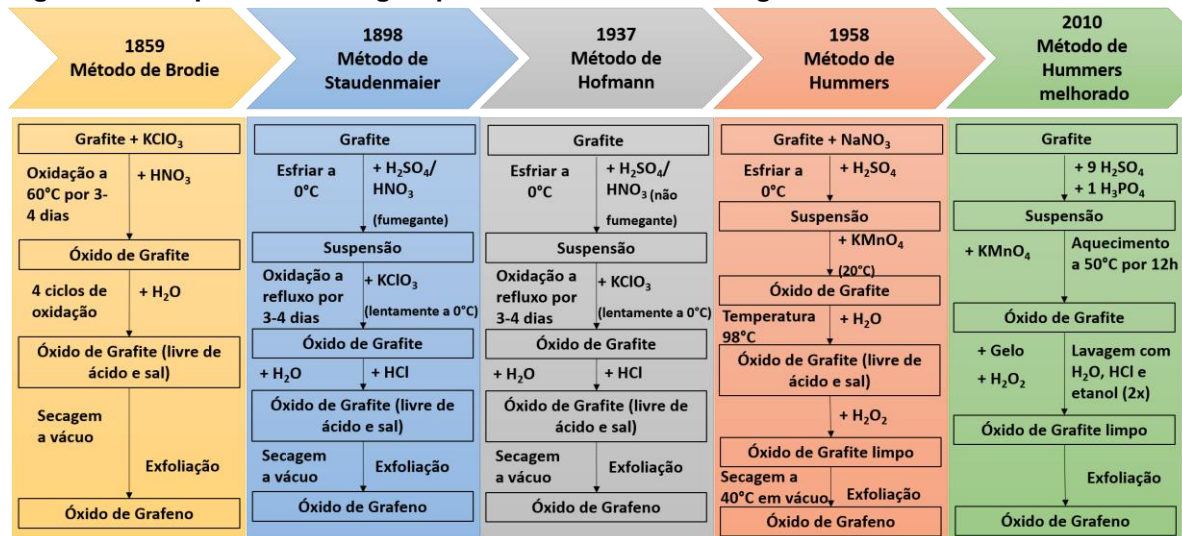
Fonte: Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Advanced Materials*, v. 23, p. 1089–1115, 2011.

Muito antes desse interesse por materiais à base de grafeno vários métodos de produção do óxido de grafeno, um material derivado do grafite que é utilizado como precursor do grafeno e derivados ou de materiais compósitos, foram desenvolvidos (Figura 8). Em uma tentativa de determinar a “massa atômica” do grafite há cerca de 160 anos, Brodie reportou a produção do óxido de grafeno de elevada oxidação através da reação do grafite com clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) e ácido nítrico fumegante ( $\text{HNO}_3$ ). Posteriormente, este processo foi modificado por Staudenmaier onde, então, a oxidação é promovida pela ação do clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ), ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido nítrico fumegante ( $\text{HNO}_3$ ). Hofmann refinou o processo proposto por Staudenmaier, substituindo o ácido nítrico fumegante pela sua versão não fumegante. Estas metodologias liberam gases tóxicos e explosivos, como óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), tetraóxido de nitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) e vapores

# 1.Introdução e Revisão Bibliográfica

de ácidos, o que gera preocupações quanto a segurança e contaminações ambientais geradas pelos processos. <sup>54,56,61–64</sup>

Figura 8.Principais metodologias para síntese do óxido de grafeno. Modificado.<sup>54</sup>



Fonte: Lee, X. J.; Hiew, B. Y. Z.; Lai, K. C.; Lee, L. Y.; Gan, S.; Thangalazhy-Gopakumar, S.; Rigby, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 98, p. 163–180, 2019.

Outra metodologia para produção de óxido de grafeno foi proposta por Hummers em 1958, a qual promove a oxidação do grafite sem utilizar água, por uma mistura composta por ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) e permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>). Atualmente, o método de Hummers é muito empregado na produção de óxido de grafeno, visto que a oxidação do grafite ocorre mais rapidamente e o processo não gera gases tóxicos. Existem também metodologias mais recentes baseadas neste método, como o método de Hummers melhorado que produz maior quantidade de óxido de grafeno promovendo a oxidação sem utilizar nitrato de sódio, com maior quantidade permanganato de potássio e na presença de uma mistura 9:1 de ácido sulfúrico e fosfórico, diminuindo assim o custo de produção e o impacto ambiental do processo. O óxido de grafeno obtido por este processo possui uma estrutura mais regular e com menos defeitos em seu plano basal do que o obtido pelos métodos anteriores; desta forma, materiais derivados do grafeno fabricados a partir deste precursor apresentam propriedades mais próximas as do grafeno. <sup>54,56,64–67</sup>

## ***1.Introdução e Revisão Bibliográfica***

---

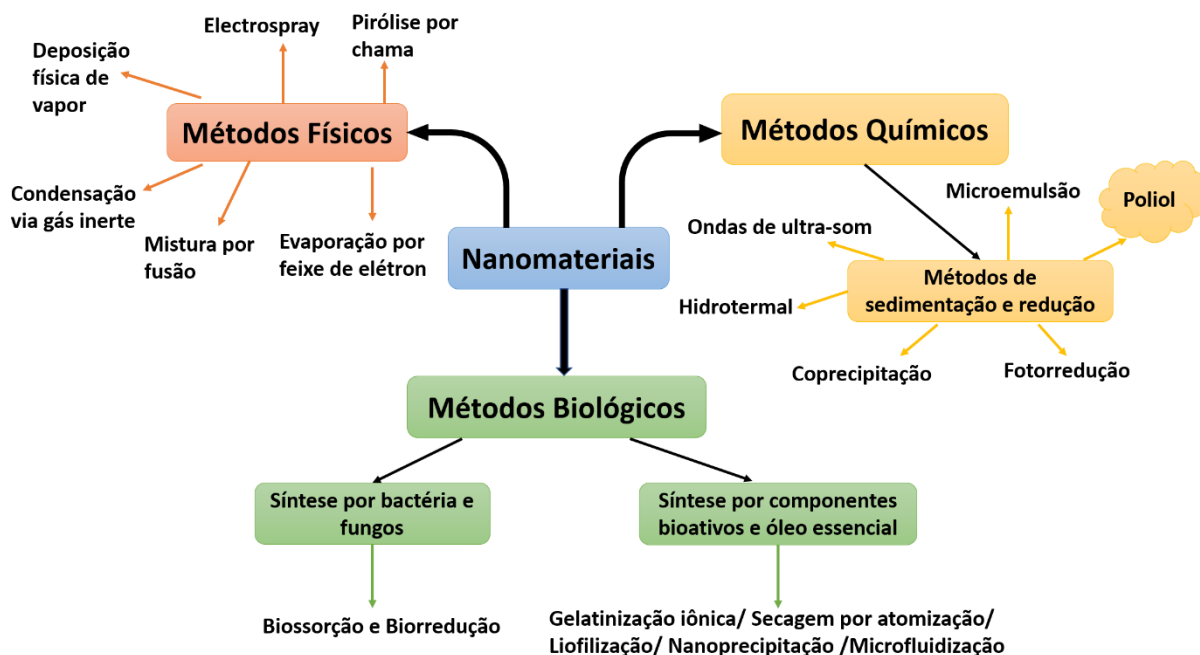
### **1.4. Síntese de Nanomateriais**

Nas últimas décadas, o desenvolvimento, caracterização e aplicações de nanomateriais vêm se tornando cada vez mais intensos. Este crescente e incessante interesse se deve principalmente à possibilidade de miniaturização e aumento de eficiência de dispositivos eletrônicos e inteligentes, cada vez mais utilizados e necessários na vida moderna. Além disso, estes materiais também apresentam propriedades físicas e químicas diferentes quando comparados a seus átomos e moléculas em espécies isoladas ou de seus sólidos em forma “bulk”, conjunto de partículas sólidas grandes o suficiente para que a média estatística de qualquer propriedade analisada independa do número de partículas, podendo originar novas tecnologias e novas aplicações. Este comportamento diferenciado que os nanomateriais apresentam são decorrentes, principalmente, da elevada quantidade de átomos de superfície, os quais são mais energéticos devido à menor quantidade de ligações realizadas em relação aos átomos internos, e pela alta relação entre sua área de superfície e volume, que chega a ser de 35% a 45% maior que espécies “bulk” ou átomos individuais. Estas características intrínsecas dos nanomateriais podem levar a alterações de sua estrutura cristalina, propriedades físicas e químicas, como características magnéticas, elétricas, eletrônicas, ópticas e catalíticas. Estas propriedades que dependem do tamanho do material são denominadas “size-tunable” e podem ser ajustadas e modificadas ao se controlar o tamanho, a distribuição de tamanhos, a morfologia e a composição através de variações nas condições de síntese.<sup>68-71</sup>

Diversos métodos de síntese de nanomateriais são reportados na literatura, sendo eles diferenciados em relação ao tamanho do material de origem e classificados em duas metodologias: “top-down” e “bottom-up”. Nesta primeira metodologia, materiais “bulk” são quebrados ou miniaturizados tendo seu tamanho reduzido à escala nanométrica; enquanto na segunda, nanomateriais são obtidos através do crescimento ou junção controlada de átomos ou moléculas individuais. Em ambos os casos, os materiais podem ser reduzidos ou crescidos através de diferentes metodologias que são baseados em processos físicos, químicos ou biológicos (Figura 9) os quais possuem vantagens e desvantagens intrínsecas.<sup>71-73</sup>

# 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

Figura 9. Diferentes tipos de abordagens para síntese de nanomateriais. Modificado.<sup>72</sup>



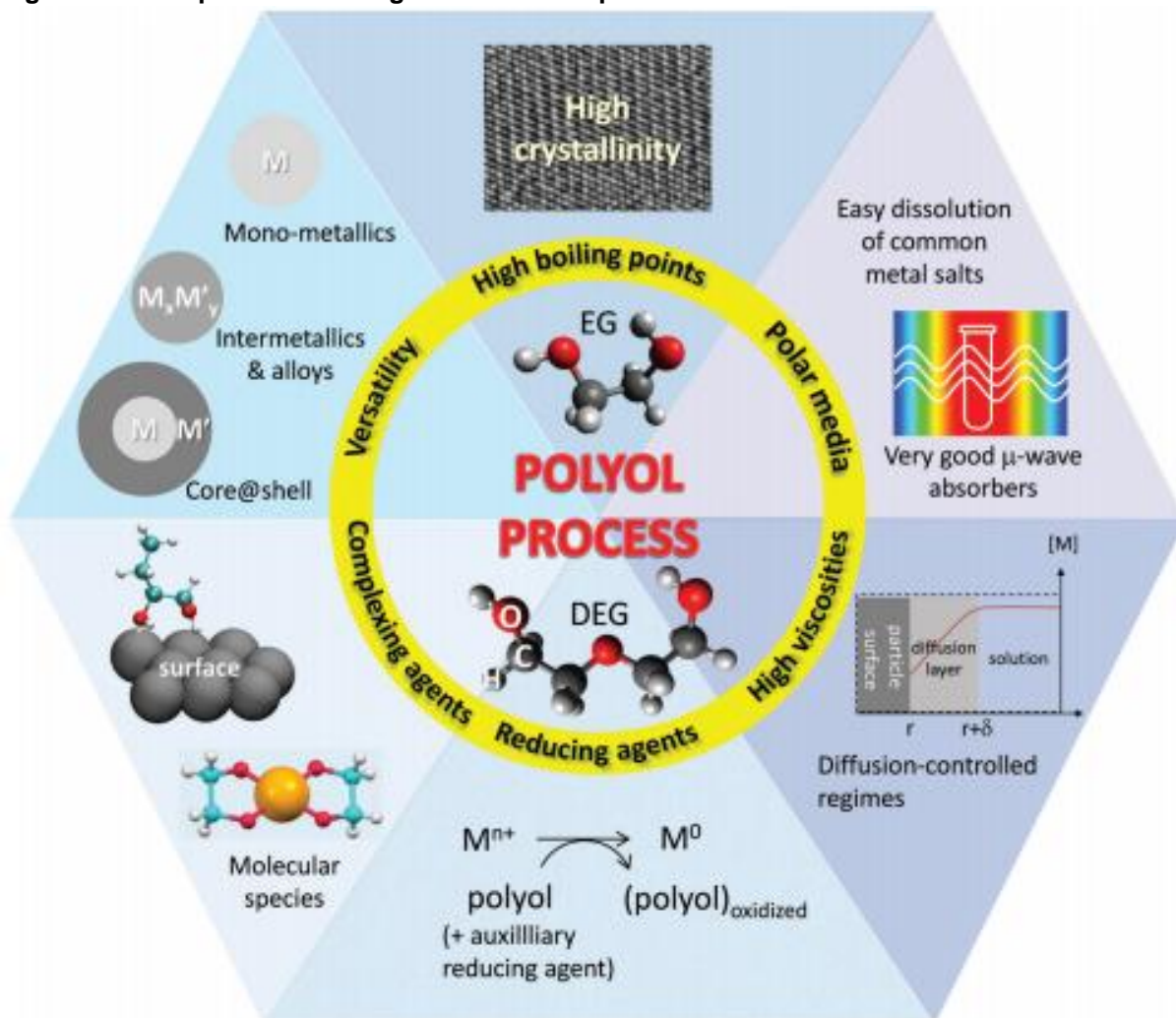
Fonte: Das, S.; Mukherjee, A.; Sengupta, G.; Singh, V. K. Overview of nanomaterials synthesis methods, characterization techniques and effect on seed germination. Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants (Elsevier Inc., 2020). doi:10.1016/b978-0-12-818598-8.00018-3.

Dentre os métodos químicos, aqueles que envolvem síntese em fase líquida como o processo poliol, poliol modificado ou métodos que envolvam a decomposição térmica baseados no processo poliol são eficientes métodos “bottom-up” para a síntese de nanomateriais com rigoroso controle de forma, tamanho e composição química, os quais podem ser modificados para emprego em escala industrial. Nesta metodologia de síntese em fase líquida, um poliálcool, geralmente um diol de cadeia longa, é utilizado para promover a redução de sais de metais a partículas metálicas ou óxidos, podendo atuar no sistema como um solvente, agente redutor ou estabilizador, prevenindo a aglomeração, limitando o crescimento e controlando a composição e morfologia das partículas. Compostos orgânicos com ao menos dois grupos hidroxilas em suas estruturas são considerados polióis, como carboidratos e glicerol. A presença de vários grupos funcionais hidroxilas compensam a baixa polaridade dos polióis, tornando-os solventes semelhantes à água, capazes de solubilizar compostos polares, precursores metálicos e salinos. Estes grupos hidroxilas também conferem aos polióis: (i) a capacidade de coordenar e reduzir íons; (ii) elevados valores de viscosidade, os quais permitem um regime de difusão controlado durante as etapas de nucleação, crescimento e aglomeração das 20 partículas; (iii) e seu elevado ponto de ebulição que permitem a realização de sínteses em temperaturas próximas de 300°C sem a utilização de autoclaves, originando

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

partículas bem cristalizadas que não precisam de tratamentos térmicos posteriores (Figura 10).<sup>74-77</sup>

Figura 10. Compilado de vantagens do método poliol.<sup>76</sup>



Fonte: Fievet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J. Y.; Sicard, L.; Viau, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, v. 47, p. 5187–5233, 2018.

O método poliol foi reportado primeiramente ao final da década de 1980 por Fiévet, Figlarz e Lagier, que utilizaram etilenoglicol, um diol de cadeia curta, para promover a solubilização e redução em solução de íons metálicos oriundos de sais, óxidos e hidróxidos, resultando formação de micropartículas metálicas via nucleação.<sup>77</sup> A metodologia poliol foi posteriormente modificada por Sun e colaboradores, os quais relataram a síntese de nanopartículas monodispersas de FePt com excelente controle de composição e tamanho. Os autores obtiveram este resultado via redução do precursor metálico acetilacetato de platina(II) promovida pelo alcanodiol de cadeia longa 1,2-hexadecanediol, e da decomposição térmica do precursor tóxico e volátil pentacarbonil ferro(0) na presença dos agentes estabilizante

## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

---

coloidais oleilamina e ácido oleico.<sup>78</sup> Varanda e colaboradores modificaram a proposta de Sun e substituíram o precursor pentacarbonil ferro(0) pelo acetilacetato de ferro(III), obtendo maior solubilidade em solventes orgânicos e melhor controle de composição química, demonstrando assim que a utilização de precursores voláteis e tóxicos poderia ser evitada com a substituição de carbonil-metals por compostos mais estáveis como acetilacetatos metálicos.<sup>74,79</sup>

Em seu trabalho de mestrado, Martinêz mostrou que o método de decomposição térmica foi capaz de produzir diretamente nanopartículas de carvão de ferro com elevada magnetização de saturação ( $\sim 140 \text{ emug}^{-1}$ ), via redução e decomposição do precursor metálico acetilacetato de ferro(III) em meio oleilamina. Neste caso, a oleilamina atuou como solvente, agente redutor e fonte de carbono para produção da fase carvão, sendo ainda necessário melhorar a metodologia para obter-se um melhor controle de forma e tamanho. A baixa temperatura de síntese desta metodologia, aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ , é uma vantagem em relação aos procedimentos comumente utilizados para sínteses de carbões – que utilizam temperaturas próximas à  $1000^\circ\text{C}$  ou até superiores –, não havendo assim a necessidade da utilização de fornos.<sup>80</sup> Desde então alguns trabalhos conseguiram sintetizar nanopartículas de carbões de ferro<sup>16</sup>, cobalto<sup>81</sup>, níquel<sup>82</sup>, molibdênio<sup>83,84</sup> e tungstênio<sup>85</sup>, via decomposição térmica de compostos organometálicos na presença de solventes e compostos com grupos amins.

Yang e colaboradores produziram nanopartículas de  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  via decomposição do precursor metálico  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  no solvente e agente de superfície octadecilamina e do agente indutor brometo de hexadeciltrimetilamônio. Estas partículas apresentaram tamanho aproximado de 20 nm e excelentes propriedades catalíticas para síntese do tipo Fischer-Tropsch. Durante o processo de síntese, ocorre a decomposição do solvente octadecilamina originando hidrocarbonetos insaturados e cianetos, estes compostos intermediários servem como fonte de carbono para o processo de carbonização das recém-formadas nanopartículas de ferro metálico. De modo semelhante, Li e colaboradores produziram nanopartículas de  $\text{Co}_2\text{C}$  ao substituir o precursor metálico  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , obtendo partículas com tamanho entre 50 e 100 nm e excelentes propriedades eletrocatalíticas para reação de evolução de hidrogênio. Em ambos os casos, a presença do íon brometo em solução mostrou-se essencial para a estabilização da fase carvão, sem o qual são obtidos sistemas com fases metálicas ou de óxidos metálicos. Nanopartículas de  $\text{Ni}_3\text{C}$  com tamanho de 50

## ***1.Introdução e Revisão Bibliográfica***

---

nm foram obtidas por Goto e colaboradores através da decomposição do precursor metálico  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  no solvente e agente de superfície oleilamina. Os autores descrevem que a formação da fase carbetos ocorre pela carburação da fase metálica por ação do gás CO formado durante a decomposição do acetilacetato. Baddour e colaboradores descrevem uma metodologia de síntese contínua para produção de carbetos de molibdênio e tungstênio muito semelhante à descrita por Gómez e colaboradores, onde nanopartículas de carbetos destes metais foram produzidos via decomposição dos precursores metálicos  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  e  $\text{W}(\text{CO})_6$  no solvente e agente de superfície oleilamina. As partículas apresentaram cerca de 1 nm de tamanho e excelentes propriedades termocatalíticas para reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . Estes autores não discutem ou comentam possíveis mecanismos para formação das fases carbetos.<sup>16,81–85</sup>

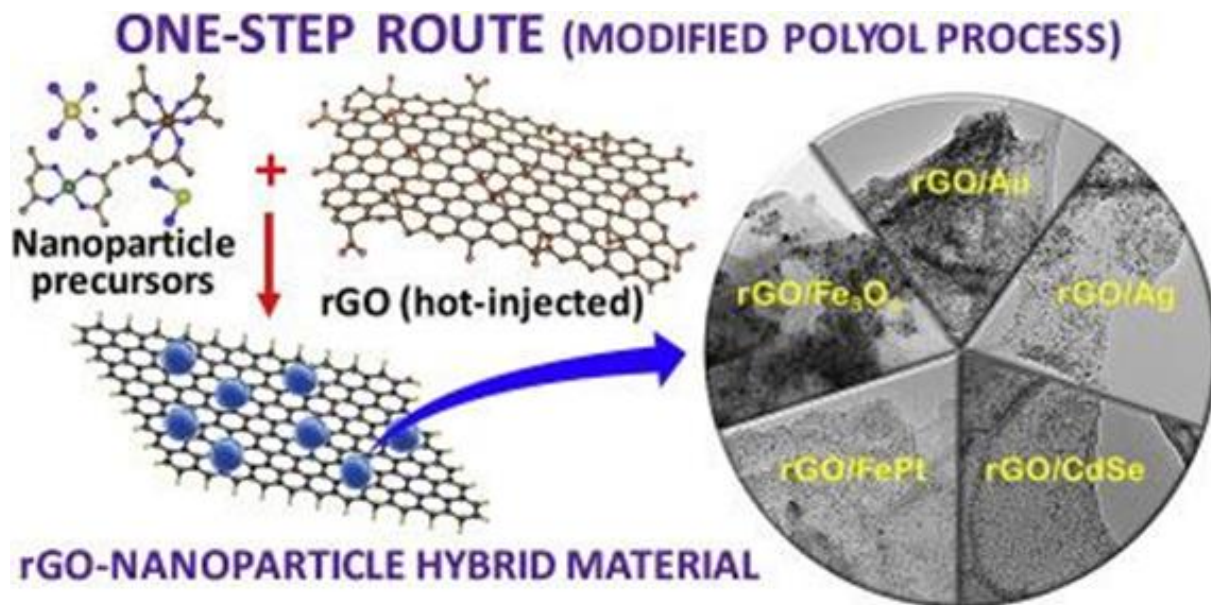
A oleilamina é uma alquilamina primária de cadeia longa composta por 18 átomos de carbono e com uma insaturação entre os átomos  $\text{C}_9$  e  $\text{C}_{10}$ , que apresenta propriedades semelhantes aos polióis. Possui menor custo que outras alquilaminas sendo comumente utilizada na síntese de nanomateriais e nanopartículas metálicas como ferro, cobalto e níquel atuando como solvente de compostos orgânicos e inorgânicos, agente de coordenação de íon via grupo  $\text{NH}_2$ , doador de elétron a elevadas temperaturas, surfactante e agente de estabilização coloidal. Em decorrência de sua insaturação se torna líquida a temperaturas próximas de  $25^\circ\text{C}$ , facilitando os procedimentos de lavagem que ocorrem após síntese em fase líquida. Como reportado em artigo do grupo de Materiais Coloidais (Figura 11), o método polioliol modificado ou metodologias de decomposição térmica em oleilamina se mostraram, também, bastante promissoras para a síntese e obtenção de materiais híbridos de rGO/NP metálicas, ligas metálicas, óxidos e semicondutores.<sup>86–88</sup>

Considerando suas versáteis condições de síntese – temperatura, concentração, taxas de aquecimentos, injeções a quente, entre outros –, podem ser facilmente ajustadas para a obtenção de compósitos de rGO/NP visando um melhor controle de tamanho e morfologia das partículas. Desta forma, a versátil metodologia de decomposição térmica foi empregada neste trabalho para síntese de nanopartículas de carbetos metálicos (Fe,Co,Ni,Mo,W) e materiais híbridos destes com rGO.



## 1. Introdução e Revisão Bibliográfica

Figura 11. Esquema demonstrando a versatilidade do método poliol modificado para síntese de nanomateriais híbridos de rGO/NP.<sup>88</sup>



Fonte: Albers, R. F.; Bini, R. A.; Souza, J. B.; Machado, D. T.; Varanda, L. C. A general one-pot synthetic strategy to reduced graphene oxide (rGO) and rGO-nanoparticle hybrid materials. *Carbon*, v. 143, p. 73–84, 2019.

## **2. Objetivos**

---

### **2. Objetivos**

O projeto tem como objetivo principal desenvolver uma metodologia para a síntese de nanopartículas de carbetos metálicos (Fe, Ni, Co, Mo e W) e materiais híbridos destes carbetos com rGO/NP via decomposição térmica de complexos metálicos em oleilamina. Além disso, realizar as caracterizações químicas e físicas dos materiais sintetizados.

#### **2.1. Motivação**

- Obter nanopartículas de carbetos metálicos por rota química com menor consumo de energia;
- Obter a formação de híbridos entre estas NP e grafeno para aplicações em catálise e conversão de energia;

#### **2.2. Metas**

- Síntese do material precursor óxido de grafeno (GO) via método de Hummers melhorado a partir do grafite em flocos, promovendo sua dispersão e estabilização em solvente orgânico;
- Desenvolver rotas sintéticas baseadas na metodologia de decomposição térmica de precursores metálicos em oleilamina para a obtenção de NP de carbetos metálicos (Fe, Co, Ni, Mo e W);
- Adequar a rota sintética das NP de carbetos metálicos (Fe, Co, Ni, Mo e W) para sintetizar compósitos híbridos de rGO/NP;
- Estudar as propriedades físicas, químicas e magnéticas dos produtos obtidos ao final das sínteses.

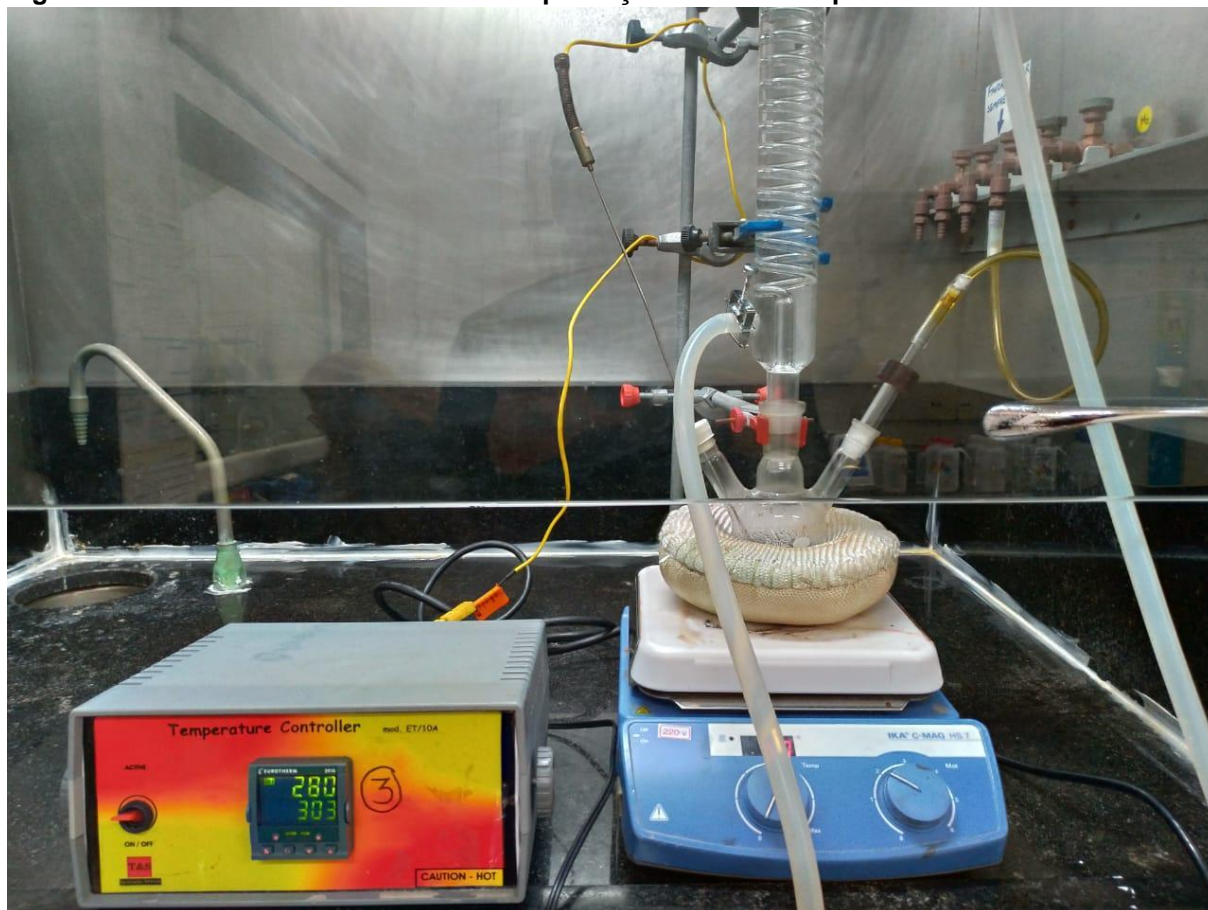
### 3. Parte Experimental

#### 3. Parte Experimental

##### 3.1. Sistema de síntese e Reagentes

O sistema de síntese utilizado nos experimentos é mostrado na Figura 12. Os reagentes foram adicionados num balão de 3 bocas (125 ml) que foi acoplado a um condensador de Graham de 40 mm mantido a temperatura de 70 °C por um banho de água controlado por um termostato. O sistema é posicionado sobre uma manta de aquecimento acoplada a um controlador de temperatura, que regula a potência enviada para a manta através de um termopar, que está imerso na solução. Além disso, para minimizar a oxidação das nanopartículas, são mantidos durante o procedimento agitação magnética e fluxo baixo e constante de nitrogênio. Após cada procedimento de síntese, a vidraria utilizada foi limpa com solução Extran 10% (v/v) em água destilada, água régia e lavada por fim com água destilada e hexano.

**Figura 12. Sistema de síntese utilizado na produção de NP e compósitos.**



Fonte: Autoria própria.

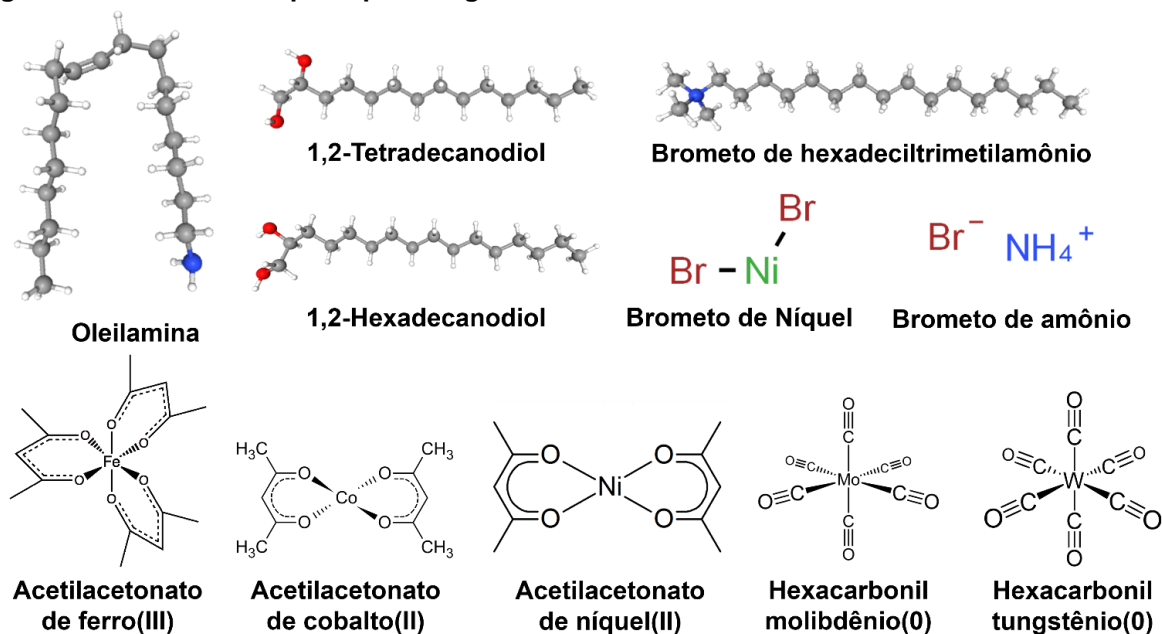
Nos procedimentos de síntese e análises descritos nos itens seguintes, foram utilizados compostos químicos com grau analítico sem nenhum tratamento prévio. Os compostos utilizados estão descritos na Tabela 1, organizados por nome, marca, pureza e lote, enquanto suas estruturas são mostradas na Figura 13.

### 3. Parte Experimental

Tabela 2. Reagentes utilizados ao longo do projeto organizados por nome, marca, pureza e lote.

Reagente	Abreviação	Marca	Pureza	Lote
Grafite em flocos	-	Sigma Aldrich	-	MKBQ9135V
1,2-Tetradecanodiol	TDD	Sigma Aldrich	90,0	S16295V
1,2-Hexadecanodiol	HDD	Sigma Aldrich	90,0	STBD1701V
Permanganato de Potássio	KMnO <sub>4</sub>	Synth	P.A.	157797
Oleilamina	-	Sigma Aldrich	70,0	STBH7133
Isopropanol	-	Synth	P.A.	193416
Hexano	-	Synth	P.A.	218630
Etanol	-	Synth	P.A.	193711
Tetrahidrofurano	THF	PanReac	99,5	0000956326
Brometo de Potássio	KBr	Acros	P.A.	A03940250
Ácido clorídrico	HCl	PanReac	37,0	0000353005
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mallinckrodt	85,0	G12D53
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mallinckrodt	97,9	2876G33D07
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Synth	29,0	157386
Acetilacetato de ferro(III)	Fe(acac) <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	97,0	MKBG3081V
Acetilacetato de cobalto(II)	Co(acac) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	97,0	00713BY
Acetilacetato de níquel(II)	Ni(acac) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	95,0	05530KH
Hexacarbonil molibdênio(0)	Mo(CO) <sub>6</sub>	Sigma Aldrich	98,0	MKBQ6521V
Hexacarbonil tungstênio(0)	W(CO) <sub>6</sub>	Sigma Aldrich	97,0	MKBR3026V
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	CTAB	Merck	98,0	K23064342
Brometo de amônia	NH <sub>4</sub> Br	Riedel-de Haën	99,8	831522
Brometo de Níquel	Ni(Br) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	99,0	JV05624BV

Figura 13. Estrutura dos principais reagentes utilizados.



Fonte: Autoria própria.

### **3. Parte Experimental**

---

#### **3.2. Síntese do Óxido de Grafeno**

Para a síntese do GO, foi utilizado o método de Hummers melhorado proposto por Marcano e colaboradores, com uma pequena modificação desenvolvida pelo Grupo de Materiais Coloidais para promover a sua estabilização em solvente orgânico.<sup>66,67,88</sup> Em um Erlenmeyer aberto (250 ml) adicionou-se 0,5 g de grafite em flocos e uma mistura de ácidos formada por 61,3 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 97,9% e 7,9 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85,0%. Pesou-se 3,0 g de KMnO<sub>4</sub> que foi adicionado lentamente à mistura, tomando cuidado para que sua temperatura não ultrapassasse 40°C. Após a adição, e sob constante agitação, esta mistura foi aquecida a 50°C e mantida nesta temperatura pelo período de 12 horas. Dado este tempo, o Erlenmeyer foi colocado em banho de gelo e uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) foi gotejada sobre a mistura lentamente, para evitar o aquecimento em excesso. Este procedimento foi mantido até a solução se tornar amarelada e o desprendimento de bolhas cessar. A dispersão foi homogeneizada e filtrada em peneira (300 micras). O GO (filtrado) foi, então, concentrado com o auxílio de uma centrífuga e separado para o processo de lavagem. Para a lavagem do GO, ele foi disperso em pequena quantidade de THF (~5 ml) e misturado com uma solução aquosa de HCl 30% (v/v). A mistura foi filtrada em peneira (150 micras) e concentrada via centrifugação. Este processo foi repetido, substituindo a solução ácida por água e depois etanol. Repetiu-se esta sequência de lavagens mais uma vez. Por fim, o material de cor amarela foi disperso em THF e armazenado em geladeira. Secou-se 5 alíquotas de 1 ml desta solução para determinar sua concentração de sólido na suspensão de THF, resultando na concentração de 6,6 ± 0,2 mg.mL<sup>-1</sup>.

#### **3.3. Síntese de Nanopartículas de Carbetos Metálicos**

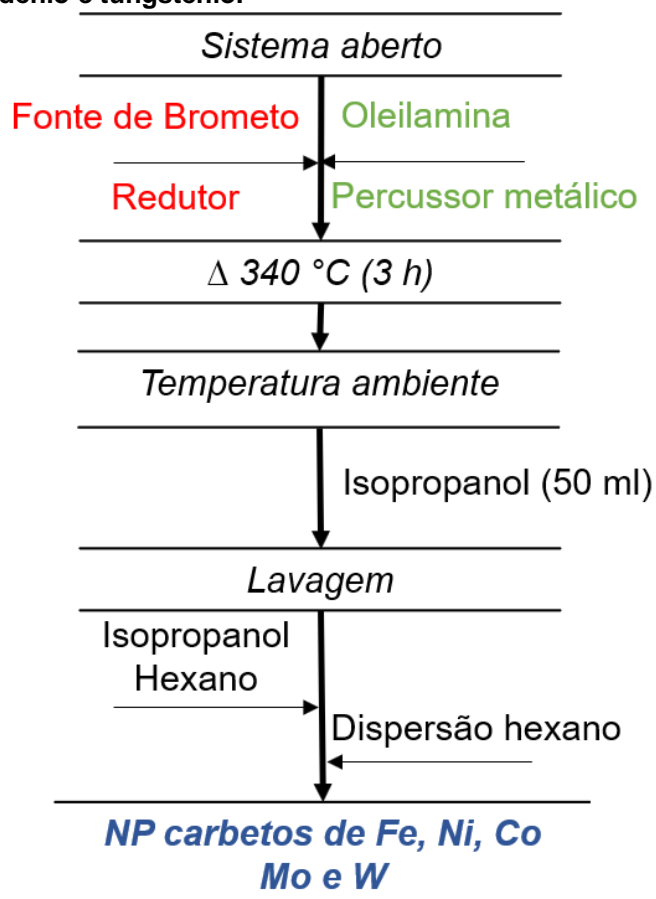
Foi adicionado ao balão de 3 bocas de 125 ml: 10 ml de oleilamina, 0,6 mmol de precursor metálico e, por detalhes específicos de cada precursor metálico utilizado, podem ser adicionados 1,8 mmol de diol e 0,05 mmol de fontes de brometo. O balão foi acoplado ao condensador de Graham, o fluxo de nitrogênio e a agitação magnética foram acionados junto ao aquecimento (10°C.min<sup>-1</sup>), até a temperatura de 340°C, por um período de 3 horas. Dado este tempo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, onde se separou o produto para a lavagem. Para concentração e lavagem das nanopartículas, ao final das sínteses foram inicialmente vertidos ao balão de 3 bocas 50 ml de isopropanol, resultando em um volume total de cerca de 60 ml. O balão

### 3. Parte Experimental

foi colocado em banho de ultrassom para facilitar a dispersão das nanopartículas na solução e separou-se esta mistura igualmente em dois tubos de centrífuga de 50 ml sendo centrifugados a 10000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi removido e armazenado, enquanto as NP se concentraram no fundo do tubo. Adicionou-se 1 ml de hexano a cada tubo, dispersou-se as NP via sonicação e 34 ml de isopropanol foram adicionados, o processo de centrifugação foi, então, repetido e o procedimento de lavagem foi executado por 5 vezes. Por fim, dispersou-se o material novamente em hexano e armazenou-o para futuras análises. O fluxograma da Figura 14 resume o procedimento experimental.

Os resíduos gerados ao final de cada síntese foram separados conforme o solvente utilizado. O sobrenadante da primeira lavagem é formado por diversos resíduos (óleos, surfactantes, íons metálicos, nanopartículas etc.) sendo muito difícil separá-los e purificá-los, por conta disto, eles foram encaminhados para incineração. Os sobrenadantes das outras lavagens são constituídos, principalmente, de uma mistura isopropanol e hexano, que foi purificada através de destilação.

Figura 14. Fluxograma do procedimento experimental para síntese para NP de carbetos de ferro, cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio.



Fonte: Autoria própria.

### 3. Parte Experimental

A Tabela 2, Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5 contém os reagentes utilizados em cada procedimento experimental, bem como modificações empregadas no procedimento de síntese inicialmente proposto quando necessário. Cabe ressaltar que para o carbeto de cobalto, foram empregadas pequenas quantidades de precursores de ferro ou níquel (Tabela 3) para atuarem como catalisadores no processo inicial de nucleação das NP, como ainda será discutido adiante.

**Tabela 3. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de ferro.**

Amostra	Precursor (mg)	Tempo (Horas)	Agente redutor (mg)	Fonte de Brometo (mg)
Fe1	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,5	3	-	-
Fe2	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,7	3	TDD 461,0	-
Fe3	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,4	3	TDD 460,9	CTAB 20,0
Fe4	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,6	3	HDD 517,1	CTAB 19,9
Fe5	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,3	1,5	HDD 516,9	NH <sub>4</sub> Br 4,9
Fe6	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,5	12	HDD 517,0	NH <sub>4</sub> Br 5,0
Fe7	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,4	1,5	HDD 517,1	Ni(Br) <sub>2</sub> 10,9

**Tabela 4. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de cobalto.**

Amostra	Precursor (mg)	Tempo (Horas)	Agente redutor (mg)	Fonte de Brometo (mg)
Co1	Co(acac) <sub>2</sub> 159,4	3	TDD 461,2	-
Co2	Co(acac) <sub>2</sub> 158,9	3	TDD 461,1	CTAB 20,1
Co3	Co(acac) <sub>2</sub> 143,1 Fe(acac) <sub>3</sub> 21,5	3	TDD 460,8	-
Co4	Co(acac) <sub>2</sub> 143,3 Fe(acac) <sub>3</sub> 21,6	3	TDD 460,9	CTAB 20,1
Co5	Co(acac) <sub>2</sub> 143,2 Ni(acac) <sub>2</sub> 16,4	3	TDD 460,7	-
Co6	Co(acac) <sub>2</sub> 143,1 Ni(acac) <sub>2</sub> 16,4	3	TDD 460,9	CTAB 20,1
Co7*	Co(acac) <sub>2</sub> 143,3 Ni(acac) <sub>2</sub> 16,3	3	TDD 460,6	CTAB 20,0
Co8*	Co(acac) <sub>2</sub> 159,0	1,5	HDD 516,7	Ni(Br) <sub>2</sub> 11,0

\*Taxa de aquecimento de 25°Cmin<sup>-1</sup>.

**Tabela 5. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de níquel.**

Amostra	Precursor (mg)	Tempo (Horas)	Agente redutor (mg)	Fonte de Brometo (mg)
Ni1	Ni(acac) <sub>3</sub> 162,0	3	TDD 460,7	-
Ni2	Ni(acac) <sub>3</sub> 162,1	3	TDD 460,8	CTAB 20,0
Ni3	Ni(acac) <sub>3</sub> 162,3	1,5	HDD 517,2	Ni(Br) <sub>2</sub> 10,9

**Tabela 6. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses com precursor de molibdênio e tungstênio.**

Amostra	Precursor (mg)	Tempo (Horas)	Agente redutor (mg)	Fonte de Brometo (mg)
Mo1*	Mo(CO) <sub>6</sub> 161,2	3	-	-
W1*	W(CO) <sub>6</sub> 217,7	3	-	-

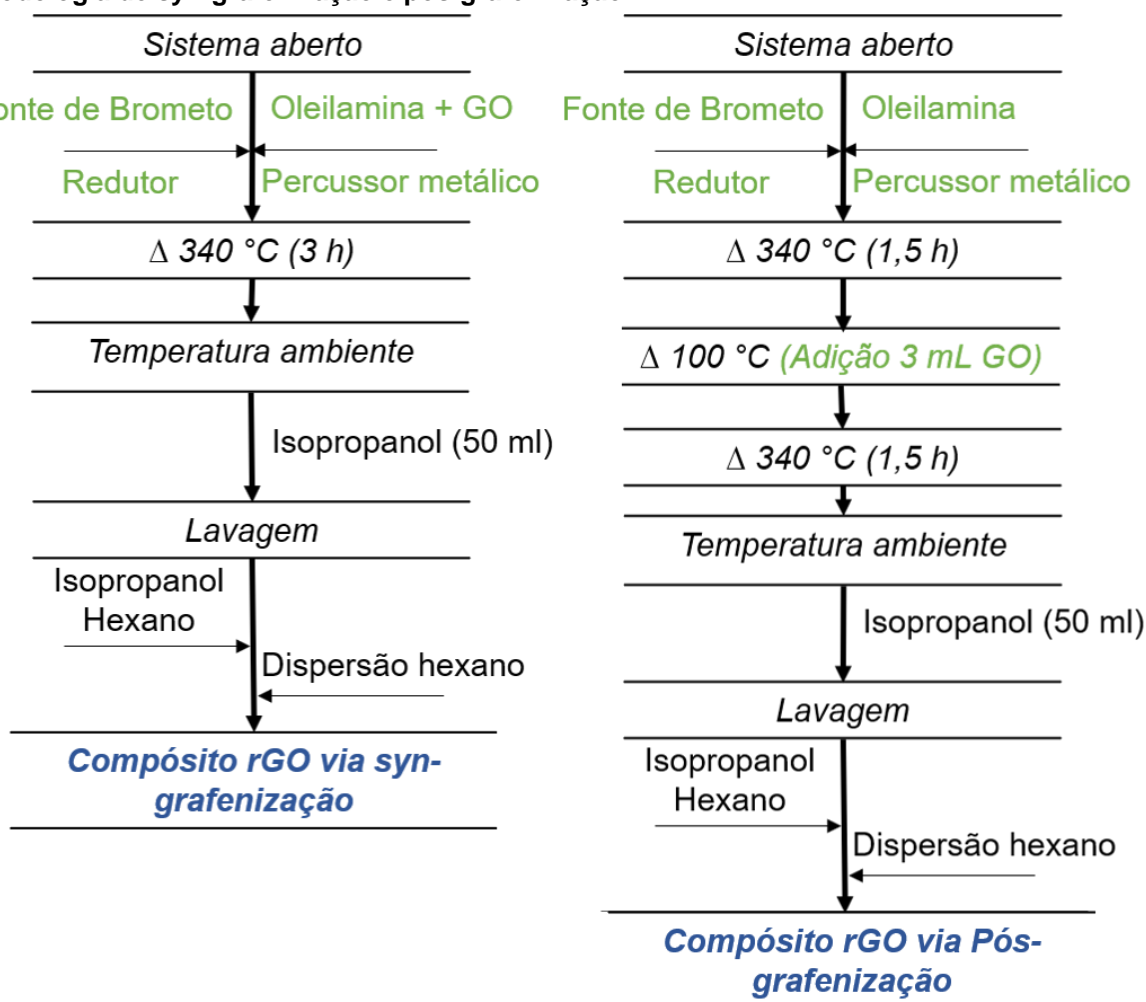
\*Taxa de aquecimento de 30°Cmin<sup>-1</sup>.

### 3. Parte Experimental

#### 3.4. Síntese dos Materiais Híbridos

A síntese dos compósitos foi dividida em duas estratégias popularmente utilizadas para produção de materiais compósitos entre rGO e nanopartículas: syn-grafenização e pós-grafenização. Na primeira destas as NP são formadas e incorporadas simultaneamente a redução das folhas de GO, enquanto na segunda ocorre primeiro a formação das NP que são posteriormente incorporadas às folhas de GO durante o processo de redução. O fluxograma dos procedimentos experimentais está representado na Figura 15.

Figura 15. Fluxograma do procedimento experimental para síntese de compósitos via metodologia de syn-grafenização e pós-grafenização.



Fonte: Autoria própria.

##### 3.4.1. Síntese dos Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe, Co, Ni, Mo, W) pelo processo de Syn-Grafenização

Foram adicionados ao balão de 3 bocas de 125 ml: 10 ml de oleilamina, 2,7 mmol do agente redutor TDD – para os compostos contendo ferro, cobalto e níquel – ou 0,9 mmol – para os compostos contendo molibdênio e tungstênio –, 0,05 mol de



### 3. Parte Experimental

CTAB, 3 ml da solução de GO (~20,0mg) e 0,6 mmol de precursor metálico. O balão foi acoplado ao condensador de Graham, o fluxo de nitrogênio e a agitação magnética foram acionados junto ao aquecimento ( $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ), até a temperatura de  $340^{\circ}\text{C}$  pelo período de 3 horas. Para os compostos com molibdênio e tungstênio não foi utilizada fonte de íons brometos. Dado este tempo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, onde o produto foi separado para a lavagem, feita de modo idêntico ao descrito no item 3.3. A relação dos reagentes e massas utilizados estão descritos a seguir na Tabela 6.

**Tabela 7. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses dos materiais híbridos de rGO/NP carbetos metálicas obtidos pelo processo de syn-grafenização.**

Amostra	Precursor (mg)	Agente redutor (mg)	Fonte de brometos (mg)
rGO_Fe1	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,3	TDD 691,4	CTAB 20,1
rGO_Co1	Co(acac) <sub>2</sub> 159,0	TDD 691,4	CTAB 20,0
rGO_Ni1	Ni(acac) <sub>2</sub> 162,4	TDD 691,4	CTAB 19,9
rGO_Mo1*	Mo(CO) <sub>6</sub> 161,5	TDD 230,3	- -
rGO_W1*	W(CO) <sub>6</sub> 217,7	TDD 230,4	- -

\* Taxa de aquecimento:  $30^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

#### 3.4.2. Síntese dos Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe,Co,Ni) pelo processo de Pós-Grafenização

Foram adicionados ao balão de 3 bocas de 125 ml: 10 ml de oleilamina, 2,7 mmol de agente redutor HDD, 0,05 mol de fontes de brometos e 0,6 mmol de precursor metálico. O balão foi acoplado ao condensador de Graham, o fluxo de nitrogênio e a agitação magnética foram acionados junto ao aquecimento ( $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) até a temperatura de  $340^{\circ}\text{C}$  por um período de 1,5 horas. Dado este tempo, o sistema foi resfriado ( $-10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) até a temperatura  $100^{\circ}\text{C}$  onde 3 ml da solução de GO (~20 mg) foram injetados, sendo reauecido à mesma taxa da síntese da NP e mantido na temperatura de  $340^{\circ}\text{C}$  por 1,5 horas. Por fim, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o produto separado para a lavagem, a qual foi feita de modo idêntico ao descrito no item 3.3. A relação dos reagentes e massas utilizadas estão descritos a seguir na Tabela 7.

**Tabela 8. Variações de reagentes e condições experimentais nas sínteses dos materiais híbridos de rGO/NP de carbetos metálicos obtidos pelo processo de pós-grafenização.**

Amostra	Precursor (mg)	Agente redutor (mg)	Fonte de brometo (mg)	T. Injeção ( $^{\circ}\text{C}$ )
rGO_Fe2	Fe(acac) <sub>3</sub> 218,5	HDD 775,3	NH <sub>4</sub> Br 5,0	100
rGO_Co2*	Co(acac) <sub>2</sub> 159,2	HDD 775,1	Ni(Br) <sub>2</sub> 10,9	100
rGO_Ni2	Ni(acac) <sub>2</sub> 162,3	HDD 775,3	CTAB 20,0	100

\* Taxa de aquecimento:  $25^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

### 3. Parte Experimental

---

#### 3.5. Caracterizações

Os materiais obtidos foram caracterizados por uma série de técnicas, cujos equipamentos, bem como a preparação das amostras são descritos a seguir.

**Difratometria de raios X (DRX):** Análise cristalográfica e identificação das fases presentes no grafite, no GO, nos diferentes carbetos metálicos e nos compósitos de rGO/NP de carbetos. O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker D8 Advance, operando com radiação  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e velocidade de varredura de  $0,020^{\circ}/0,2$  segundos em  $2\theta$ . Para a análise das amostras de GO foram obtidos filmes utilizando-se um sistema de microfiltração com vidro poroso e uma membrana Durapore<sup>®</sup> com poros de  $0,22 \mu\text{m}$ , em PVDF (fluoreto de polivinilideno). As amostras das nanopartículas dos carbetos e os compósitos foram depositadas sobre um substrato de silício (*zero background*) para serem analisadas, enquanto o grafite foi analisado na forma de pó. O intervalo de medida variou conforme a amostra analisada. A identificação das fases foi realizada com o auxílio do banco de dados “*Inorganic Crystal Structured Database*”<sup>89</sup> e os arquivos *.cif* (contendo dados estruturais) foram utilizados em simulações de difratogramas de raios X e células unitárias utilizando o software de domínio público VESTA, conforme procedimento descrito por Momma e Izumi.<sup>90</sup> O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) foi obtido através da equação de Scherrer<sup>91</sup>, onde o valor da largura a meia altura ( $B_{hkl}$ ) da face  $hkl$  com reflexão de maior intensidade foi obtido através do ajuste da função  $\text{PsdVoigt1}$ , com uso do software OringinPro versão 9.0.0.b87. As constantes restantes foram utilizadas com os seguintes valores: constante de Scherrer<sup>91</sup> ( $K_s$ ) de 0,9 e comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) de  $1,5418 \text{ \AA}$ .

**Microscopia eletrônica de transmissão (MET):** A microscopia de transmissão avalia a morfologia das nanopartículas, seu tamanho e uniformidade da distribuição nas folhas de rGO dos compósitos e a textura das folhas de rGO. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 2100 operando a 200 kV. Foram obtidas suspensões das amostras de nanopartículas ou dos compósitos rGO/NP dispersas em hexano com o auxílio de um banho de ultrassom de 30 minutos. Para análise das nanopartículas, uma gota desta dispersão foi depositada sobre uma grade de cobre recoberta com o polímero Formvar<sup>®</sup>, enquanto para análise dos nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido utilizou-se uma grade de cobre do tipo *Holley Carbon*<sup>®</sup>. Após a evaporação do solvente, as amostras foram colocadas num dessecador sob vácuo por, pelo menos, 24 horas antes de as análises serem realizadas. O tamanho das nanopartículas foi determinado pela contagem de aproximadamente 130 nanopartículas pelo programa

### 3. Parte Experimental

---

“ImageJ” (software livre) versão 1.53e. Um arquivo no formato .csv, contendo o tamanho de todas as partículas, foi gerado e importado para o software “OringinPro” versão 9.0.0.b87 para a produção do histograma – onde os dados de tamanho foram agregados em diferentes intervalos de grupos através da função “Automatic Binning” – e tratamento estatístico para determinar o diâmetro médio ( $D$ ) e o desvio-padrão ( $s$ ) com o ajuste da função LogNormal. Após este procedimento, o grau de polidispersividade ( $\sigma = s/D$ ) das amostras foi determinado e considerou-se o limite de monodispersividade como 10%.<sup>92</sup>

***Espectroscopia no infravermelho (FTIR):*** Foi utilizada para detectar a presença de grupos funcionais orgânicos e avaliar a presença de grupos funcionais oxigenados nas amostras, podendo assim ser indicativa para o processo de produção do GO e sua redução a rGO, além da presença de grupos de superfície remanescentes nas nanopartículas que podem interferir nas propriedades desejadas. O equipamento usado foi um espectrômetro Shimadzu, IRPrestige 21. As análises foram realizadas empregando pastilhas de KBr previamente seco em estufa (120°C/24 horas), sendo conduzidas com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, 32 varreduras num intervalo de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>.

***Espectroscopia Raman:*** Foi utilizada para a análise estrutural do carbono presente nos materiais sintetizados. O equipamento utilizado foi Horiba LabRAM HR Evolution, operando com laser de comprimento de onda 473 nm e 1% da potência, equipado com uma lente objetiva de 100x no intervalo de 1000 cm<sup>-1</sup> a 2000 cm<sup>-1</sup> no caso das NP. O tempo de exposição e o número de acumulações variaram para cada tipo de material, sendo iguais para o mesmo grupo de amostras. Os dados experimentais foram tratados com o software OriginPro 9®, sendo ajustados por uma soma de 5 funções – denominadas “D\*” (1100-1200 cm<sup>-1</sup>), “D” (~1350 cm<sup>-1</sup>), “D” (1500-1550 cm<sup>-1</sup>), “G” (~1585 cm<sup>-1</sup>) e “D” (~1620 cm<sup>-1</sup>) – ajustadas pela função de Lorentz.<sup>88,93-97</sup>

***Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM):*** Foi utilizada para determinar as propriedades magnéticas das NP e compósitos com atividade magnética. As análises foram realizadas em um magnetômetro convencional, em cooperação com o Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do Instituto de Física da USP de São Paulo (IF-USP). As amostras foram preparadas depositando-se uma massa na ordem de 5 mg em uma cápsula de medicamento, que foi presa a uma altura fixa entre duas bobinas enroladas em oposição de fase. As medidas foram realizadas à temperatura de 300K e com campo magnético variando de -15 kOe a 15 kOe.

## 4. Resultados e Discussão

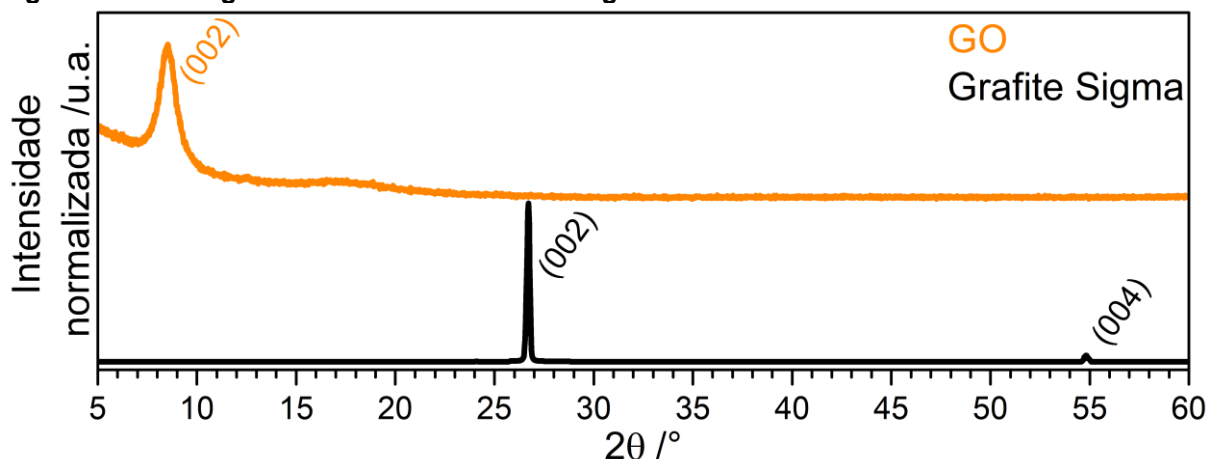
### 4. Resultados e Discussão

Para maior facilidade e discussão dos resultados, estes serão apresentados separadamente conforme as etapas desenvolvidas no trabalho, sendo elas: síntese e caracterização do óxido de grafeno (4.1), síntese e caracterização das NP de carbeto metálicos (4.2) e síntese e caracterização dos materiais híbridos de rGO/NP carbeto metálicos pelo processo de syn-grafenização (4.3.1) e pós-grafenização (4.3.2).

#### 4.1. Óxido de Grafeno

Ao final do procedimento de síntese descrito por Marcano<sup>66,67</sup>, a solução de GO é coagulada em éter, o que promove a aglomeração de suas folhas e dificulta sua redispersão, separação e posterior utilização como precursor para síntese de materiais compósitos. Nosso grupo de pesquisa modificou este procedimento substituindo o éter pelo THF, um solvente no qual o GO forma dispersões estáveis a longo prazo e minimiza a aglomeração das folhas.<sup>59,88</sup> Os difratogramas de raios X do Grafite Sigma, utilizado como precursor, e do GO são apresentados na Figura 16.

Figura 16. Difratograma de raios X do Grafite Sigma e do Óxido de Grafeno sintetizado.



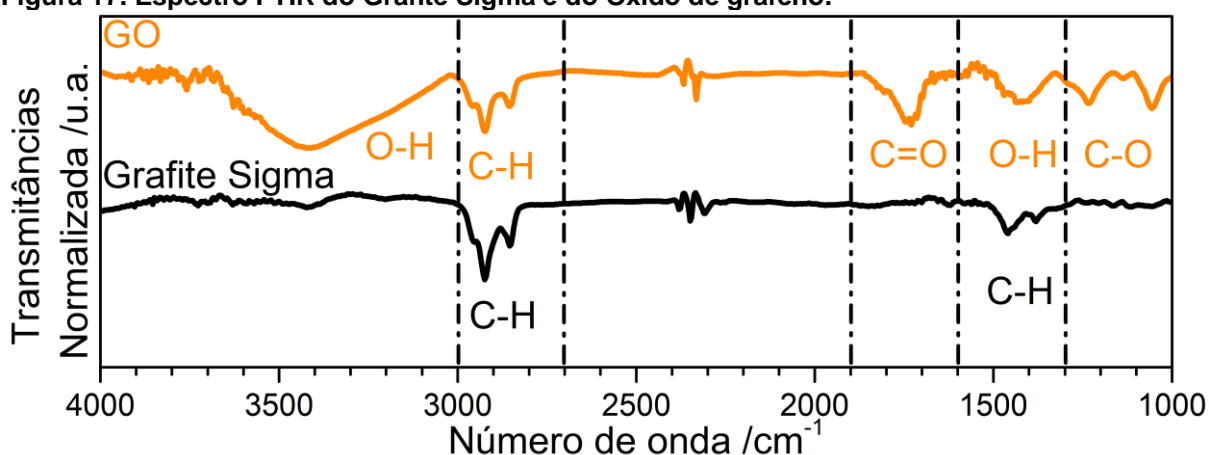
Fonte: Autoria própria.

O Grafite Sigma apresenta dois principais picos de difração característicos do material localizados em  $2\theta$  igual a  $26,7^\circ$  e  $54,8^\circ$ , correspondentes aos planos de difração (002) e (004). Como reportado na literatura, o difratograma de raios X do GO apresenta um pico de difração principal referente a reflexão do plano (002) com localização em  $2\theta$  entre  $8^\circ$  e  $10^\circ$ . A posição exata deste pico depende do espaçamento entre as folhas de GO, o qual está relacionado com o grau de oxidação das folhas e conseqüentemente com o método de síntese empregado, sendo observado em posição de menores valores em  $2\theta$  nos casos com maior grau de oxidação.<sup>64</sup>

## 4. Resultados e Discussão

No caso do GO aqui sintetizado, é observado um alargado pico de difração com máximo localizado em  $2\theta$  igual a  $8,7^\circ$ , indicando um elevado grau de oxidação das folhas. Este pico é observado apenas após a evaporação do THF, o que permite a aglomeração das folhas. Através da lei de Bragg determinou-se a distância interplanar referente aos planos (002), equivalente a 0,33 nm para o grafite e 1,01 nm para o GO, demonstrando assim que houve um aumento esperado da distância entre as folhas do grafite para o GO.<sup>88</sup> A oxidação do grafite a GO pode ser confirmada pela análise de FTIR ao se observar presença de grupos funcionais orgânicos oxigenados (Figura 17).

Figura 17. Espectro FTIR do Grafite Sigma e do Óxido de grafeno.



Fonte: Autoria própria.

O espectro de infravermelho do Grafite Sigma apresenta (i) duas bandas de média intensidade na região de  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  – referentes às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de ligações C-H –, (ii) uma banda de baixa intensidade na região de  $1450\text{ cm}^{-1}$  – referente à deformação ( $\delta$ ) assimétrica do grupo  $\text{CH}_3$  ou tesoura do grupo  $\text{CH}_2$  – e (iii) uma banda em  $1370\text{ cm}^{-1}$  – referente à deformação ( $\delta$ ) simétrica do grupo  $\text{CH}_3$ .<sup>88,94</sup> Por sua vez, o espectro infravermelho do GO apresenta bandas características de diversos grupamentos orgânicos oxigenados, sendo observadas: (i) uma banda intensa e alargada na região de  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$  – referente ao estiramento da ligação O-H indicando a presença de grupamentos hidroxilas ou ácido carboxílico, (ii) bandas de média e baixa intensidade na região de  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  – referentes às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de ligações C-H, (iii) uma banda de média intensidade na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  – atribuída à vibração da ligação C=O indicando a presença de grupamento carbonila –, (iv) a banda de média intensidade na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  – referente à deformação da ligação O-H – e (v) duas bandas de médias intensidade na região de

## 4. Resultados e Discussão

---

1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  – referentes aos estiramentos da ligação de C-O de grupos epóxido e alcóxido. Estes resultados são condizentes com elevada oxidação das folhas de grafite e o surgimento de grupos funcionais oxigenados.<sup>59,98</sup>

A espectroscopia Raman é uma técnica simples e não destrutiva muito empregada na análise de compostos de carbono, posto que estes materiais apresentam um espectro relativamente simples de poucas bandas com elevada intensidade. As principais bandas observadas são denominadas de G e D e estão presentes em todos os hidrocarbonetos poliaromáticos. A banda G, característica de materiais grafiticos, está localizada próxima a 1585  $\text{cm}^{-1}$  e é associada com primeiro modo vibracional Raman  $E_{2g}$  permitido, o qual é induzido pelo estiramento dos átomos de carbono  $sp^2$ . Já a banda D, localizada próximo a 1350  $\text{cm}^{-1}$ , é associada ao modo vibracional de respiração do anel  $A_{1g}$  que é induzido pela desordem estrutural em sistemas de carbono com ligações do tipo  $sp^2$ .<sup>88,93-97</sup>

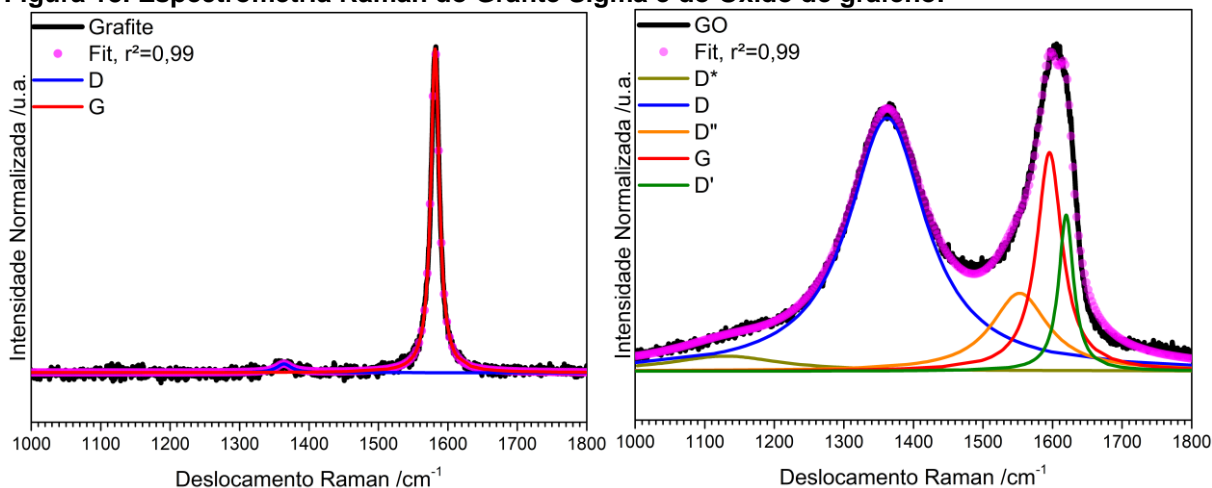
A razão entre a intensidade destas duas bandas ( $I(D)/I(G)$ ) serve como uma medida da extensão dos defeitos estruturais, mas existem controvérsias na literatura sobre este parâmetro e modo como é calculado já que este modelo desconsidera o efeito de outras bandas ( $D^*$ ,  $D''$  e  $D'$ ), citadas em trabalhos mais recentes, sobre a intensidades das bandas D e G. A banda  $D^*$  está localizada na região de 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  e é associada a defeitos de borda numa rede grafitica desordenada originada por ligações  $sp^2$ - $sp^3$  em suas bordas. A banda  $D''$  está localizada na região de 1500-1550  $\text{cm}^{-1}$ , é relacionada com a contribuição da densidade de estados de fônons em cristais de grafite com tamanho finito ou com defeitos intersticiais associados a estruturas amorfas com ligações  $sp^2$ , que podem incluir pequenas moléculas funcionalizadas. Já a banda  $D'$ , localizada próximo a 1620  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída à modos de fônons induzidos por desordem provocado por diferentes tipos de defeitos cristalinos, como configuração da ligação C-O e anéis carbônicos com diferentes quantidades de átomos.<sup>88,93-97</sup>

Além da razão  $I(D)/I(G)$ , outros autores descrevem diferentes parâmetros para análise do espectro raman de materiais de carbono. Para pequenas desordens, em princípio, deve-se utilizar a razão entre as áreas das bandas D e G ( $A(D)/A(G)$ ) uma vez que a área abaixo da banda representa a probabilidade de o processo ocorrer considerando suas incertezas. Entretanto, para grandes desordens é mais informativo separar a informação na intensidade do pico e sua largura a meia altura ( $W$ ) que estão relacionadas, respectivamente, os modos de vibração molecular/fônons envolvidos nos

## 4. Resultados e Discussão

processos de raman ressonante e a uma medida de desordem estrutural.<sup>99,100</sup> Como não há um consenso na literatura sobre qual parâmetro utilizar, neste trabalho foram utilizados as razões entre as intensidades tratada (I) e não tratada (R), área (A) e largura a meia altura (W) das bandas D e G para comparação dos resultados. O espectro Raman do grafite Sigma e do GO são apresentados na Figura 18 e os dados referentes as bandas são apresentadas na Tabela 9.

**Figura 18. Espectrometria Raman do Grafite Sigma e do Óxido de grafeno.**



Fonte: Autoria própria.

**Tabela 9. Posições ( $X_c$ ), intensidade (I), área (A), larguras a meia altura (W) das bandas D\*, D, D'', G e D', e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste (R) das bandas D e G das amostras Grafite Sigma e GO.**

Grafite						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	-	-	-	-	= 0,03	= 0,04
D	1364	3	4	26		
D''	-	-	-	-	= 1,73	= 0,08
G	1582	95	96	15		
D'	-	-	-	-		
GO						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1130	4	4	193	= 1,16	= 3,41
D	1362	74	58	136		
D''	1553	23	13	99	= 3,09	= 0,82
G	1596	64	17	44		
D'	1620	46	7	26		

O grafite é um material cristalino formado por camadas de rede de átomos de carbono com ligações do tipo sp<sup>2</sup> altamente ordenadas, no qual apresenta poucos defeitos estruturais em seu plano basal, conforme o esperado, seu espectro Raman mostra uma banda G intensa e bem definida e uma banda D com baixa intensidade de sinal. Em comparação com o grafite, o espectro do GO mostra o alargamento das bandas D e G, o aumento da intensidade da banda D e diminuição da intensidade da

## 4. Resultados e Discussão

---

banda G e o aparecimento das bandas D\*, D'' e D', indicando uma menor cristalinidade. Durante o processo de oxidação grupos funcionais oxigenados são introduzidos nas folhas, promovendo assim a formação de defeitos nas bordas das folhas (banda D\*), a formação de fases amorfas (banda D'') e a presença de defeitos na estrutura da rede hexagonal (D'). Este processo adiciona defeitos nas folhas que se refletem em maiores razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade não tratada das bandas D e G quando comparadas com o grafite.

A partir das análises de difratometria de raios X e espectroscopias infravermelho e Raman foi possível demonstrar o aumento das distâncias interplanares entre as folhas, a presença de grupos funcionais oxigenados e, também, o aumento da desordem estrutural nas folhas após o processo de oxidação. Desta forma, é possível afirmar que o material obtido foi de fato o GO.

### 4.2. Nanopartículas de Carbetos Metálicos

As rotas sintéticas aqui apresentadas foram inicialmente baseadas em resultados preliminares para produção de NP de carbetos de ferro obtido em nosso Grupo de Pesquisa.<sup>80</sup> Estas rotas foram estudadas e modificadas conforme peculiaridade dos metais e precursores metálicos utilizados, sendo apresentados e discutidas da seguinte forma: carbetos de ferro (4.2.1), cobalto (4.2.2), níquel (4.2.3), molibdênio e tungstênio (4.2.4).

#### 4.2.1. Carbetos de Ferro

A primeira síntese proposta, denominada amostra Fe1, foi baseada em condições experimentais semelhantes às descritas por Martinez<sup>80</sup>, onde as quantidades utilizadas do solvente oleilamina e do precursor metálico Fe(acac)<sub>3</sub> foram reduzidas de 15 ml para 10 ml e de 1 mmol para 0,6 mmol, respectivamente. Quando misturados no balão de 3 bocas, o precursor metálico foi parcialmente solubilizado formando o complexo oleilamina-Fe, visto que o grupo funcional NH<sub>2</sub> deste solvente apresenta afinidade por íons metálicos. Estes complexos são metaestáveis e podem atuar como precursores secundários originando as nanopartículas.<sup>86</sup> Ao término da reação, o produto foi lavado conforme procedimento descrito no item 3.3 e caracterizado via difração de raios X (Figura 19), sendo apresentado juntamente do padrão de difração referente à fase FeO (ICSD 82233).

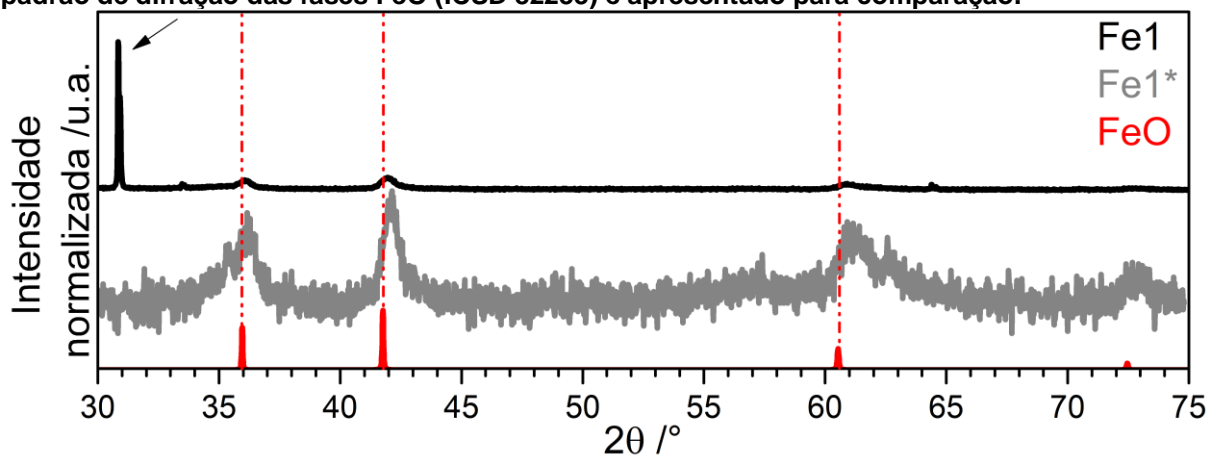
Foram observados picos de difração em 2 $\theta$  equivalentes a 36,05°, 41,95° e 60,52° – referentes a fase FeO (ICSD 82233) – e um pico de alta intensidade em



## 4. Resultados e Discussão

30,84°, recorrente em outras amostras e indicado com uma seta no difratograma, cuja fase não foi identificada. O pico de alta intensidade desapareceu após a lavagem com água indicando que se trata de uma contaminação solúvel nesta. Outras análises não foram realizadas, pois não se obteve a fase carbeto de ferro desejada.

Figura 19. Difratograma de raios X da amostra Fe1 antes e após (Fe1\*) lavagem com água. O padrão de difração das fases FeO (ICSD 82233) é apresentado para comparação.



Fonte: Autoria própria.

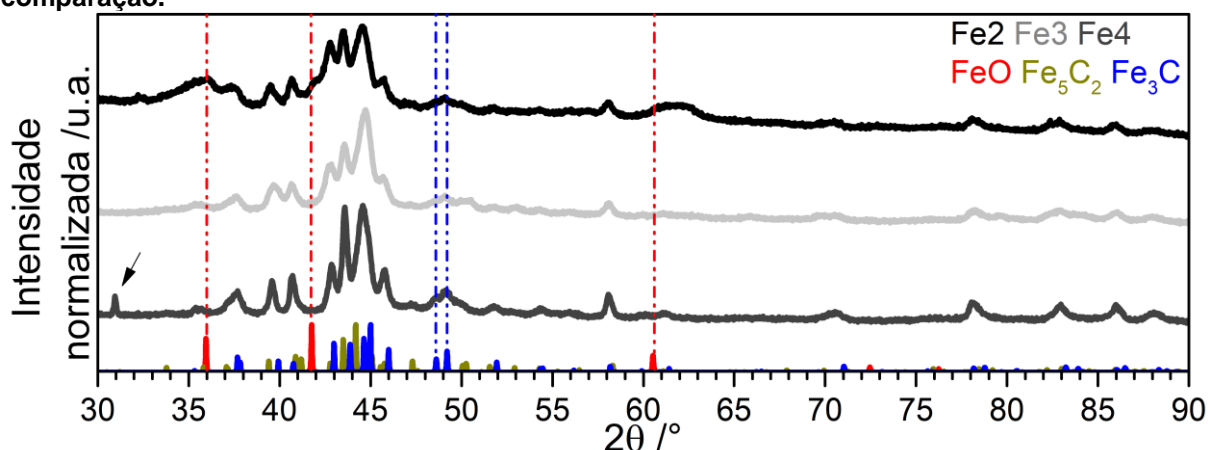
Apesar da menor relação precursor metálico-solvente e de condições semelhantes à utilizada no trabalho original do Grupo de Pesquisa, o sistema não foi capaz de promover a formação da fase carbeto provavelmente por não ter capacidade redutora o suficiente para reduzir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ao estado  $\text{Fe}^0$  parando, neste caso, no estado  $\text{Fe}^{2+}$ . Sabe-se que a oleilamina 70% contém impurezas que variam de lote para lote e alteram suas propriedades físicas e químicas, tais como cor, ponto de ebulição e capacidade redutora, dificultando assim a reprodutibilidade dos sistemas.<sup>86,87</sup> Yang e colaboradores descrevem um possível mecanismo de reação para a formação da fase carbeto através da reação entre a superfície metálica de NP e alquilaminas na presença de íons brometos, demonstrando a necessidade da obtenção de NP metálicas bem cristalizadas para que a superfície metálica não seja oxidada e consiga promover a formação da fase carbeto. O íon brometo é um elemento de superfície ativa que melhora a cristalização da fase metálica e auxilia na estabilização da fase carbeto ao diminuir dinamicamente a disponibilidade de sítios de nucleação, o que permite a formação de partículas com melhor cristalinidade.<sup>16,101,102</sup>

Três novos sistemas foram propostos para testar o efeito de agentes redutores e íons brometos no sistema proposto. Foram utilizados os agentes redutores TDD para as amostras Fe2 e Fe3, e o agente redutor HDD para a amostra Fe4, ambos na proporção de 3:1 em relação à quantidade de precursor metálico. A presença destes agentes deveria aumentar o poder redutor do sistema e permitir que nanopartículas

## 4. Resultados e Discussão

de  $\text{Fe}^0$  fossem formadas. No caso das amostras Fe3 e Fe4, utilizou-se cerca de 20 mg do surfactante CTAB como fonte de íons brometo, para promover melhor cristalização das NP metálicas inicialmente formadas. O difratograma de raios X das amostras Fe2, Fe3 e Fe4 são apresentados na Figura 20, juntamente dos padrões de difração referentes às fases FeO (ICSD 82233),  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017).

Figura 20. Difratograma de raios X das amostras Fe2, Fe3 e Fe4. Os padrões de difração das fases FeO (ICSD 82233),  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Os principais picos de difração da amostra Fe2 são observados em  $2\theta$  equivalentes a  $37,32^\circ$ ,  $39,49^\circ$ ,  $40,66^\circ$ ,  $42,79^\circ$ ,  $43,48^\circ$ ,  $44,59^\circ$ ,  $45,75^\circ$ ,  $49,09^\circ$  e  $58,13^\circ$ . Além destes, observam-se picos – evidenciados pela linha tracejada vermelha – centrados em  $2\theta$  equivalentes a  $36,08^\circ$ ,  $41,96^\circ$  e  $60,63^\circ$ , sendo referentes a fase FeO (ICSD 82233). Diferentemente da amostra Fe2, as amostras Fe3 e Fe4 não apresentam os picos de difração referentes a fase FeO, sendo caracterizadas pelos picos em  $2\theta$  equivalentes a  $37,63^\circ$ ,  $39,67^\circ$ ,  $40,64^\circ$ ,  $42,85^\circ$ ,  $43,56^\circ$ ,  $44,73^\circ$ ,  $45,69^\circ$  e  $58,11^\circ$  – para a amostra Fe3 – e em  $30,95^\circ$ ,  $37,69^\circ$ ,  $39,58^\circ$ ,  $40,75^\circ$ ,  $42,85^\circ$ ,  $43,59^\circ$ ,  $44,57^\circ$ ,  $45,80^\circ$  e  $58,07^\circ$  – para a amostra Fe4. Para todas as amostras é possível inferir a presença das fases carbetos  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017) através da análise do difratograma na região de  $2\theta$  entre  $47^\circ$  e  $51^\circ$ . Nesta região são observados e resolvidos picos exclusivos de cada fase, sendo os picos referentes a fase  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) observados em  $47,31^\circ$ ,  $47,59^\circ$ ,  $50,06^\circ$  e  $50,26^\circ$  originados, respectivamente, pelas reflexões dos planos (211), (600), (511) e (312); enquanto os referentes a fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017) são observados em  $48,51^\circ$ ,  $48,62^\circ$  e  $49,21^\circ$  originados pelas reflexões dos planos (022), (131) e (221), respectivamente.

## 4. Resultados e Discussão

---

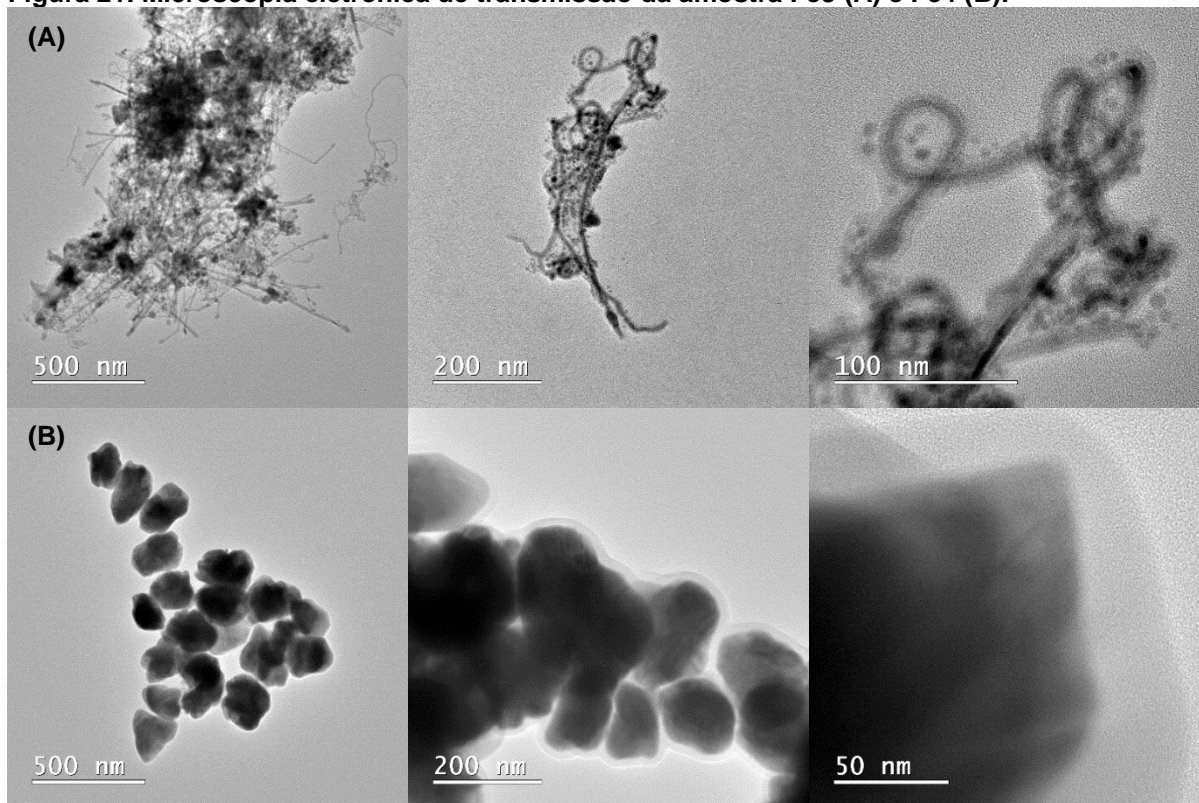
Muitos dos picos referentes a estas fases não estão resolvidos pela sua localização próxima e a capacidade de resolução do equipamento, o que contribuiu para a quantidade e as intensidades observadas diferirem das dos padrões. A maior intensidade do pico localizado em  $2\theta$  igual a  $44,73^\circ$  da amostra Fe3 em relação ao mesmo pico das amostras Fe2 e Fe4, pode indicar crescimento preferencial do plano referente a esta reflexão ou a formação preferencial de uma destas fases. A confirmação desta hipótese necessita de dados de refinamento estrutural, os quais não foram realizados. A adição de agentes redutores aumentou a capacidade redutora do sistema, reduzindo os íons  $Fe^{3+}$  ao estado  $Fe^0$ , originando assim partículas de Fe metálico que catalisam a quebra das moléculas orgânicas do sistema. Esta quebra produz átomos de carbono que se difundem para os interstícios da estrutura metálica, originando assim a fase carбето. As partículas de Fe formadas sem a presença de haletos no meio de reação são bastante reativas e se oxidam com facilidade<sup>101,102</sup>, o que pode explicar ainda a presença da fase FeO na amostra Fe2.

Apenas as amostras Fe3 e Fe4 foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão, apresentadas nas Figuras 21 e 22, junto do histograma de distribuição de tamanhos para a amostra Fe4. A análise via microscopia eletrônica de transmissão revela que em ambas as amostras as partículas encontram-se aglomeradas por seu caráter magnético. Na amostra Fe3 são observadas estruturas semelhantes a nanofios com comprimento superiores a 100 nm e nanopartículas esferoidais de diâmetros variados, mas inferiores a 50 nm. Na amostra Fe4 são observadas apenas partículas de formato esferoidal com diâmetro médio ( $D$ ) de 187 nm e desvio padrão ( $s$ ) 44 nm, obtido pelo ajuste de distribuição Lognormal no histograma através da contagem de aproximadamente 130 partículas (Figura 22). Este valor resulta numa polidispersividade de 23,5%, indicando que a síntese levou a uma larga distribuição de tamanho e o sistema não pode ser considerado monodisperso. Embora não tenha sido realizado um estudo sobre os nanofios observados na amostra Fe3, os resultados sugerem a formação de nanotubos de carbono. Amplamente difundido na literatura, a estrutura de nanotubos de carbonos pode ser formada através da reação catalítica de gases, metano ou acetileno, na presença de partículas de ferro metálico.<sup>103–105</sup> As partículas observadas em ambas as amostras são semelhantes ao sistema Core-Shell pois se encontram revestidas por uma camada composta por elemento de baixa massa atômica, posto que há pouco contraste entre elas e o suporte à base de carbono do grid. O processo de produção da fase carбето necessita de deposição de

## 4. Resultados e Discussão

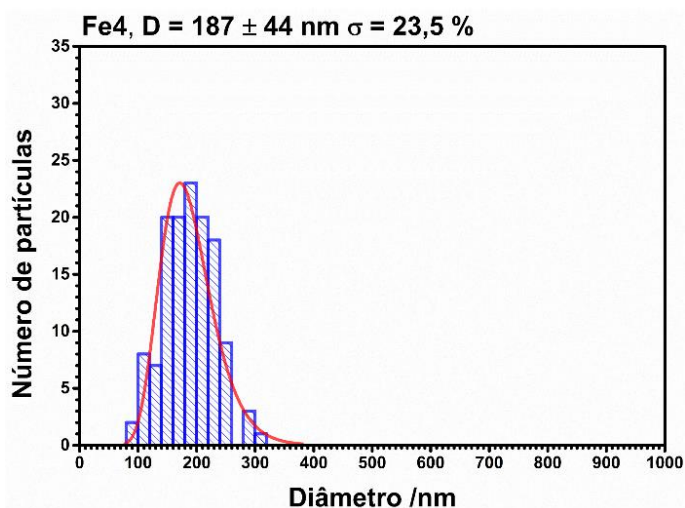
átomos de carbono na superfície metálica, que posteriormente se difundem para a estrutura. O revestimento observado é, provavelmente, resquício do processo de síntese formado por uma fase rica em átomos de carbono.

Figura 21. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra Fe3 (A) e Fe4 (B).



Fonte: Autoria própria.

Figura 22. Histograma de contagem de partículas da amostra Fe4, mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com diâmetro médio (D) de 187 nm e desvio-padrão (s) de 44 nm.



Fonte: Autoria própria.

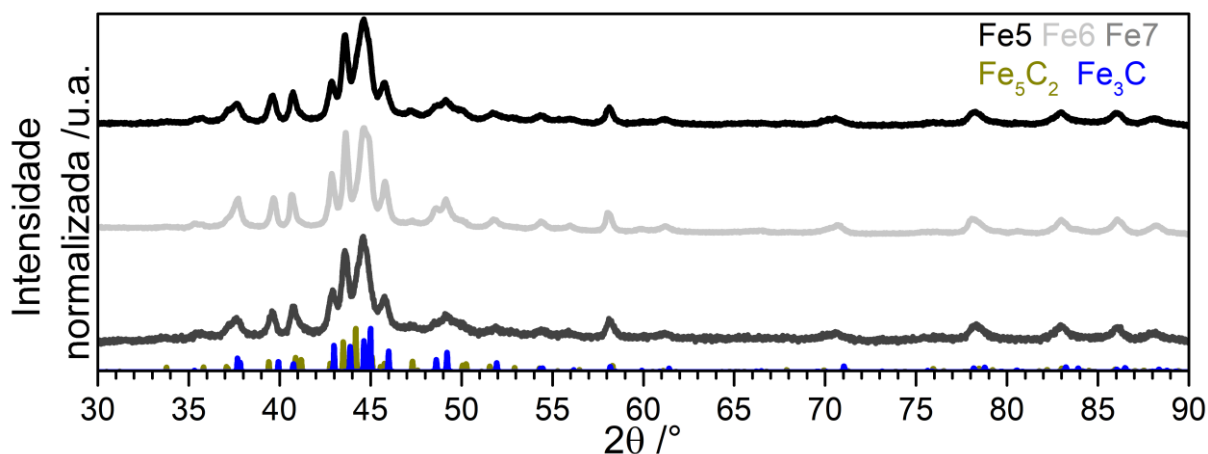
Para estudar os efeitos do tempo de síntese e de outras fontes de brometo sobre a formação da fase carbeto, tamanho e morfologia das partículas, três novas

## 4. Resultados e Discussão

sínteses foram propostas utilizando o agente redutor HDD uma vez que este apresentou melhor controle morfológico sobre as partículas. Nas duas primeiras amostras, Fe5 e Fe6, o surfactante CTAB foi substituído pelo sal  $\text{NH}_4\text{Br}$ , mantendo-se a quantidade de íons brometo em solução, ao passo que o tempo de reação foi de reduzido para 1,5 hora na primeira e aumentado para 12 horas na segunda. Na última síntese, Fe7, a fonte de brometo foi substituída pelo sal  $\text{Ni}(\text{Br})_2$ , dobrando a quantidade de íons brometo em solução e adicionando uma pequena quantidade do íon metálico  $\text{Ni}^{2+}$ , já o tempo de reação foi de 1,5 hora.

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Fe5, Fe6 e Fe7 juntamente dos padrões de difração referentes às fases  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017). Na amostra Fe5 são observados picos de difração em  $2\theta$  equivalentes a  $37,67^\circ$ ,  $39,64^\circ$ ,  $40,75^\circ$ ,  $42,87^\circ$ ,  $43,61^\circ$ ,  $44,63^\circ$ ,  $45,79^\circ$ ,  $47,25^\circ$ ,  $48,68^\circ$ ,  $49,14^\circ$ ,  $50,10^\circ$  e  $58,14^\circ$ . Para a amostra Fe6, são observados picos em  $2\theta$  equivalentes a  $37,70^\circ$ ,  $39,68^\circ$ ,  $40,66^\circ$ ,  $42,87^\circ$ ,  $43,65^\circ$ ,  $44,61^\circ$ ,  $45,80^\circ$ ,  $48,62^\circ$ ,  $49,16^\circ$ ,  $51,75^\circ$  e  $58,06^\circ$ . Por fim, para a amostra Fe7 os picos são observados em  $2\theta$  a equivalentes  $37,65^\circ$ ,  $39,56^\circ$ ,  $40,70^\circ$ ,  $42,90^\circ$ ,  $43,60^\circ$ ,  $44,60^\circ$ ,  $45,78^\circ$ ,  $48,61^\circ$ ,  $49,10^\circ$ ,  $51,89^\circ$  e  $58,10^\circ$ .

Figura 23. Difratograma de raios X das amostras Fe5, Fe6 e Fe7. Os padrões de difração das fases  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

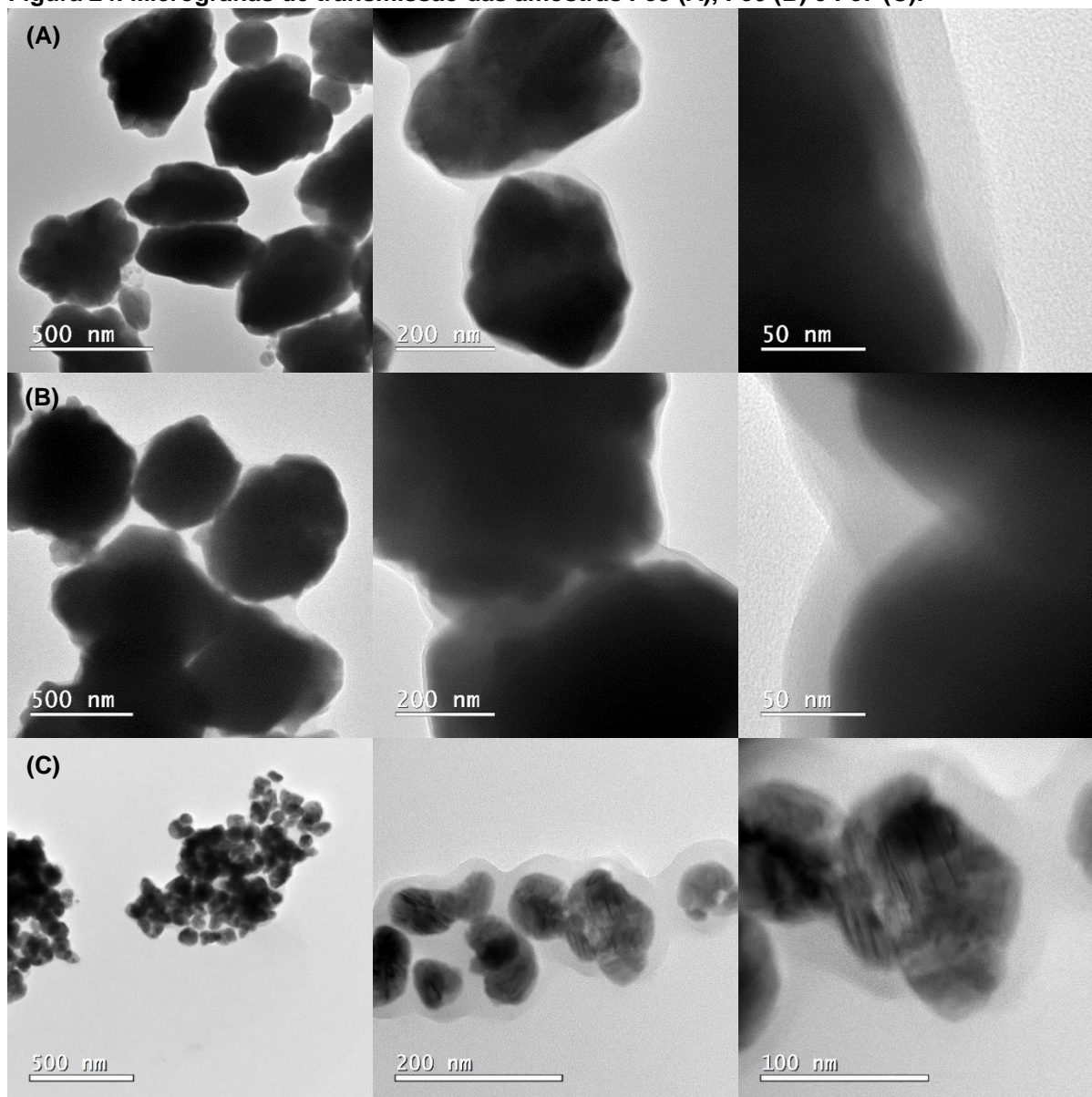
Como descrito anteriormente, a análise do difratograma na região de  $47^\circ$  a  $51^\circ$  indica a presença de ambas as fases carbeto  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017) nas três amostras, mas não se sabe a quantidade presente de cada fase uma vez que o refinamento dos dados não foi realizado. Outras informações possíveis de serem obtidas através dos difratogramas, como tamanho médio de cristalito, não foram extraídas considerando não haver resolução suficiente para resolver os picos

## 4. Resultados e Discussão

de cada fase, resultando assim em valores incorretos. A substituição da fonte de brometo e a mudança nos tempos de síntese não resultaram em fases carbeto diferentes das obtidas anteriormente.

As amostras Fe5, Fe6 e Fe7 foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão (Figura 24) a fim de se determinar a morfologia e a distribuição de tamanhos destas partículas (Figura 25).

Figura 24. Micrografias de transmissão das amostras Fe5 (A), Fe6 (B) e Fe7 (C).



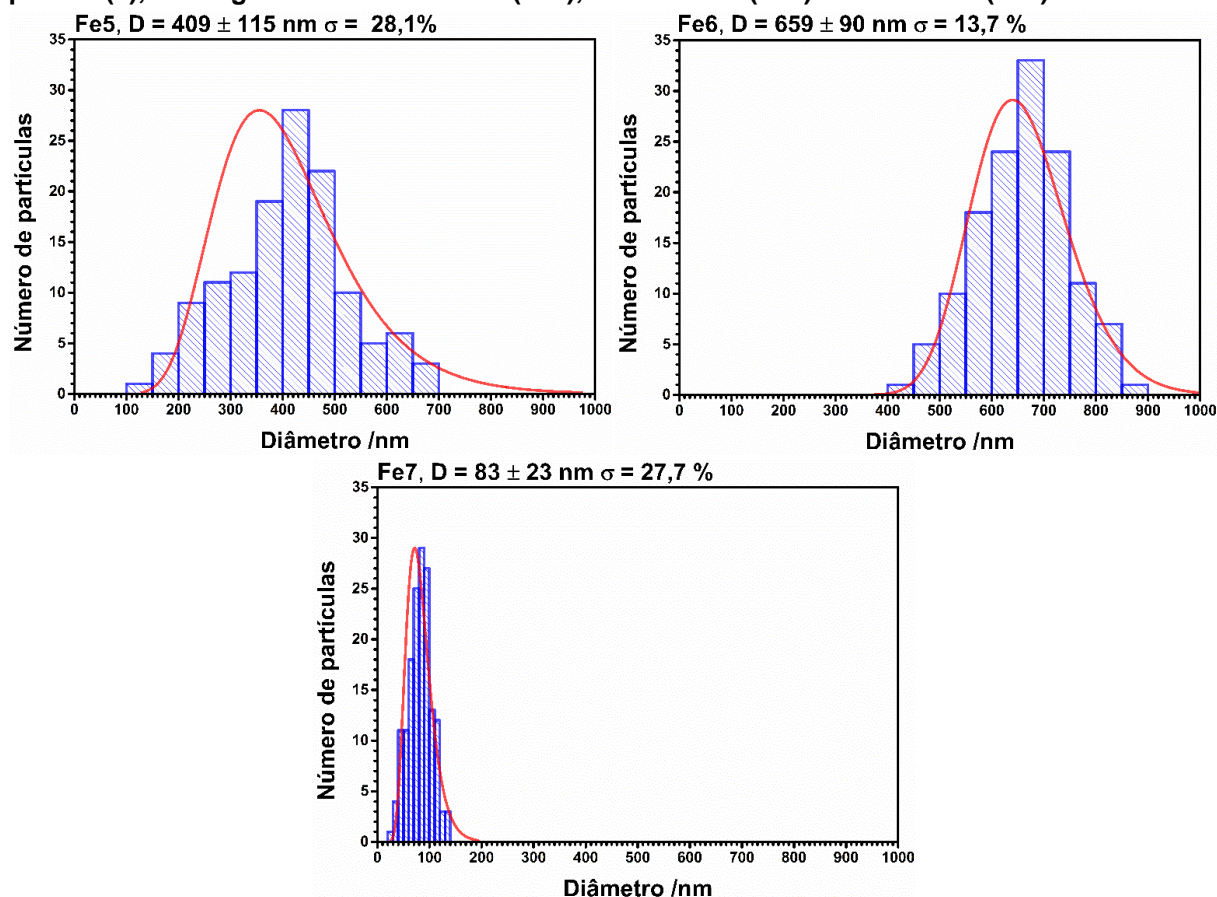
Fonte: Autoria própria.

Os três sistemas se assemelham muito ao observado na amostra Fe4, nas três amostras constam, novamente, partículas aglomeradas por seu caráter magnético, com formato esferoidal, revestidas por um material de baixo peso atômico e com diâmetro médio ( $D$ ) de 409 nm e desvio padrão ( $s$ ) 115 nm – para a amostra Fe5 –, diâmetro médio ( $D$ ) de 659 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 90 nm – para amostra Fe6 – e

## 4. Resultados e Discussão

diâmetro médio ( $D$ ) de 83 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 23 nm – para amostra Fe7 –, obtidos pelo ajuste de distribuição Lognormal através da contagem de aproximadamente 130 partículas. Estes valores resultam numa polidispersividade de 28,1% 13,7% e 27,7%, respectivamente, para as amostras Fe5, Fe6 e Fe7, indicando que todas as sínteses levaram a uma larga distribuição de tamanho e nenhum dos sistemas pode ser considerado monodisperso.

**Figura 25. Histogramas de contagem de partículas das amostras Fe5, Fe6 e Fe7 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio ( $D$ ) e desvio padrão ( $s$ ),  $D \pm s$  iguais a:  $409 \pm 115$  nm (Fe5),  $659 \pm 90$  nm (Fe6) e  $83 \pm 23$  nm (Fe7).**



Fonte: Autoria própria.

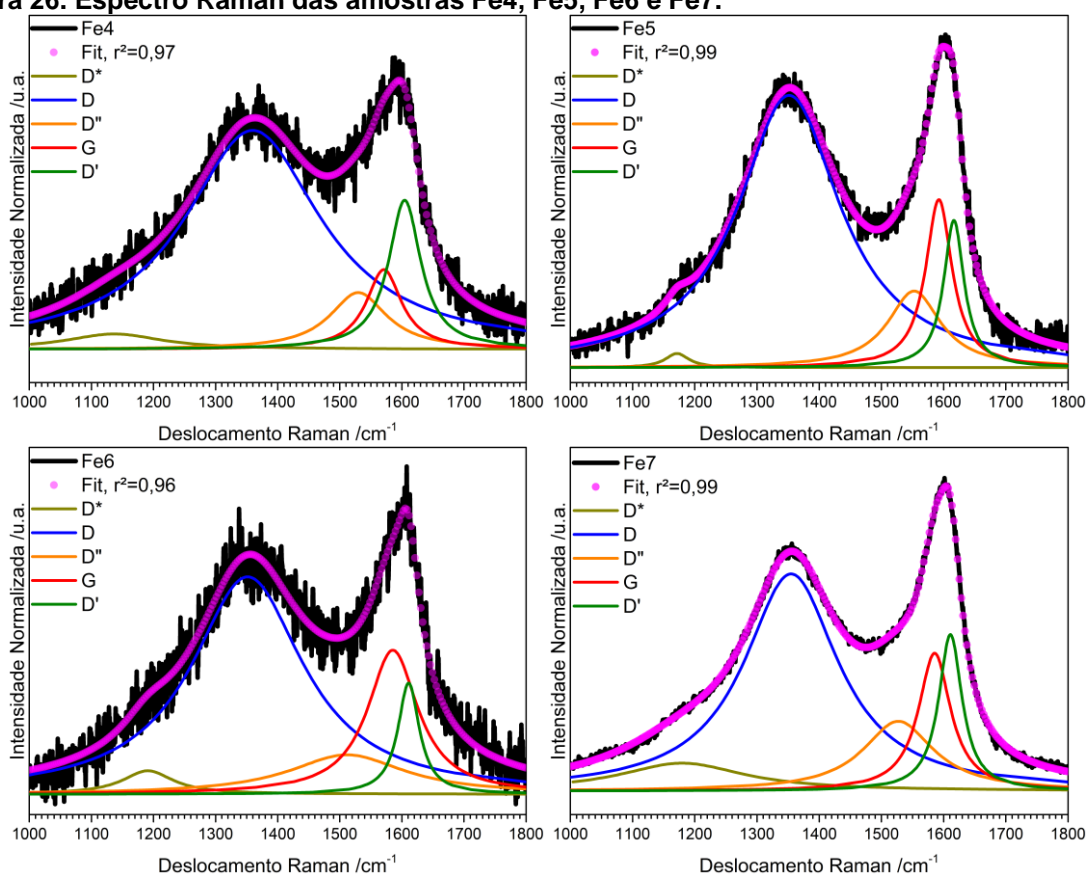
No caso das amostras Fe5 e Fe6, o maior tempo de reação acarretou na formação de partículas maiores mas, com menor grau de polidispersividade provavelmente por permitir que o processo conhecido como envelhecimento de Ostwald ocorra, onde partículas menores são redissolvidas no meio servindo como fonte para o crescimento de partículas maiores via redeposição na superfície; enquanto a substituição do agente de superfície CTAB pelo sal  $\text{NH}_4\text{Br}$  resultou em partículas com tamanho maior do que o observado na amostra Fe4 mesmo quando um menor tempo de reação é empregado, como no caso da amostra Fe5. Este efeito sobre o tamanho provavelmente é consequência da substituição do CTAB, já que é

## 4. Resultados e Discussão

um agente de superfície com cadeia carbônica de 16 átomos na qual dificulta a aproximação e aglomeração de partículas no sistema, afetando assim a etapa de crescimento destas. Diferentemente de todas os sistemas utilizados até o momento a amostra Fe7 possui o íon metálico  $Ni^{2+}$  no sistema, o qual possui menor potencial de redução que o íon  $Fe^{3+}$ , sendo reduzido primeiramente e iniciando o processo de nucleação e originando partículas de  $Ni^0$  que servirão como sementes para o crescimento das partículas de carbeto de ferro. Este tipo de nucleação, conhecida como nucleação heterogênea, sempre resulta em partículas com menor tamanho do que processos que não utilizam estes tipos de sementes.<sup>76</sup>

Em todos os sistemas nos quais a fase carbeto foi obtida é observado uma pequena camada de material de baixa massa atômica revestindo as NP, a qual provavelmente é um resquício de carbono do próprio processo de síntese. Visto que as fases  $Fe_3C$  e  $Fe_5C_2$  não apresentam modos vibracionais ativos no Raman<sup>16,48</sup>, esta técnica foi utilizada para analisar essa pequena camada de revestimento. Os espectros Raman das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7 são apresentados na Figura 26 enquanto os dados retirados dos espectros, obtidos com as funções de ajustes através do procedimento descrito no item 3.5 são listados na Tabela 10.

Figura 26. Espectro Raman das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7.



Fonte: Autoria própria.



## 4. Resultados e Discussão

Tabela 10. Posições ( $X_c$ ), intensidade (I), área (A), larguras a meia altura (W) das bandas D\*, D, D'', G e D', e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste (R) das bandas D e G das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7.

Fe4						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1137	5	3	190	=	=
D	1360	72	68	268	2,77	8,5
D''	1530	19	8	112	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1571	26	8	69	=	=
D'	1604	49	13	63	3,88	0,87
Fe5						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1171	4	1	47	=	=
D	1352	74	68	200	1,61	5,67
D''	1553	21	11	103	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1592	46	12	52	=	=
D'	1616	40	8	40	3,85	0,95
Fe6						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1191	6	3	100	=	=
D	1352	59	60	219	1,51	3,16
D''	1512	11	11	227	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1585	39	19	99	=	=
D'	1611	30	7	42	2,21	0,74
Fe7						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1180	9	8	244	=	=
D	1355	71	55	184	1,58	4,23
D''	1527	23	14	138	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1586	45	13	63	=	=
D'	1611	51	11	46	2,92	0,79

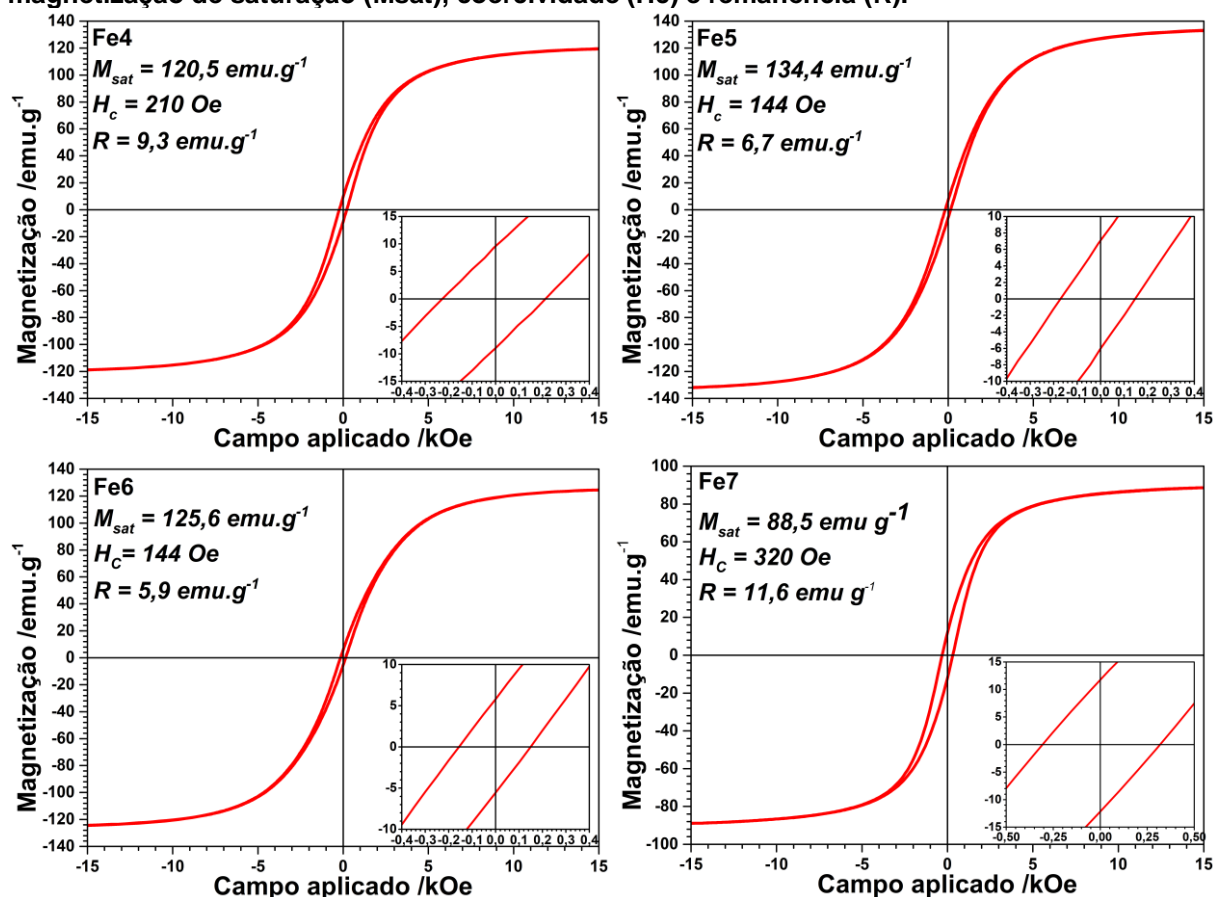
Em todas as amostras são observadas as bandas D\*, D, D'', G e D', com elevados valores razões I(D)/I(G), A(D)/A(G) e W(D)/W(G) – maiores até que no caso do GO -, o baixo valor da razão R(D)/R(G) em comparação com as outras razões mostra a importância do ajuste dos dados para uma melhor compreensão das características da fase carbono. A presença de todas estas bandas e os valores das razões indicam que, apesar de a camada de carbono formada possuir certas características gráficas (banda G), seu espectro apresenta diversas características induzida por defeitos de uma estrutura carbônica desordenada (banda D), com defeitos de borda (banda D\*), certo grau de amorfização (banda D'') e defeitos estruturais na fase gráfica (D'). As variações das condições experimentais afetam as características da camada de carbono, aparentemente, há diminuição dos defeitos estruturais na fase gráficas e aumento dos defeitos de borda e do grau de

## 4. Resultados e Discussão

amorfização quando maior tempo de síntese foi utilizado. Também ocorre a formação de uma camada com maior teor de características gráficas quando a fonte de brometo  $\text{NiBr}_2$  é utilizada ( $\text{NiBr}_2 > \text{NH}_4\text{Br} > \text{CTAB}$ ), provavelmente a longa cadeia carbônica presente no CTAB pode contribuir para essa maior desordem.

Por fim, o comportamento magnético das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7 foram determinados via análise de magnetometria de amostra vibrante, sendo apresentado na Figura 27. Na literatura é reportado que as fases carbeto de ferro apresentam diferentes propriedades magnéticas por conta de suas diversas estruturas cristalinas e quantidade de carbono, sendo relatadas valores na temperatura ambiente de magnetizações de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ) na faixa de 90-140  $\text{emu.g}^{-1}$  e coercividades ( $H_c$ ) na faixa de 190-650 Oe para NP de diferentes fases carbeto de Ferro.<sup>102,106,107</sup>

Figura 27. Curvas de magnetização das amostras Fe4, Fe5, Fe6 e Fe7 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos através desta análise mostram que as quatro amostras possuem comportamento de um material ferromagnético do tipo mole, sendo observado magnetização de remanência (R) na faixa de 5,9-11,6  $\text{emu.g}^{-1}$ , a presença de coercividade ( $H_c$ ) na faixa de 144-320 Oe e magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ) na faixa de 88,5-134,4  $\text{emu.g}^{-1}$ , o qual alcançou o máximo quando o campo aplicado era

## 4. Resultados e Discussão

---

de aproximadamente 10 kOe. As amostras Fe4, Fe5 e Fe6 possuem comportamento mais próximo entre si e ao reportado para NP de fase Fe<sub>3</sub>C ( $M_{\text{sat}} \sim 140 \text{ emu.g}^{-1}$  e  $H_c \sim 200 \text{ Oe}$ ), enquanto amostra Fe7 foi a de comportamento mais diferente entre as sintetizadas, apresentando menor magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ) e maior remanência (R) e coercividade ( $H_c$ ), provavelmente estas características ocorrem devido aos efeitos da nanoescala.<sup>108</sup>

Em linhas gerais, para as amostras de carbeto de ferro, é possível formular algumas conclusões parciais acerca dos sistemas estudados: (i) ambos os redutores TDD e HDD foram efetivos para promover a redução do metal e a formação de carbetos, sendo que o HDD apresenta resultados mais consistentes e reprodutíveis; (ii) a presença de íons brometo é essencial para a formação da fase carbeto metálica; (iii) a presença de pequena quantidade de íons Ni<sup>2+</sup> parece favorecer a fase carbeto e levar a menor tamanho de partículas, provavelmente devido à sua ação na etapa de nucleação das NP e o uso de CTAB mostrou efeito similar sobre o tamanho, mas devido ao seu efeito como agente de superfície e (iv) o aumento do tempo de síntese parece levar ao aumento do tamanho das NP, sem efeito sobre a formação da fase carbeto.

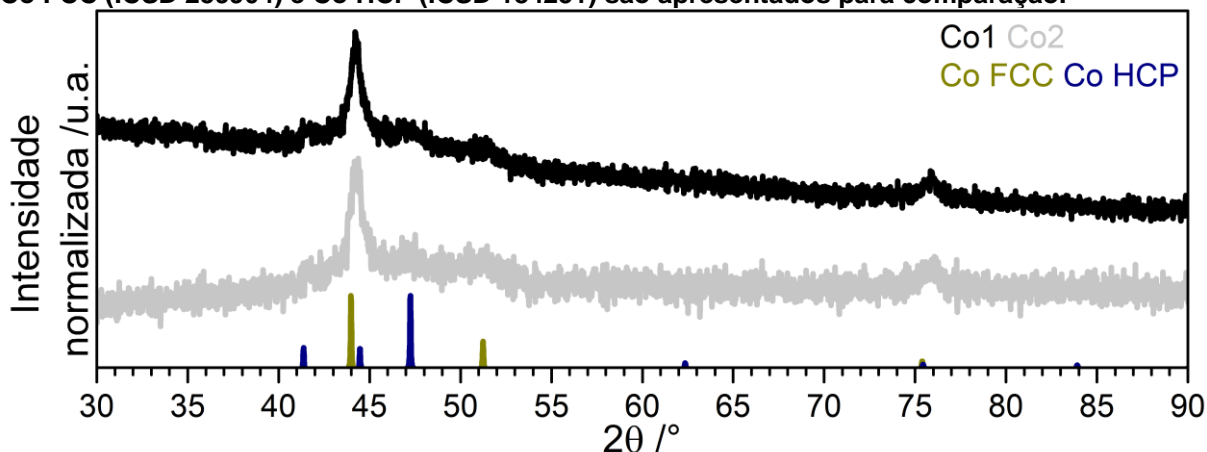
### 4.2.2. Carbeto de Cobalto

O sistema para síntese do carbeto de cobalto proposto por Li<sup>81</sup> é muito semelhante ao sistema de síntese do carbeto de ferro descrito por Yang<sup>16</sup>, havendo apenas a substituição do precursor metálico Fe(CO)<sub>5</sub> pelo Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Provavelmente, a formação do carbeto de cobalto deve ocorrer em etapas e condições semelhantes as observadas para o carbeto de ferro, sendo necessário primeiro a formação da metálica para catalisar a quebra das moléculas orgânicas e originar átomos de carbono livre que difundem para dentro da estrutura.

As duas primeiras sínteses propostas neste trabalho, amostras Co1 e Co2, foram realizadas em condições experimentais semelhantes às utilizadas nas amostras Fe2 e Fe3, respectivamente. Estas condições permitem analisar a capacidade redutora do sistema e a necessidade de utilização de íons brometos, condições essenciais para a formação da fase carbeto como descrito por Li e colaboradores.<sup>81</sup> Na Figura 28, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Co1 e Co2 juntamente aos padrões de difração referentes às fases Co FCC (ICSD 259904) e Co HCP (ICSD 184251).

## 4. Resultados e Discussão

Figura 28. Difratograma de raios X das amostras Co1 e Co2. Os padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904) e Co HCP (ICSD 184251) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Em ambas as amostras são observados picos com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $44,21^\circ$ ,  $51,40^\circ$  e  $75,85^\circ$  – para a amostra Co1 – e em  $44,18^\circ$ ,  $51,46^\circ$  e  $76,06^\circ$  – para a amostra Co2 –, sendo estes referentes às reflexões dos planos (111), (200) e (220) da fase metálica Co FCC. Além disso, em ambas as amostras também é possível observar reflexões de baixa intensidade localizadas em  $2\theta$  equivalente à  $41,31^\circ$  e  $47,40^\circ$  – para a amostra Co1 – e em  $41,55^\circ$  e  $47,51^\circ$  – para a amostra Co2 –, estas reflexões são referentes aos planos (110) e (101) da fase metálica Co HCP. A baixa intensidade das reflexões originadas pela fase HCP indicam que a fase preferencialmente obtida é a FCC.

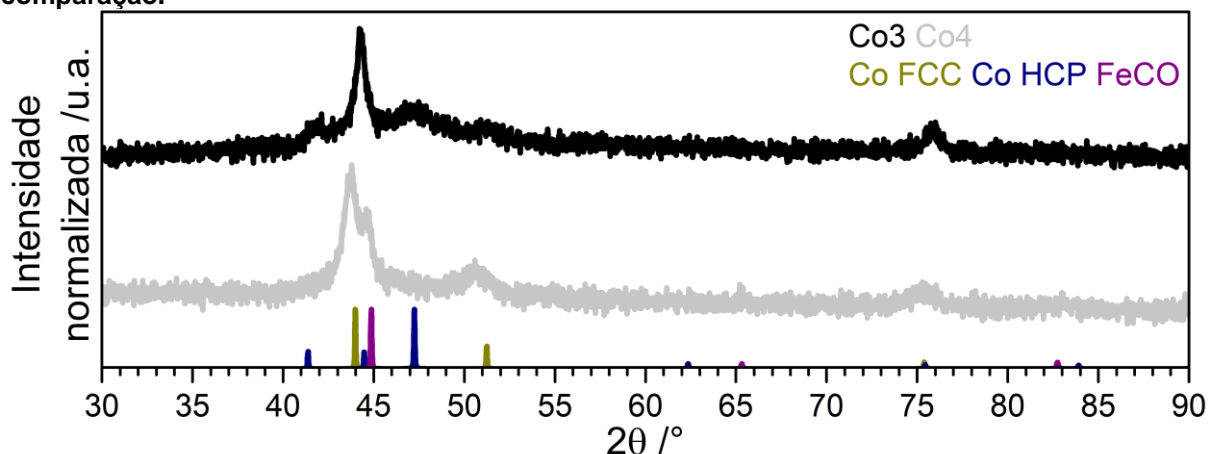
Apesar de conseguir formar as fases metálicas Co FCC e HCP, ao que tudo indica não houve a formação da fase carbeto conforme esperado, sinalizando que as fases metálicas do cobalto não são capazes de promover a quebra catalítica das moléculas orgânicas do sistema. Pensando nisto, uma nova abordagem foi utilizada para as sínteses Co3 e Co4 reproduzindo as sínteses Co1 e Co2 na presença de uma pequena quantidade de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (9 Co: 1 Fe), que deveria originar partículas de Fe capazes de catalisar a formação de átomos de carbono e induzir a fase carbeto de cobalto.

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Co3 e Co4 juntamente dos padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251) e FeCo (ICSD 56273). Em ambas as amostras são observados picos com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes a  $44,21^\circ$ ,  $51,17^\circ$  e  $75,85^\circ$  – para a amostra Co3 (sem CTAB) – e em  $43,79^\circ$ ,  $50,58^\circ$  e  $75,28^\circ$  – para a amostra Co4 –, sendo estes referentes às reflexões dos planos (111), (200) e (220) da fase metálica Co FCC. Também podem ser identificados na amostra Co3 picos com máximos

## 4. Resultados e Discussão

localizados em  $2\theta$  equivalentes  $41,31^\circ$  e  $47,40^\circ$  referentes aos planos (110) e (101) da fase Co HCP, enquanto na amostra Co4 é identificado um pico com máximo localizado em  $2\theta$  equivalente a  $44,59^\circ$  referente ao plano (110) da fase FeCo.

Figura 29. Difratograma de raios X das amostras Co3 e Co4. Os padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251) e FeCo (ICSD 56273) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

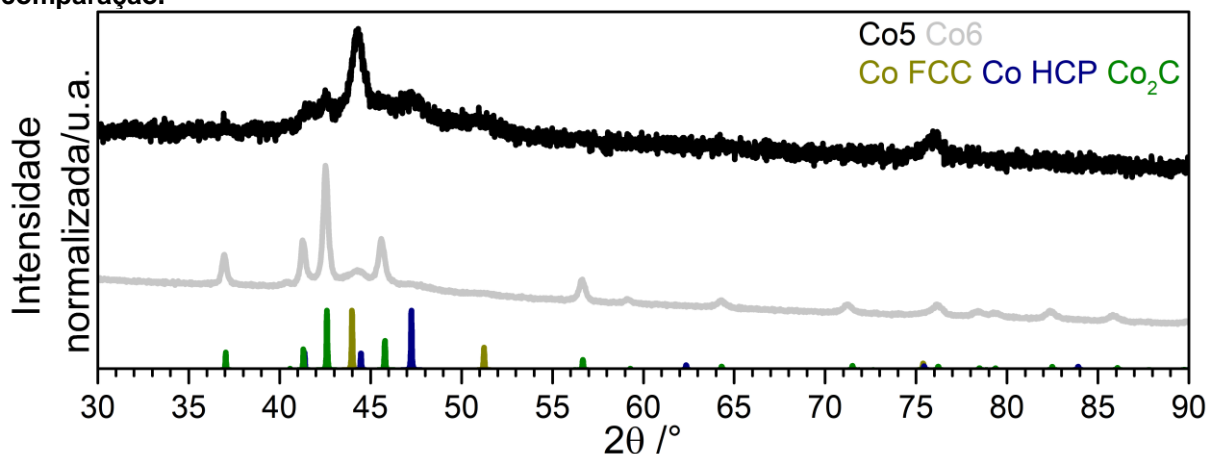
As pequenas diferenças nas posições dos picos da amostra Co3 em relação aos padrões mostram que os parâmetros de rede desta amostra diferem das fases cobalto metálico puro, indicando que, provavelmente, houve a incorporação de átomos de ferro a toda estrutura metálica do cobalto, melhor descrita como  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ . Diferentemente desta, na amostra Co4 houve a formação de uma fase bimetálica de composição FeCo, provavelmente pela presença dos íons brometos (CTAB) no meio de reação, que diminuem a velocidade de redução e nucleação e permite a formação de partículas de modo mais devagar e controlado. Apesar de nenhuma destas tentativas terem originado a fase carbeto, estes resultados indicam a possibilidade de se alterar a metodologia empregada para produção de NP bimetálicas.

De acordo com Nagakura, a formação da fase carbeto de cobalto  $\text{Co}_2\text{C}$  ocorre preferencialmente através da difusão de átomos de carbono para os sítios octaédricos da fase Co HCP. A formação desta fase carbeto também pode ocorrer via fase Co FCC, mas requer um rearranjo estrutural, necessitando de uma maior quantidade de energia.<sup>21</sup> Assim, uma nova abordagem semelhante à apresentada na amostra Fe7 foi utilizada nas sínteses Co5 e Co6, onde se reproduziu as sínteses Co1 e Co2 na presença de uma pequena quantidade de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (9 Co: 1 Ni). Este precursor deve originar, primeiramente, partículas de Ni que assumem a configuração HCP quando em temperaturas superiores a  $250^\circ\text{C}$ , servindo assim como sementes para o crescimento preferencial da fase Co HCP.<sup>24,76,82</sup>

## 4. Resultados e Discussão

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Co5 e Co6 juntamente dos padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251) e Co<sub>2</sub>C (ICSD 16895).

Figura 30. Difratograma de raios X das amostras Co5 e Co6. Os padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251) e Co<sub>2</sub>C (ICSD 16895) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Para a amostra Co5 (sem CTAB) são observados e identificados os principais picos de difração com seus máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $44,32^\circ$ ,  $51,38^\circ$  e  $75,93^\circ$ , referentes às reflexões dos planos (111), (200) e (220) da fase metálica Co FCC; além de reflexões em  $41,64^\circ$ ,  $44,32^\circ$  e  $47,25^\circ$ , referentes aos planos (100), (002) e (101) da fase metálica Co HCP. Picos de baixa intensidade são também observados em  $41,64^\circ$ ,  $42,50^\circ$ ,  $45,52^\circ$  referentes às reflexões dos planos (002), (111) e (021) da fase Co<sub>2</sub>C. São observados e identificados os principais picos de difração da amostra Co6 com seus máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes a  $36,95^\circ$ ,  $41,27^\circ$ ,  $42,52^\circ$ ,  $45,59^\circ$ ,  $56,66^\circ$ ,  $59,07^\circ$ ,  $64,29^\circ$ ,  $71,19^\circ$ ,  $76,12^\circ$ ,  $78,41^\circ$ ,  $79,25^\circ$ ,  $82,36^\circ$  e  $85,82^\circ$  referentes às reflexões dos planos (110), (002), (111), (021), (112), (022), (200), (130), (113), (023), (202), (221) e (132) da fase Co<sub>2</sub>C; também, um pequeno pico em  $44,26^\circ$  referente à reflexão do plano (111) da fase metálica Co FCC. A adição de pequena quantidade de Ni(acac)<sub>2</sub> ao sistema conseguiu promover, quase que exclusivamente, a formação da fase Co<sub>2</sub>C quando na presença de íons brometo – provavelmente por servir como um indutor da fase HCP a qual requer menor energia do que a fase FCC para formar a fase carbeto. Os dados obtidos até o presente momento indicam que o sistema proposto não consegue promover o processo de carburação através da fase FCC.

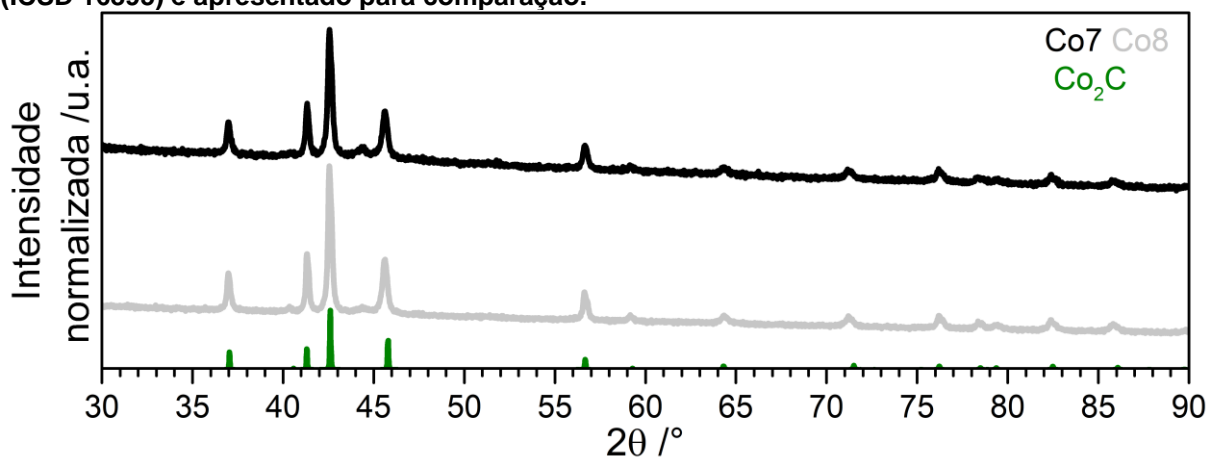
O cobalto metálico em tamanho bulk é um material que existe em duas principais estruturas cristalinas, a HCP e a FCC, que diferem na sequência de

## 4. Resultados e Discussão

empilhamento atômico do plano (111) e podem coexistir em temperatura ambiente devido a uma pequena diferença de energia entre as fases. Apesar disto, a fase HCP é termodinamicamente mais estável que a fase FCC a temperatura ambiente, sendo que a temperatura de transição entre estas fases ocorre a partir de 420°C, pois depende do tamanho das partículas.<sup>109,110</sup> Em tamanho nanométrico, existem evidências que indicam que a transformação da fase HCP para FCC ocorre a menores temperaturas devido a uma menor energia de superfície da fase FCC.<sup>111</sup> Os resultados obtidos com as amostras Co1 e Co2 nos indicam que, para este sistema de NP, a temperatura de transição HCP→FCC é inferior a 340°C e que nesta temperatura a fase termodinamicamente mais estável é a FCC, já que foi a fase preferencialmente obtida. Para tentar obter a fase Co<sub>2</sub>C sem resquícios da fase metálica Co FCC, duas novas sínteses foram propostas e realizadas com a taxa de aquecimento de 25°Cmin<sup>-1</sup>. Esta maior taxa de aquecimento induz a uma rápida etapa de nucleação que origina partículas com defeitos estruturais, nas quais os átomos do núcleo não conseguem se acomodar rapidamente nas posições de maior estabilidade (FCC) favorecendo assim fases de menor simetria, neste caso a fase HCP.

A primeira destas, amostra Co7, foi sintetizada de modo semelhante à amostra Co6, alterando apenas a taxa de aquecimento. Já na amostra Co8, o tempo de síntese foi reduzido para 1,5 hora, o precursor metálico e indutor de fase HCP Ni(acac)<sub>2</sub> foi removido e alterou-se a fonte de brometo do surfactante CTAB para o sal Ni(Br)<sub>2</sub>, que também adicionará íon Ni<sup>2+</sup> ao meio de reação. Na Figura 31 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Co7 e Co8 juntamente do padrão de difração referente a fase Co<sub>2</sub>C (ICSD 16895).

Figura 31. Difratograma de raios X das amostras Co7 e Co8. O padrão de difração da fase Co<sub>2</sub>C (ICSD 16895) é apresentado para comparação.



Fonte: Autoria própria.

## 4. Resultados e Discussão

---

Em ambas as amostras são observados picos com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes a  $36,96^\circ$ ,  $41,32^\circ$ ,  $42,57^\circ$ ,  $45,62^\circ$ ,  $56,66^\circ$ ,  $59,23^\circ$ ,  $64,30^\circ$ ,  $71,15^\circ$ ,  $76,19^\circ$ ,  $78,34^\circ$ ,  $79,34^\circ$ ,  $82,41^\circ$  e  $85,74^\circ$  – para a amostra Co7 – e em  $36,98^\circ$ ,  $41,32^\circ$ ,  $42,54^\circ$ ,  $45,62^\circ$ ,  $56,64^\circ$ ,  $59,16^\circ$ ,  $64,34^\circ$ ,  $71,19^\circ$ ,  $76,18^\circ$ ,  $78,36^\circ$ ,  $79,25^\circ$ ,  $82,41^\circ$  e  $85,66^\circ$  – para a amostra Co8 –, sendo estes respectivamente referentes às reflexões dos planos (110), (002), (111), (021), (112), (022), (200), (130), (113), (023), (202), (221) e (132) da fase Co<sub>2</sub>C. Há ainda dois picos de intensidade muito baixa localizados em  $44,33^\circ$  e  $44,37^\circ$  referentes à reflexão do plano (111) da fase metálica Co FCC. A substituição da fonte de brometo e a mudança no tempo de síntese não resultaram em fases carbeto diferentes das obtidas anteriormente. Apesar disto, o aumento da taxa de aquecimento aparentemente diminuiu a intensidade relativa da reflexão do plano (111) da fase metálica Co FCC indicando que houve redução na quantidade formada desta fase. O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) das amostras Co6, Co7 e Co8 foram calculados utilizando a reflexão do plano (111) da fase Co<sub>2</sub>C. Obteve-se os valores de ( $L_{111}$ ) equivalente a 27,3 nm para a amostra Co6, 30,9 nm para Co7 e 34,3 nm para Co8.

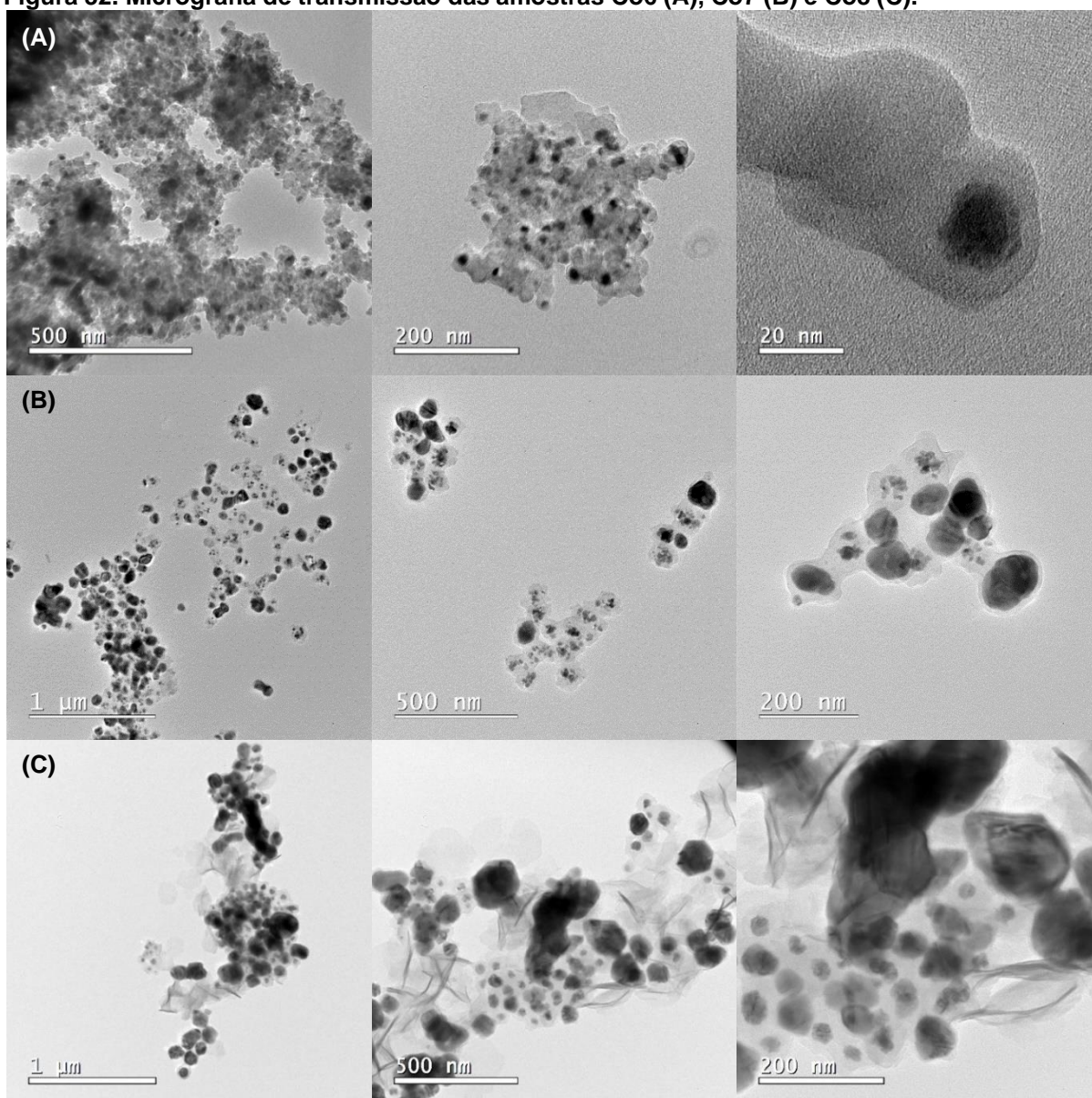
Estas amostras também foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão (Figura 32) para determinar a morfologia e distribuição de tamanhos destas partículas (Figura 33).

As partículas observadas nas três amostras apresentam morfologia semelhante àquelas observadas no caso do carbeto de ferro, possuindo formato esferoidal e similares a um sistema Core-Shell, pois se encontram revestidas por uma camada composta por elementos de baixa massa atômica. Ao que se pôde observar, a extensão deste revestimento é menor nos sistemas em que a síntese foi realizada com maior taxa de aquecimento. Em relação ao tamanho das partículas, a amostra Co7 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 39 nm e desvio padrão ( $s$ ) de 31 nm, enquanto a amostra Co8 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 66 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 38 nm; ambos obtidos pelo ajuste de distribuição Lognormal através da contagem de aproximadamente 130 partículas, sendo ainda observado partículas maiores e menores do que esta faixa de tamanho – principalmente no caso da amostra Co8 que não utilizou o agente de superfície CTAB.



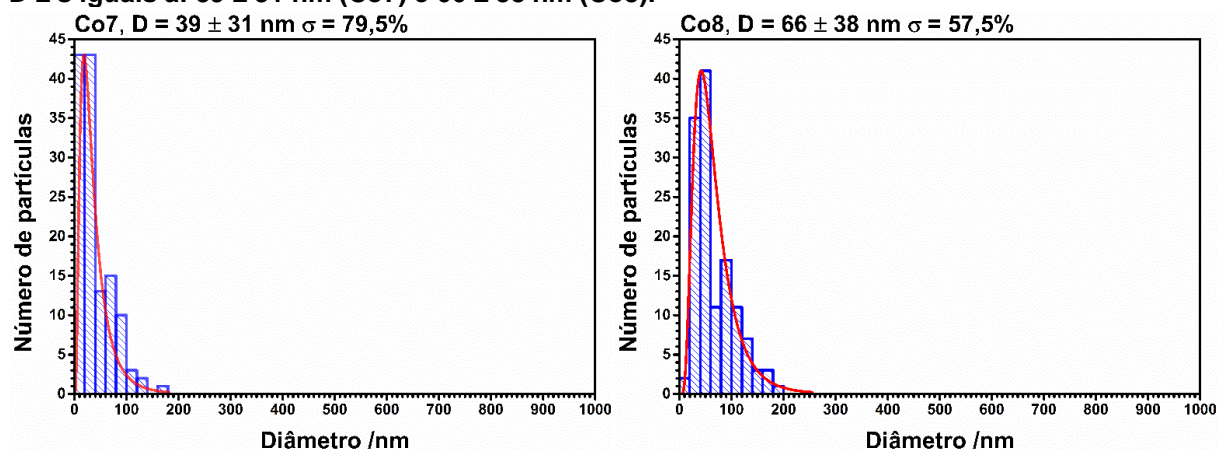
## 4. Resultados e Discussão

Figura 32. Micrografia de transmissão das amostras Co6 (A), Co7 (B) e Co8 (C).



Fonte: Autoria própria.

Figura 33. Histogramas de contagem de partículas das amostras Co7 e Co8 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio (D) e desvio padrão (s),  $D \pm s$  iguais a:  $39 \pm 31$  nm (Co7) e  $66 \pm 38$  nm (Co8).



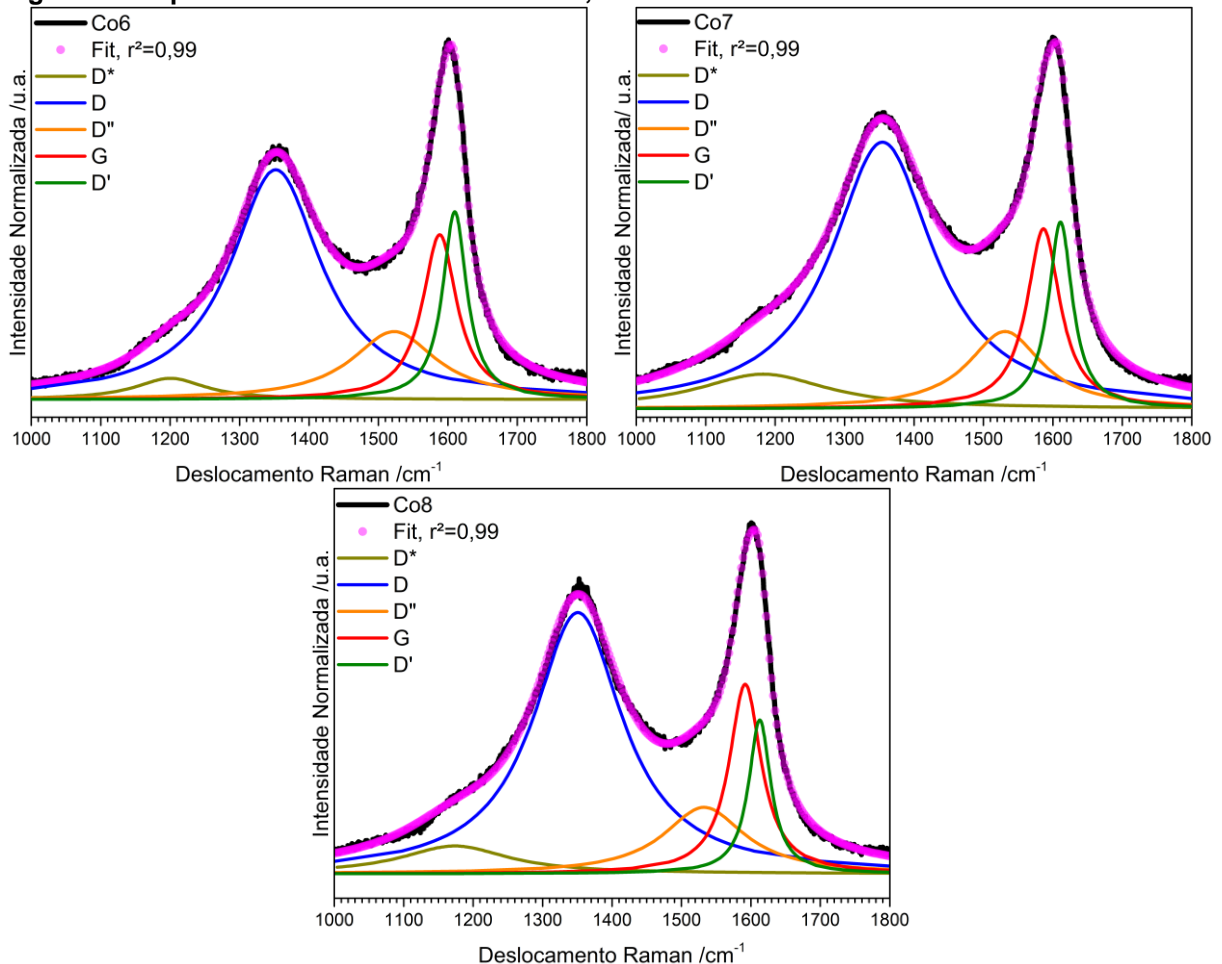
Fonte: Autoria própria.

## 4. Resultados e Discussão

O tratamento estatístico não foi realizado para a mostra Co6 devido à dificuldade em determinar visualmente a extensão das partículas por conta da extensa camada de recobrimento. Estes valores resultam numa polidispersividade de 79,5%, para a amostra Co7, e de 57,5% para amostra Co8, indicando que estas sínteses levaram a uma larga distribuição de tamanho de partículas – maiores até que nos casos do carvão de Ferro – e nenhum dos sistemas pode ser considerado monodisperso.

Assim como no caso das NP de carvão de Ferro, também é observado uma pequena camada de material de baixa massa atômica revestindo as NP. Dado que a fase  $\text{Co}_2\text{C}$  não apresenta vibrações ativas no Raman,<sup>112,113</sup> esta técnica foi novamente empregada para a análise desta camada. Os espectros Raman das amostras Co6, Co7 e Co8 são apresentados na Figura 34, enquanto os dados retirados dos espectros são listados na Tabela 11.

Figura 34. Espectro Raman das amostras Co6, Co7 e Co8.



Fonte: Autoria própria.

## 4. Resultados e Discussão

Tabela 11. Posições ( $X_c$ ), intensidade (I), área (A), larguras a meia altura (W) das bandas D\*, D, D'', G e D', e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste (R) das bandas D e G das amostras Co6, Co7 e Co8.

Co6						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1200	6	4	123	=	=
D	1352	62	53	159	1,41	3,31
D''	1522	18	15	148	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1588	44	16	60	=	=
D'	1610	50	13	42	2,65	0,63
Co7						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1183	9	8	228	=	=
D	1355	72	56	179	1,50	4,31
D''	1531	21	12	129	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1586	48	13	58	=	=
D'	1611	50	10	42	3,09	0,72
Co8						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1174	8	6	188	=	=
D	1351	77	56	157	1,40	3,50
D''	1533	19	13	142	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1592	55	16	56	=	=
D'	1613	45	9	39	2,80	0,84

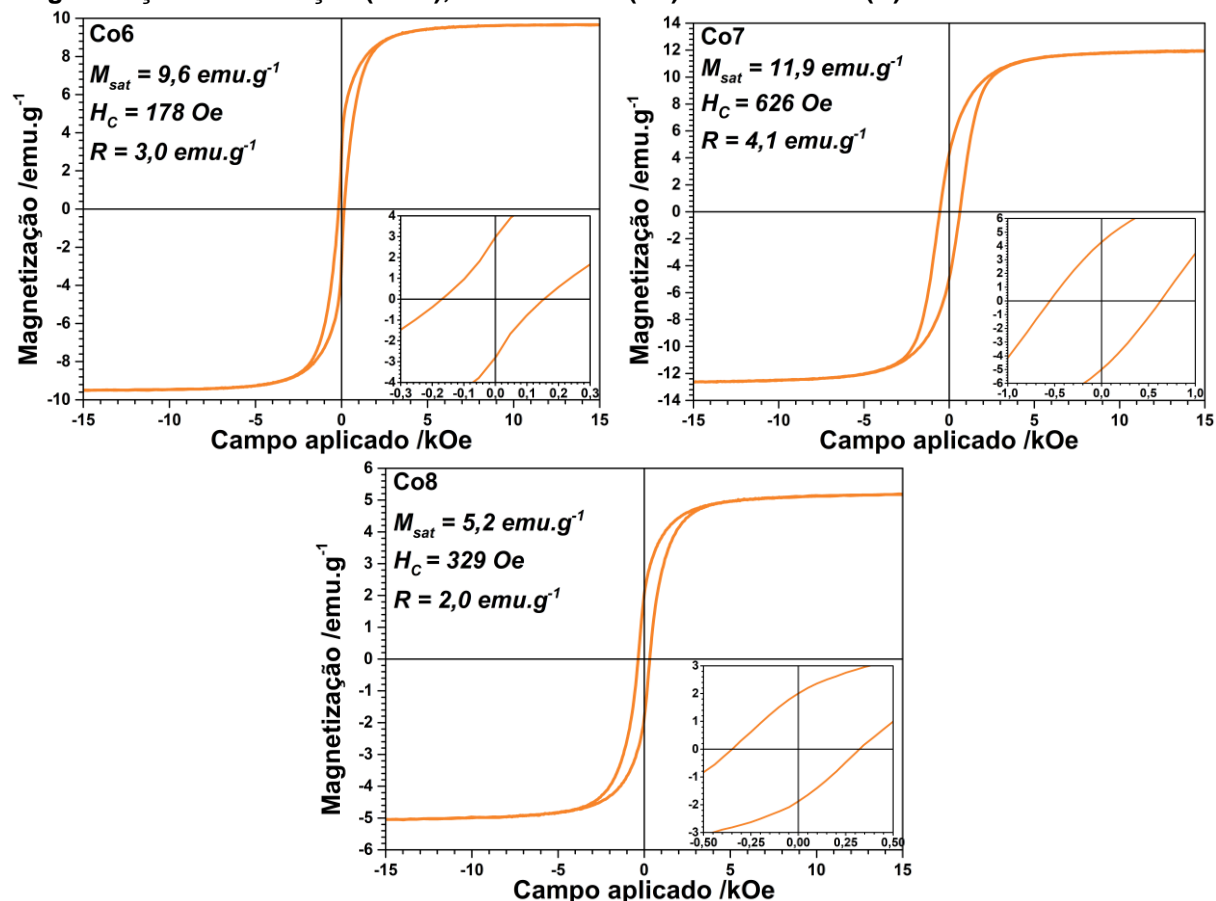
Novamente são identificadas as bandas D\*, D, D'', G e D' em todas as amostras, e valores de razões I(D)/I(G), A(D)/A(G) e W(D)/W(G) maiores que os calculados para o GO e próximos aos obtidos nas amostras de carbeto de ferro. Estes dados indicam a formação de uma camada de carbono com certas características gráficas, mas com elevada quantidade de desordem, defeitos estruturais, defeitos de borda e grau de amorfização. As variações das condições experimentais indicam que há maior desordem e defeitos de borda quando maiores taxas de aquecimento são empregadas. Assim como no caso do carbeto de ferro, há formação de uma camada de maior característica gráfica quando a fonte de brometo NiBr<sub>2</sub> é utilizada (NiBr<sub>2</sub>>CTAB).

Por fim, o comportamento magnético das amostras Co6, Co7 e Co8 foram determinados via magnetometria de amostra vibrante (Figura 35). Na literatura é reportado que as duas fases carbeto de Cobalto, Co<sub>2</sub>C e Co<sub>3</sub>C, apresentam diferentes propriedades magnéticas por conta de diferenças em suas estruturas cristalinas, quantidade de carbono e métodos de síntese. Poucos trabalhos nos quais a fase Co<sub>2</sub>C é obtida pura são encontrados, sendo relatados valores na temperatura ambiente de

## 4. Resultados e Discussão

magnetizações de saturação ( $M_{sat}$ ) na faixa de 10,9-27,1  $emu.g^{-1}$  e coercividades ( $H_c$ ) na faixa de 187-1300 Oe.<sup>114-116</sup>

Figura 35. Curvas de magnetização das amostras Co6, Co7 e Co8 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos através desta análise mostram que as três amostras sintetizadas possuem comportamento de um material ferromagnético do tipo mole, observando-se magnetização de remanência (R) na faixa de 2,0-4,1  $emu.g^{-1}$ , a presença de coercividade ( $H_c$ ) na faixa de 178-626 Oe e magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) na faixa de 5,2-11,9  $emu.g^{-1}$ , que alcançou o máximo quando o campo aplicado era de aproximadamente 4 kOe. No caso das amostras Co6 e Co7, quando maiores taxas de aquecimento são utilizadas, maiores partículas são obtidas com uma menor quantidade de carbono as revestindo, resultando em maiores magnetizações de saturação ( $M_{sat}$ ), magnetização de remanência (R) e coercividade ( $H_c$ ). Vale ressaltar que todas estas amostras são formadas por partículas na escala nanométrica, o que influencia no comportamento magnético final das partículas. O efeito da nanoescala pode explicar os baixos valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) obtidos, efeito também observado nas amostras de carbeto de Ferro.

## 4. Resultados e Discussão

---

Em linhas gerais, para as amostras de carbeto de cobalto, é possível formular algumas conclusões parciais acerca dos sistemas estudados: (i) o redutor HDD foi efetivo para promover a redução dos íons ao estado metálico; (ii) a fase metálica Co FCC não é capaz de promover a formação da fase carbeto mesmo na presença de íons brometo; (iii) os íons  $\text{Fe}^{3+}$  não são capazes de induzir a fase carbeto, sendo incorporados a estrutura metálica ou originando partículas bimetálicas quando íons brometo são utilizados; (iv) os íons  $\text{Ni}^{2+}$  são capazes de induzir parcialmente a fase carbeto com pequenos resquícios da fase metálica quando íons brometo são utilizados; e (v) o aumento da taxa de aquecimento favorece a formação da fase carbeto e diminui a quantidade de material revestindo as NP.

### 4.2.3. Carbeto de Níquel

A partir dos resultados obtidos com os sistemas dos carbetos de ferro e cobalto, foram propostos três sistemas de síntese para o carbeto de níquel. As duas primeiras sínteses propostas, amostras Ni1 e Ni2, foram realizadas em condições experimentais semelhantes às utilizadas nas amostras Fe2 e Fe3, respectivamente, substituindo o precursor metálico  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  pelo  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . No caso da amostra Ni3, o agente de superfície e fonte de íons brometo CTAB foi substituído pelo sal  $\text{Ni}(\text{Br})_2$  e o tempo de reação foi reduzido para 1,5 hora.

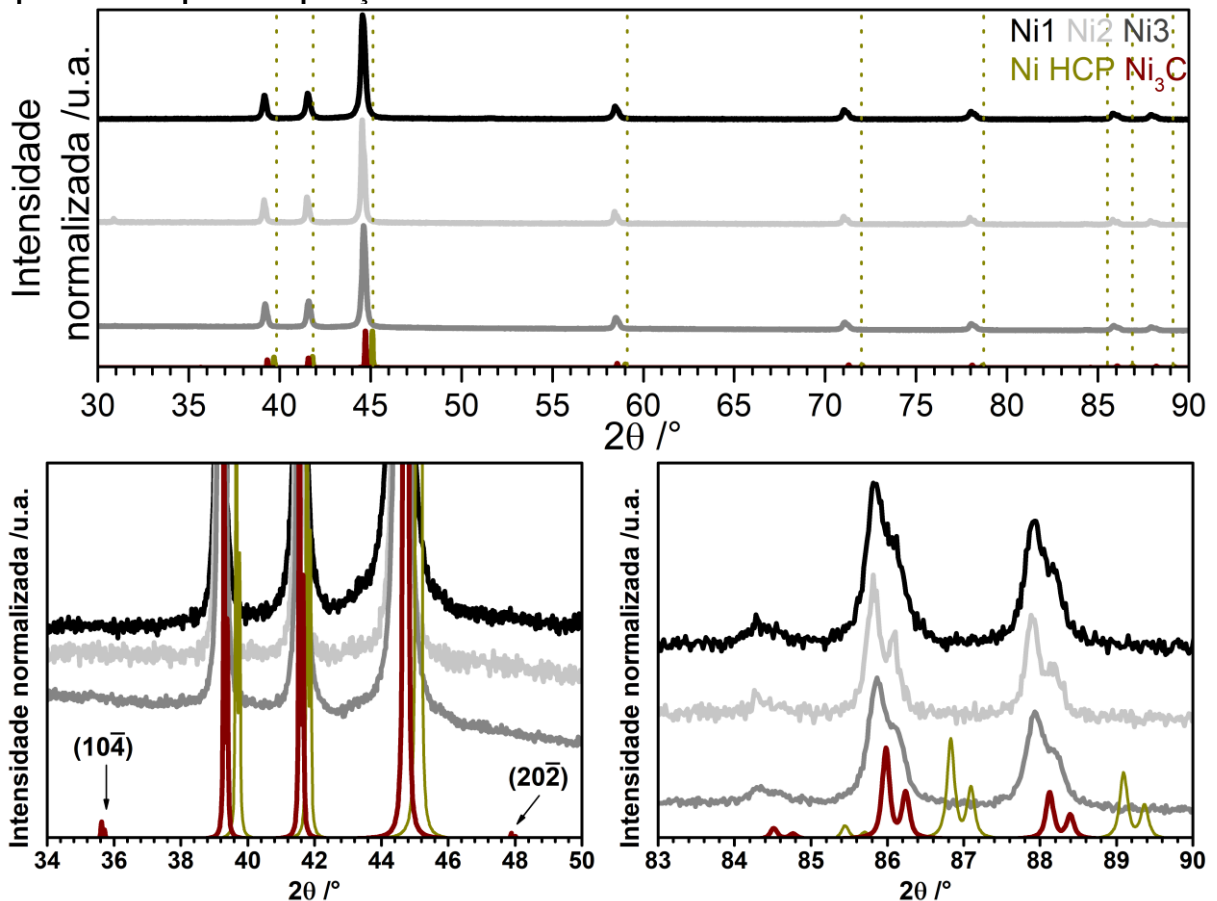
As estruturas cristalinas e padrões de difração das fases metálica Ni HCP e  $\text{Ni}_3\text{C}$  são muito similares, provocando desentendimentos e confusão na literatura quanto à formação e características físicas e químicas de uma ou outra fase. A fase carbeto possui estrutura romboédrica e forma uma superestrutura ordenada de átomos de carbono ocupando os interstícios da fase Ni HCP, mas sua estrutura pode ser aproximada para uma sub-rede hexagonal com parâmetros de rede muito próximos aos reportados para a fase HCP. Devido à ocupação dos interstícios por átomos de carbono, há uma distorção da célula cristalina que se reflete diretamente no deslocamento das reflexões dos planos para valores menores de  $2\theta$ , uma vez que a distância entre os planos é ligeiramente maior pela presença do átomo intersticial. O maior deslocamento dos picos para posições de menor angulação está relacionado com uma maior ocupação dos interstícios pelos átomos de carbono. Outra forma de se identificar a fase carbeto é pela presença de reflexões dos planos  $(10\bar{4})$  e  $(20\bar{2})$  originados da superrede romboédrica, mas que nem sempre podem ser obtidos

## 4. Resultados e Discussão

devido à baixa intensidade destas reflexões, aproximadamente 0,78% e 0,34% da reflexão de maior intensidade.<sup>24,117,118</sup>

Na Figura 36 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Ni1, Ni2 e Ni3 juntamente dos padrões de difração referentes às fases metálicas Ni HCP (ICSD 76668) e Ni<sub>3</sub>C (ICSD 192545), ampliações do difratograma em regiões estratégicas que permitem diferenciar estas fases também são apresentados.

**Figura 36.** Difratograma de raios X e ampliação das amostras Ni1, Ni2 e Ni3, evidenciando as reflexões referentes a superrede romboédrica e a diferença de posições dos padrões em região de alto ângulo. Os padrões de difração das fases Ni HCP (ICSD 76668) e Ni<sub>3</sub>C (ICSD 192545) são apresentados para comparação.



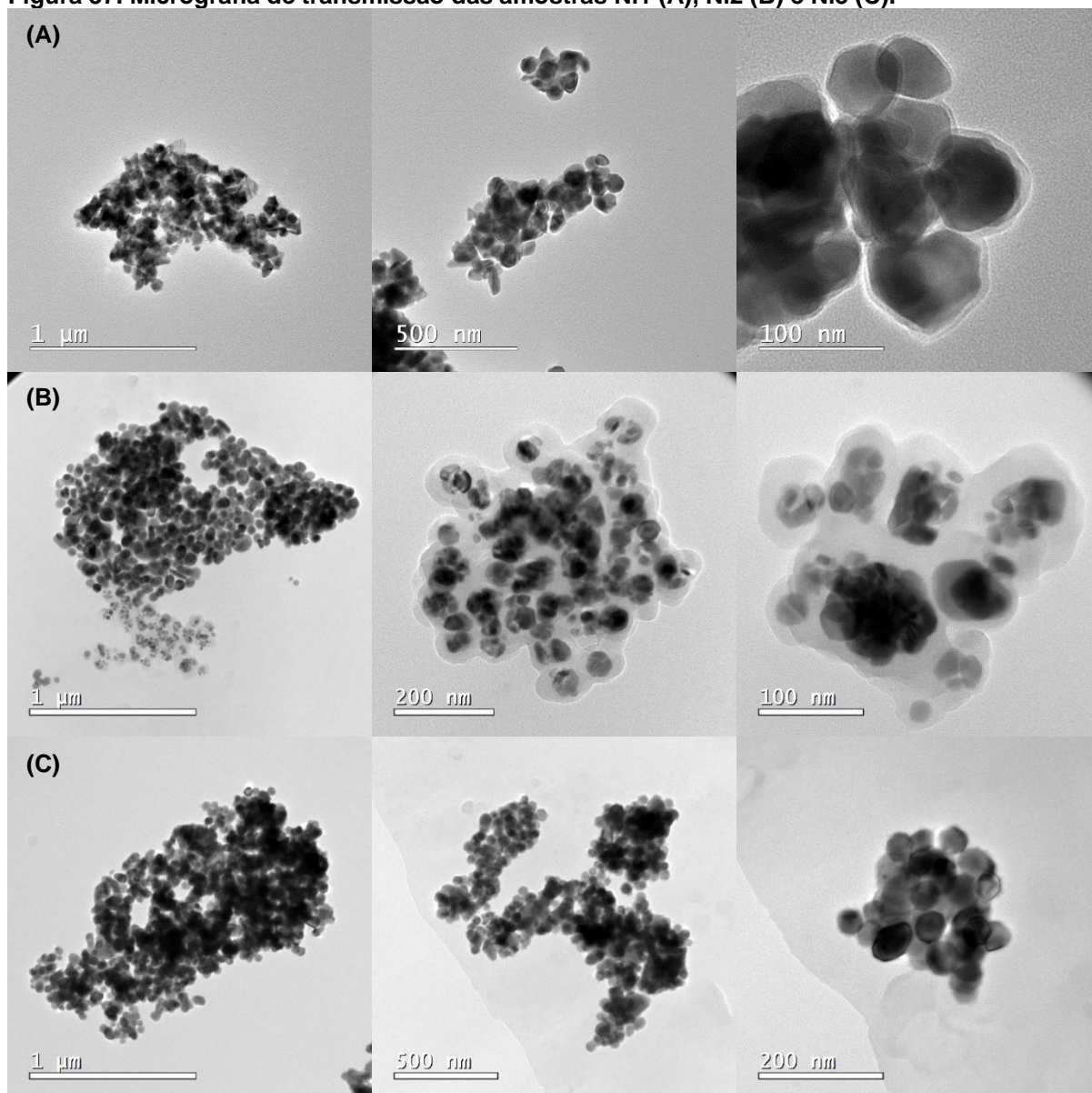
Fonte: Autoria própria.

As linhas tracejadas marcam a posição dos picos referentes à fase metálica Ni HCP (ICSD 76668) e evidenciam o pequeno deslocamento dos picos das três amostras em relação ao padrão para posições de menores ângulos. São observados e identificados os principais picos de difração com seus máximos localizados em 2θ equivalentes à 39,14°, 41,54°, 44,57°, 58,44°, 71,06° e 78,02° – para a amostra Ni1 –, em 39,14°, 41,50°, 44,56°, 58,42°, 71,02° e 77,96° – para a amostra Ni2 – e em 39,21°, 41,58°, 44,61°, 58,49°, 71,09° e 78,04° – para a amostra Ni3. Apesar de não serem observados os picos referentes a reflexões dos planos (104) e (202) da

## 4. Resultados e Discussão

superrede romboédrica (Figura 37), as reflexões anteriormente citadas podem ser atribuídas respectivamente as reflexões dos planos  $(2\bar{1}0)$ ,  $(006)$ ,  $(2\bar{1}3)$ ,  $(2\bar{1}6)$ ,  $(300)$  e  $(2\bar{1}9)$  da fase  $\text{Ni}_3\text{C}$ , uma vez que há um deslocamento dos picos das amostras para menores ângulos em relação ao padrão metálico Ni HCP, principalmente na região de  $80\text{-}90^\circ$ . Os diâmetros médios do cristalito ( $L_{hkl}$ ) das amostras Ni1, Ni2 e Ni3 foram calculados utilizando a reflexão do plano  $(2\bar{1}3)$  da fase  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Obteve-se os valores de  $(L_{2\bar{1}3})$  equivalente a 30,5 nm para a amostra Ni1, 37,8 nm para Ni2 e 33,7 nm para Ni3. As amostras Ni1, Ni2 e Ni3 foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão (Figura 37) para determinar a morfologia e distribuição de tamanhos destas partículas (Figura 38).

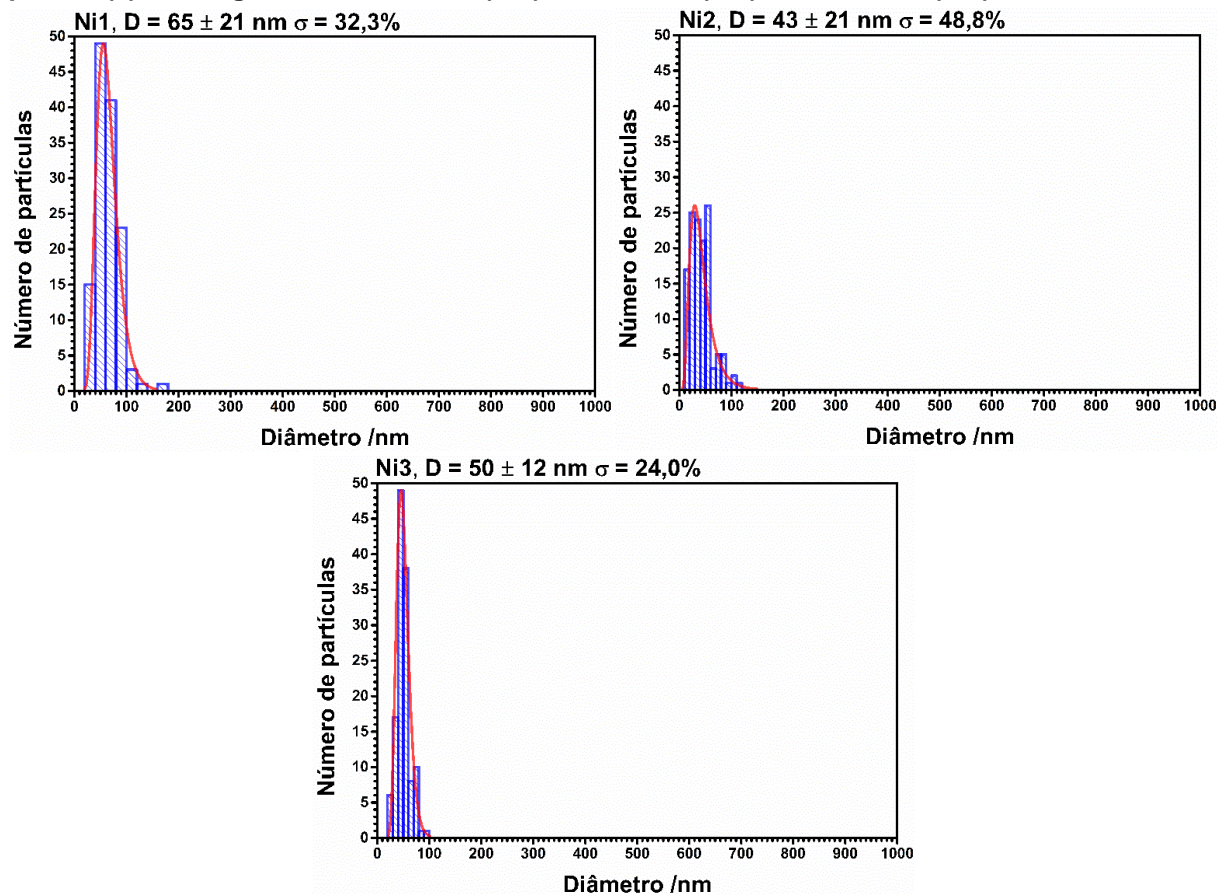
Figura 37. Micrografia de transmissão das amostras Ni1 (A), Ni2 (B) e Ni3 (C).



Fonte: Autoria própria.

## 4. Resultados e Discussão

Figura 38. Histogramas de contagem de partículas das amostras Ni1, Ni2 e Ni3 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio ( $D$ ) e desvio padrão ( $s$ ),  $D \pm s$  iguais a:  $65 \pm 21$  nm (Ni1),  $43 \pm 21$  nm (Ni2) e  $50 \pm 12$  nm (Ni3).



Fonte: Autoria própria.

As partículas observadas nestas três amostras apresentam morfologia semelhante àquelas observadas no caso do Ferro, possuindo formato esferoidal e similares a um sistema Core-Shell, pois se encontram revestidas por uma camada composta por elementos de baixa massa atômica. Em relação ao tamanho das partículas, a amostra Ni1 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 65 nm e desvio padrão ( $s$ ) 21 nm, a amostra Ni2 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 43 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 21 nm, enquanto a amostra Ni3 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 50 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 12 nm; todos obtidos pelo ajuste de distribuição Lognormal através da contagem de aproximadamente 130 partículas. Estes valores resultam numa polidispersividade de 32,3% para a amostra Ni1, 48,8% para a mostra Ni2 e de 24,0% para amostra Ni3, indicando que estas sínteses levaram a uma larga distribuição de tamanho de partículas e nenhum dos sistemas pode ser considerado monodisperso.

O revestimento observado nestas nanopartículas é muito semelhante ao observado no caso dos carbeto de Ferro e Cobalto, provavelmente sendo um resquício de carbono essencial para a formação da fase carbeto. No caso das

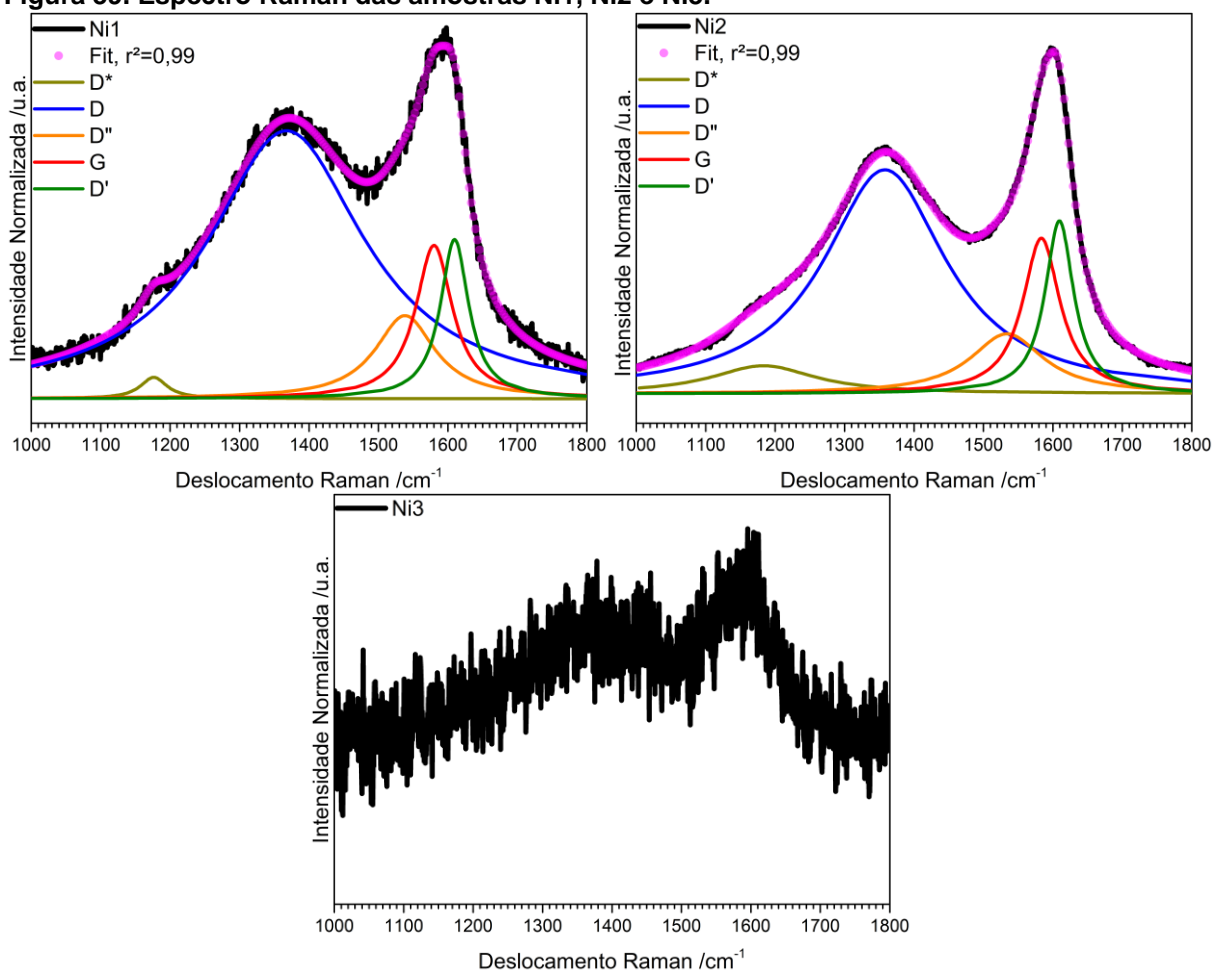


## 4. Resultados e Discussão

amostras Ni1 e Ni2, este revestimento é mais extenso do que o de difícil observação presente na amostra Ni3, possivelmente devido ao menor tempo de síntese bem como à maior quantidade de íons brometo no meio reacional. Estas condições empregadas afetam diretamente a cinética de redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e formação da fase carbeto, reduzindo a velocidade destas etapas e diminuindo a quantidade de revestimento formado.

Assim como os carbetos de Ferro e Cobalto obtidos, a fase  $\text{Ni}_3\text{C}$  não possui modos vibracionais ativos no Raman<sup>119</sup>, sendo novamente empregada para a análise desta camada de revestimento. Os espectros Raman das amostras Ni1, Ni2 e Ni3 são apresentados na Figura 39, enquanto os dados retirados dos espectros são tabelados na Tabela 12.

**Figura 39. Espectro Raman das amostras Ni1, Ni2 e Ni3.**



Fonte: Autoria própria.

Novamente são identificadas as bandas D\*, D, D'', G e D' em todas as amostras, e valores de razões  $I(\text{D})/I(\text{G})$ ,  $A(\text{D})/A(\text{G})$  e  $W(\text{D})/W(\text{G})$  maiores que os calculados para o GO e próximos aos obtidos nas amostras de carbeto de ferro e cobalto. Estes dados indicam a formação de uma camada de carbono com certas características

## 4. Resultados e Discussão

grafíticas, mas com elevada quantidade de desordem, defeitos estruturais, defeitos de borda e grau de amorfização. As variações das condições experimentais indicam que apesar do aumento da característica grafítica, há também aumento dos defeitos de bordas e do grau de amorfização quando a fonte de brometo CTAB é utilizada. A elevada razão sinal/ruído da amostra Ni3 impede o ajuste e comparação dos com as outras amostras.

**Tabela 12. Posições ( $X_c$ ), intensidade (I), área (A), larguras a meia altura (W) das bandas D\*, D, D'', G e D', e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste (R) das bandas D e G das amostras Ni1 e Ni2.**

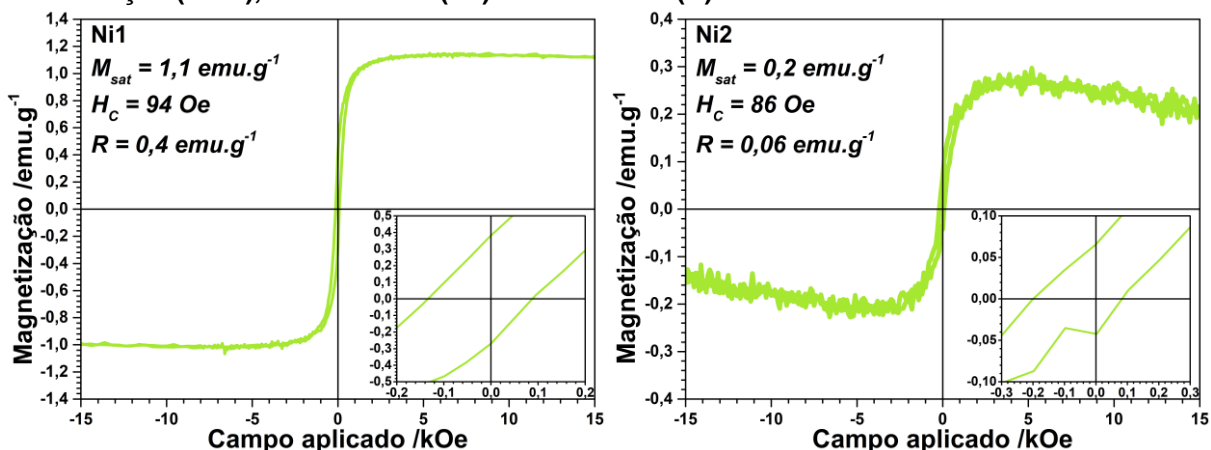
Ni1						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1176	5	1	47	= 1,72	= 6,27
D	1368	62	69	273		
D''	1538	19	9	105	W(D)/W(G) = 4,27	R(D)/R(G) = 0,58
G	1580	36	11	64		
D'	1610	37	9	49		
Ni2						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1183	8	6	183	= 1,43	= 4,14
D	1358	66	58	215		
D''	1534	18	10	128	W(D)/W(G) = 3,31	R(D)/R(G) = 0,71
G	1583	46	14	65		
D'	1609	51	12	50		

Por fim, apenas o comportamento magnético das amostras Ni1 e Ni2 foram determinados via análise de magnetometria de amostra vibrante (Figura 40). Não foi possível realizar as medidas referentes à amostra Ni3, em função de complicações decorrentes da pandemia da Covid-19.

A fase Ni<sub>3</sub>C é comumente descrita como uma solução sólida entre Níquel e Carbono (Ni<sub>3</sub>C<sub>x</sub>), na qual cálculos teóricos mostram que uma fase pura Ni<sub>3</sub>C deve possuir comportamento não magnético pela hibridização entre os orbitais do Níquel e do Carbono e qualquer momento magnético diferente de zero pode ser atribuído a desordens estruturais. Apesar disto, também é descrito que suas características magnéticas são dependentes da quantidade de carbono, sendo encontrados valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) próximos a 4,6 emu.g<sup>-1</sup>, para amostras com menor quantidade de Carbono, e próximo a 0,2 emu.g<sup>-1</sup> para amostras com maior quantidade de Carbono. No caso das fases metálicas do Níquel, são reportados valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) no intervalo de 0,025-11,5 emu.g<sup>-1</sup> para a fase metálica Ni HCP e no intervalo de 25-55 emu.g<sup>-1</sup> para a fase metálica Ni FCC.<sup>24,82,117</sup>

## 4. Resultados e Discussão

Figura 40. Curva de magnetização da amostra Ni1 e Ni2 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência ( $R$ ).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos através desta análise mostram que ambas as amostras possuem um comportamento ferromagnético do tipo mole, indicado pela ausência da histerese magnética e valores quase nulos de coercividade ( $H_c$ ) e remanência ( $R$ ), de 94 Oe e 0,4 emu.g<sup>-1</sup> para amostra Ni1 e 86 Oe e 0,06 emu.g<sup>-1</sup> para a amostra Ni2. O valor de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) alcançou o máximo quando o campo aplicado era de aproximadamente 2 kOe, atingindo o valor de 1,2 emu.g<sup>-1</sup> para a amostra Ni1 e 0,2 emu.g<sup>-1</sup> para amostra Ni2. Baseando-se em descrições da literatura, estes valores indicam que há mais carbono na amostra Ni2 pela menor magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ).

Em linhas gerais, para as amostras de carbeto de níquel, é possível formular algumas conclusões parciais acerca dos sistemas estudados: (i) O redutor HDD foi efetivo para promover a redução do metal e a formação da fase carbeto, (ii) uma fase com maior quantidade de carbono intersticial é obtida quando íons brometo são utilizados, (iii) o uso do CTAB levou a um menor tamanho de partículas, (iv) a fonte de brometo Ni(Br)<sub>2</sub> não resultou em menor tamanho de partículas, como observado nos casos do ferro e cobalto.

### 4.2.4. Carbetos de Molibdênio e Tungstênio

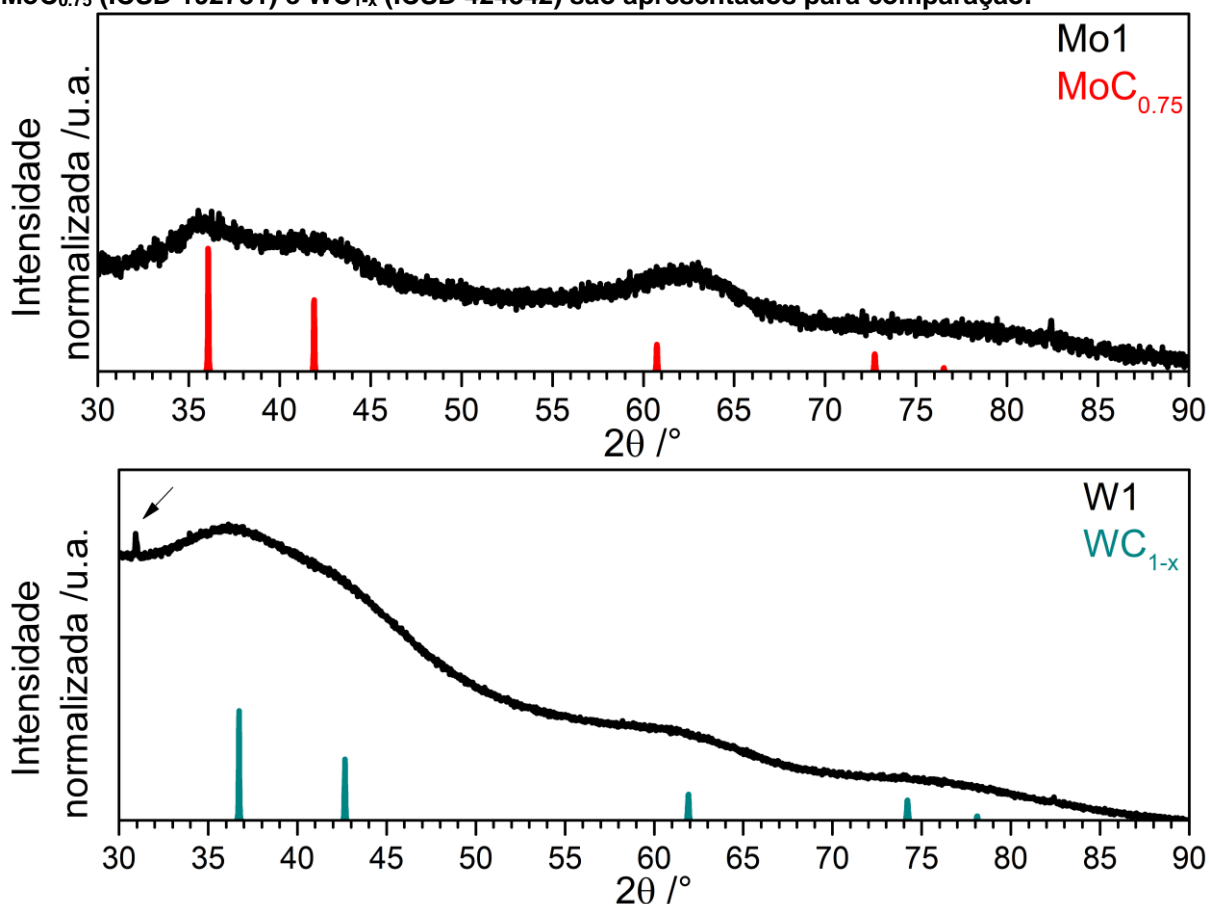
Diferentemente dos acetilacetonatos utilizados nas sínteses dos materiais anteriores, os precursores metálicos hexacarbonil molibdênio(0) e hexacarbonil tungstênio(0) são mais voláteis e possuem seus metais em estado de oxidação 0, o que resultará em diferenças significantes durante as etapas de nucleação e crescimento das partículas. Não há necessidade de se utilizar agentes redutores visto que não há uma etapa de redução para obtenção da fase metálica já que os metais

## 4. Resultados e Discussão

se encontram no estado 0. Também, apresentam baixa solubilidade em oleilamina, sublimando durante a etapa de aquecimento e recristalizando dentro do condensador de Graham, sendo removidos do meio de reação. Isto foi minimizado alterando-se a taxa de aquecimento do sistema de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  para  $30^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

Na Figura 41 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras Mo1 e W1 juntamente dos padrões de difração referentes às fases  $\text{MoC}_{0.75}$  (ICSD 192781) e  $\text{WC}_{1-x}$  (ICSD 424342).

Figura 41. Difratograma de raios X das amostras Mo1 e W1. Os padrões de difração das fases  $\text{MoC}_{0.75}$  (ICSD 192781) e  $\text{WC}_{1-x}$  (ICSD 424342) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Para a amostra Mo1 são observados e identificados halos de difração com seus máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes a  $35,58^{\circ}$ ,  $41,84^{\circ}$  e  $62,75^{\circ}$  referentes às reflexões dos planos (111), (200), (220), da fase  $\text{MoC}_{0.75}$  (ICSD 192781); enquanto os picos de difração do padrão localizados em  $72,73^{\circ}$  (311) e  $76,52^{\circ}$  (222) não são observados na amostra. No caso da amostra W1 são observados e identificados halos de difração com seus máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes a  $36,12^{\circ}$ ,  $42,08^{\circ}$  e  $61,25^{\circ}$  referentes às reflexões dos planos (111), (200), (220), da fase  $\text{WC}_{1-x}$  (ICSD 424342); enquanto os picos de difração do padrão localizados em  $74,19^{\circ}$  (311) e  $78,10^{\circ}$  (222) não são observados na amostra. O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) das

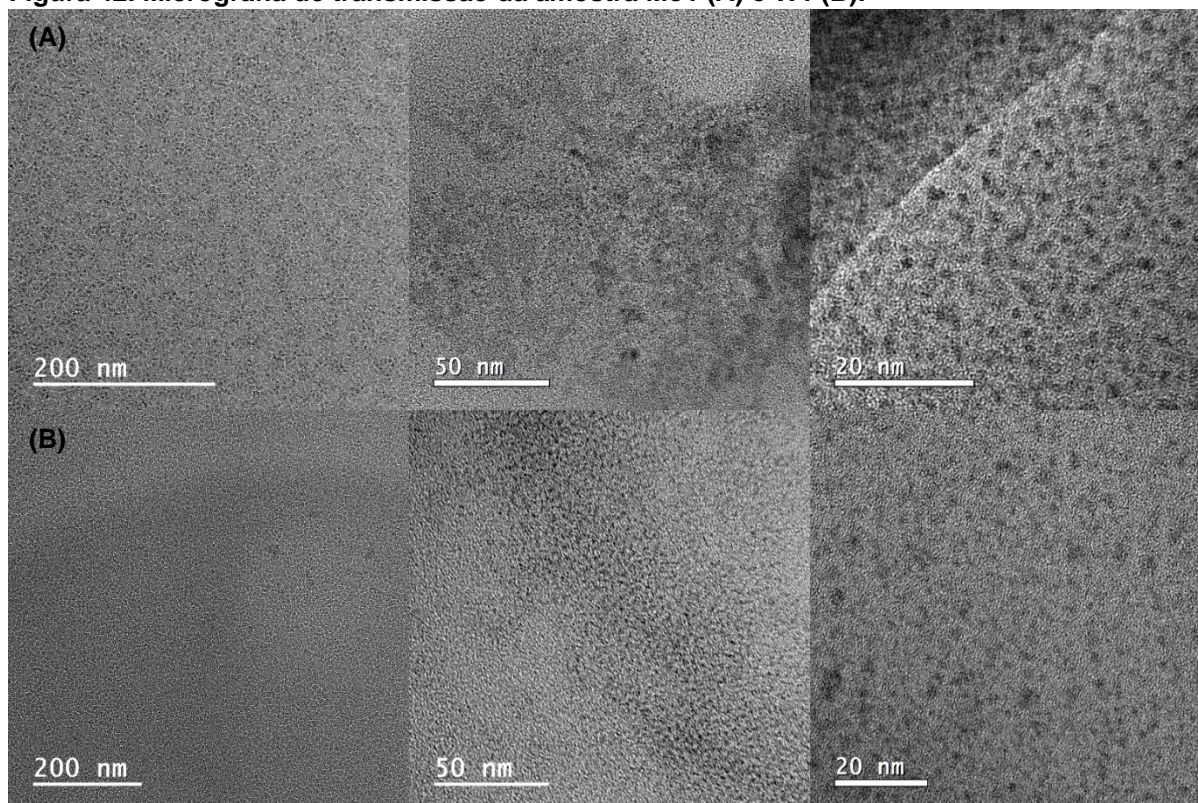
## 4. Resultados e Discussão

amostras Mo1 e W1 foram calculados utilizando a reflexão do plano (111) das fases  $\text{MoC}_{0,75}$  e  $\text{WC}_{1-x}$ , obtendo os valores de  $(L_{111})$  equivalentes a 1,5 nm para a amostra Mo1 e de 1,6 nm para a amostra W1.

Os picos de difração das amostras Mo1 e W1 encontram-se alargados devido ao tamanho nanométrico das partículas, fato amplamente conhecido como alargamento de Scherrer.<sup>91</sup> Este efeito decorre do fato dos precursores utilizados sofrerem uma rápida e intensa etapa de nucleação e de possuírem seus metais no estado de oxidação 0. Desta forma, a concentração de espécies monoméricas responsável pelo crescimento das partículas não é obtida e as partículas praticamente não crescem.

As amostras Mo1 e W1 foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão (Figura 42) para determinar a morfologia e distribuição de tamanho destas partículas (Figura 43). As imagens obtidas nestas resoluções não permitem uma boa visualização de detalhes das partículas por conta de seu tamanho, sendo mais adequado utilizar a câmera de alta resolução que não estava disponível no momento da análise. As imagens, aparentemente, mostram partículas de formato esferoidal, não sendo observado uma camada de revestimento como nos casos anteriores.

Figura 42. Micrografia de transmissão da amostra Mo1 (A) e W1 (B).

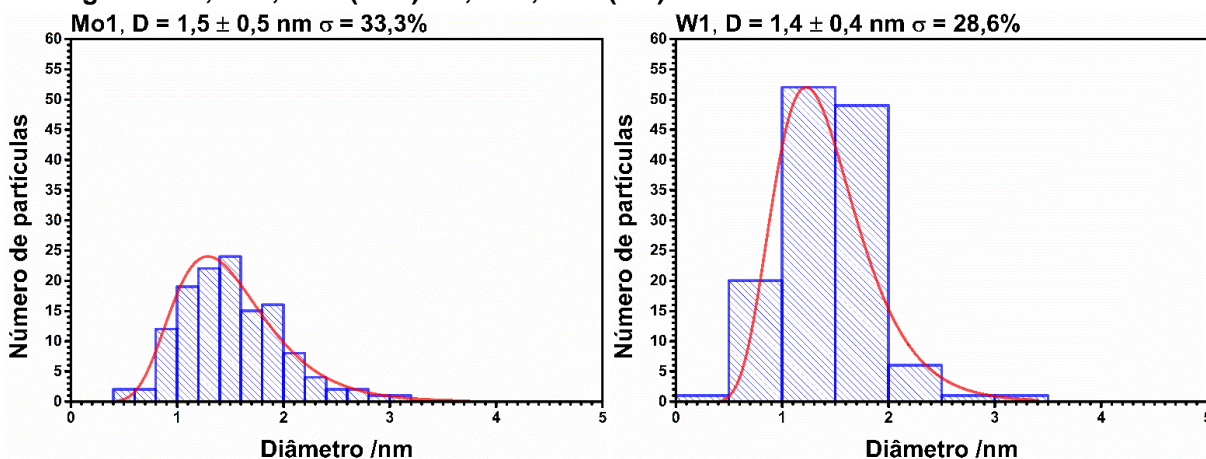


Fonte: Autoria própria.

## 4. Resultados e Discussão

Não se pode afirmar que a camada de revestimento não está presente, pois além de ser essencial para a formação da fase carbeta, a análise em alta resolução é mais adequada para casos nesta escala de tamanho. Em relação ao tamanho das partículas, a amostra Mo1 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 1,5 nm e desvio padrão ( $s$ ) 0,5 nm e a amostra W1 apresenta diâmetro médio ( $D$ ) de 1,4 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 0,4 nm, obtidos pelo ajuste de distribuição Lognormal através da contagem de aproximadamente 130 partículas. Estes valores resultam numa polidispersividade de 33,3% para a amostra Mo1 e de 28,6% para amostra W1, indicando que estes sistemas não podem ser considerados monodispersos.

**Figura 43. Histogramas de contagem de partículas das amostras Mo1 e W1 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio ( $D$ ) e desvio padrão ( $s$ ),  $D \pm s$  iguais a:  $1,5 \pm 0,5$  nm (Mo1) e  $1,4 \pm 0,4$  nm (W1).**



Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do observado nos casos dos carbeto de ferro, cobalto e níquel, as nanopartículas de carbeto de molibdênio e tungstênio não passam por um processo de crescimento pela rápida e intensa nucleação, originando partículas ultrapequenas. Os dados de tamanho obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão estão em boas concordâncias com os diâmetros médio dos cristalitos calculados via equação de Scherrer.

Não foi possível realizar a caracterização destas amostras via espectrometria Raman para se obter informações sobre a presença ou não da camada de revestimento. Estas amostras possuem um aspecto oleoso e, ao entrarem em contato com o Laser na menor potência disponível, sofrem alguma transformação que compromete a aquisição dos dados. Diferentes metodologias de purificação estão em estudo no grupo de pesquisa para possibilitar isolar as nanopartículas, incluindo o uso de ultracentrifugação.

## 4. Resultados e Discussão

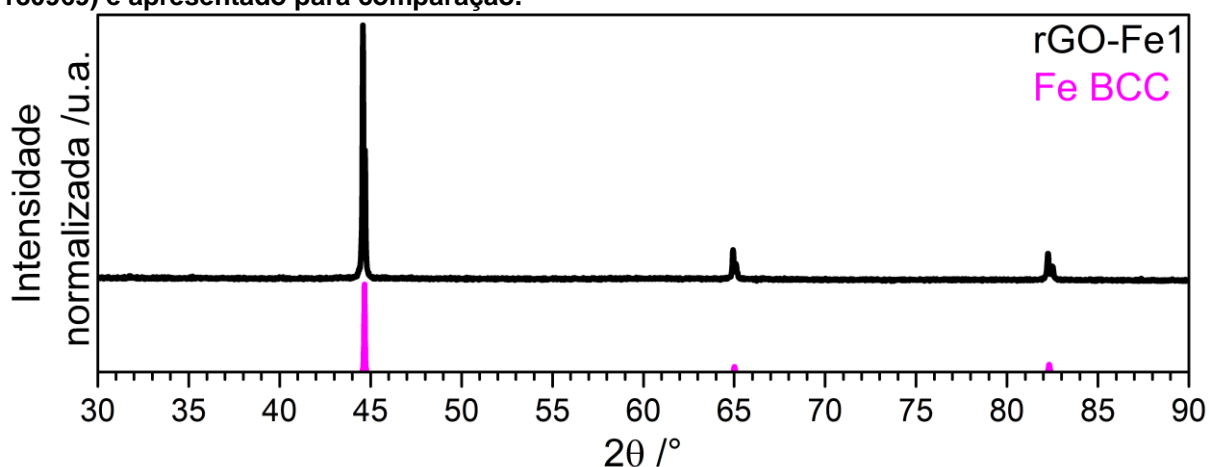
### 4.3. Materiais Híbridos

Como demonstrado por Albers e colaboradores, o método poliol possui alta capacidade de promover a redução do GO à rGO e pode ser facilmente adaptado para a síntese de materiais híbridos entre rGO e NP em etapa única.<sup>88,94</sup> As rotas de síntese aqui empregadas repetem as condições encontradas para algumas sínteses de NP, previamente descritas nos itens anteriores, com a adição do GO ao meio de reação, concomitantemente (syn-grafenização) ou após (pós-grafenização) a formação das NP. Para uma melhor compreensão dos resultados, os materiais nanocompósitos foram separados em rGO/NP de acordo com a metodologia utilizada no estudo de preparação do material, ou seja: syn-grafenização (4.3.1) e pós-grafenização (4.3.2).

#### 4.3.1. Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe, Co, Ni, Mo, W) pelo processo de Syn-Grafenização

A primeira tentativa de síntese de materiais compósitos de NP de carbetos metálicos e rGO foi realizada adaptando-se a metodologia da síntese da amostra Fe4 para a estratégia de syn-grafenização. Desta forma, o sistema e as condições de síntese desta NP foram replicados na presença de 3 ml da solução de GO (~20 mg) e mais 0,9 mmol do agente redutor TDD. Na Figura 44 é apresentado o difratograma de raios X das amostras rGO-Fe1 juntamente do padrão de difração referente à fase metálica Fe BCC (ICSD 180969).

Figura 44. Difratograma de raios X da amostra rGO-Fe1. O padrão de difração Fe BCC (ICSD 180969) é apresentado para comparação.



Fonte: Autoria própria.

A amostra rGO-Fe1 é caracterizada pelos picos de difração com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $44,57^\circ$ ,  $64,93^\circ$  e  $82,25^\circ$  referentes às reflexões dos planos (110), (200) e (211) da fase metálica Fe BCC. O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) da amostra rGO-Fe1 foi calculado utilizando a reflexão do plano (111) da fase

## 4. Resultados e Discussão

---

metálica Fe BCC, obteve-se o valor de ( $L_{111}$ ) equivalente a 105,5 nm para esta amostra. Diferentemente do esperado, a presença do GO no meio de reação durante a etapa de síntese da partícula impediu o processo de carburação, sendo obtido a fase metálica em seu lugar.

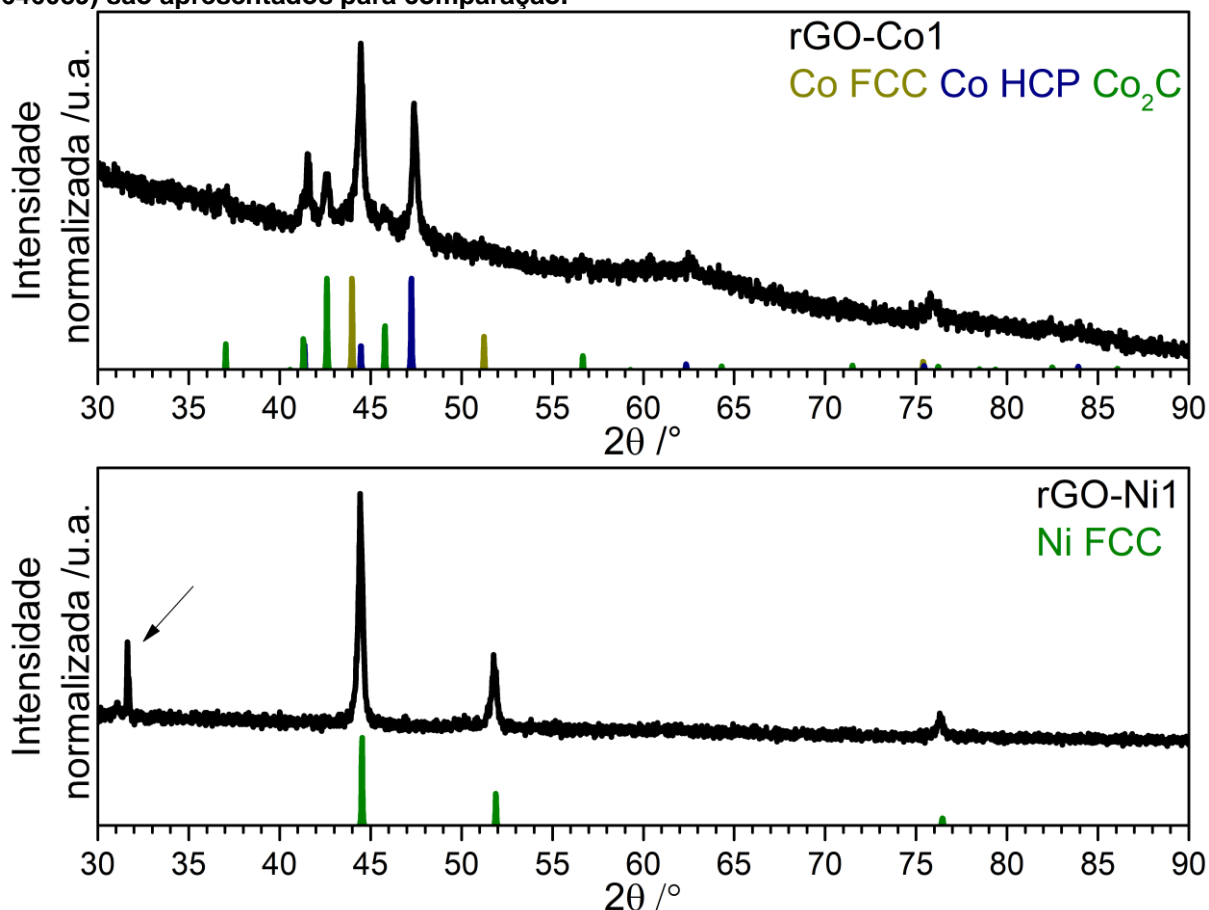
O GO é conhecido por ser um material com elevada área de superfície e, provavelmente por isto, não permitiu o contato entre a superfície catalítica da fase metálica e moléculas orgânicas passíveis de serem degradadas no sistema, impedindo assim a formação de átomos de carbono livre e da fase carbeta. Como será mostrado e discutido mais adiante, resultados similares ao observado para a tentativa de síntese dos compósitos rGO/NP de carbeta de ferro pelo processo de syn-grafenização também foram obtidos para o caso dos metais cobalto e níquel. Apesar do compósito desejado não ter sido obtido, o método empregado permitiu a obtenção de um compósito entre NP de Ferro metálico e rGO em etapa única. Tentou-se repetir esse resultado para o caso de NP de Cobalto e Níquel metálicos empregando a mesma metodologia, substituindo-se o precursor  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  por  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ou  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

Na Figura 45 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras rGO-Co1 e rGO-Ni1 juntamente dos padrões de difração referentes às fases metálicas Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251),  $\text{Co}_2\text{C}$  (ICSD 16895) e Ni FCC (ICSD 646089). Para a amostra rGO-Co1 são observados e identificados os principais picos de difração com seus máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $44,46^\circ$  e  $75,76^\circ$  – referentes às reflexões dos planos (111) e (220) da fase metálica Co FCC –,  $41,53^\circ$ ,  $44,46^\circ$  e  $47,39^\circ$  – referentes às reflexões dos planos (100), (002) e (101) da fase metálica Co HCP – e em  $41,53^\circ$ ,  $42,65^\circ$ ,  $45,71^\circ$  – referentes às reflexões dos planos (002), (111) e (021) da fase  $\text{Co}_2\text{C}$ . A amostra rGO-Ni1 é caracterizada pelos principais picos de difração com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $44,43^\circ$ ,  $51,77^\circ$  e  $76,29^\circ$  referentes às reflexões dos planos (111), (200) e (220) da fase metálica Ni FCC. O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) da amostra rGO-Ni1 foi calculado utilizando a reflexão do plano (111) da fase Ni FCC, obteve-se o valor de ( $L_{111}$ ) equivalente a 30,8 nm para esta amostra – este valor não foi calculado para amostra rGO-Co1 por conta das diversas fases obtidas.



## 4. Resultados e Discussão

Figura 45. Difratogramas de raios X das amostras rGO-Co1 e rGO-Ni1. Os padrões de difração das fases Co FCC (ICSD 259904), Co HCP (ICSD 184251), Co<sub>2</sub>C (ICSD 16895) e Ni FCC (ICSD 646089) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Hasin reporta a síntese desta fase carbeto através da redução térmica seguida por carburação em forma de um compósito entre GO e NP de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtido via método de indução por evaporação de amônia, no qual o GO atuou como fonte de carbono. De acordo com este autor, inicialmente os cátions metálicos de Cobalto são atraídos para a superfície da folha de GO por conta da atração eletrostáticas de seus grupos funcionais negativamente carregados, facilitando a nucleação de partículas de óxidos metálicos que são embrulhadas pelas folhas de GO. Em baixas temperaturas de recozimento (200°C) e atmosfera redutora de H<sub>2</sub>, o GO é reduzido a grafeno e reage instantaneamente com a NP de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> originando a fase carbeto Co<sub>2</sub>C. A atmosfera redutora catalisa este processo requerendo menores temperaturas de recozimento pois, além de auxiliar na redução dos íons de Cobalto ao estado metálico, restaura ligações C-C que estarão em maior quantidade para reagir e originar a fase carbeto. Caso uma atmosfera inerte (Ar ou N<sub>2</sub>) seja utilizada, a fase carbeto só é obtida em temperaturas de recozimento maiores (450°C).<sup>116</sup>

## 4. Resultados e Discussão

---

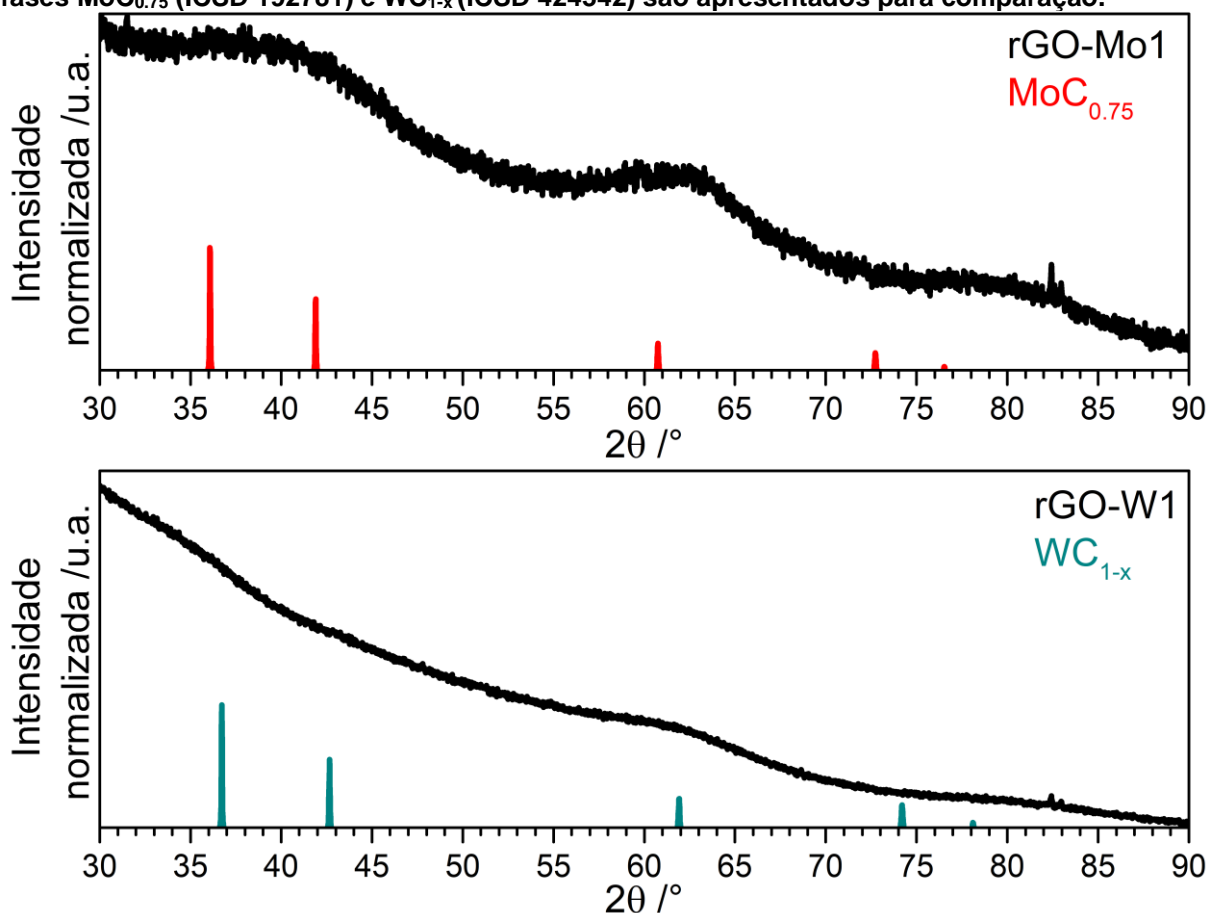
Assim como no caso da amostra rGo-Fe1, a metodologia proposta conseguiu produzir compósitos entre óxido de grafeno reduzido e fases metálicas de Cobalto e Níquel; apesar de que, no caso do cobalto, a fase carbetos  $\text{Co}_2\text{C}$  também foi obtida, aparentemente, em pequena proporção. As condições de síntese empregadas não foram suficientes para iniciar e manter o processo de carburação, ocorrendo apenas em pequenas quantidades para o caso do cobalto. Possivelmente, a substituição da atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  por uma redutora de  $\text{H}_2$  poderia criar as condições necessárias para que o processo ocorra, mas cria problemas de segurança considerando que há riscos de explosão ao se trabalhar com o gás  $\text{H}_2$  a  $340^\circ\text{C}$  e, por isso, optou-se pela metodologia de pós-grafenização para a síntese dos compósitos de rGO e carbetos de ferro, cobalto e níquel.

Apesar de os compósitos entre rGO e carbetos de ferro, cobalto e níquel não terem sido obtidos pelo método de syn-grafenização, este método também foi empregado no caso dos compósitos entre rGO e carbetos de Molibdênio ou Tungstênio. Para estes, a reação foi realizada de modo idêntico à síntese das partículas, mas com a adição de 3 ml da solução de GO (~20 mg) e 0,9 mmol do agente redutor TDD.

Na Figura 46 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras rGO-Mo1 e rGO-W1 juntamente dos padrões de difração referentes às fases  $\text{MoC}_{0.75}$  (ICSD 192781) e  $\text{WC}_{1-x}$  (ICSD 424342). Os picos de difração das amostras rGO-Mo1 e rGO-W1 encontram-se alargados de modo semelhante ao observado para a síntese destas partículas, indicando novamente seu tamanho nanométrico. Para a amostra rGO-Mo1 são observados e identificados dois pequenos halos de difração, um destes localizado na faixa de  $2\theta$  entre  $35-50^\circ$  referentes à sobreposição das reflexões dos planos (111) e (200) da fase  $\text{MoC}_{0.75}$  (ICSD 192781), e outro localizado na faixa de  $2\theta$  entre  $55-70^\circ$  referente à reflexão do plano (220) da mesma fase; enquanto os picos de difração do padrão localizados em  $72,7^\circ$  (311) e  $76,5^\circ$  (222) não são observados, novamente. Por sua vez, na amostra rGO-W1 são observados e identificados três pequenos halos de difração localizados nas faixas de  $2\theta$  equivalentes  $35-40^\circ$ ,  $40-45^\circ$  e  $55-70^\circ$  referente às reflexões dos planos (111), (200) e (220) da fase  $\text{WC}_{1-x}$  (ICSD 424342), enquanto os picos de difração do padrão localizados em  $74,19^\circ$  (311) e  $78,10^\circ$  (222) não são observados.

## 4. Resultados e Discussão

Figura 46. Difratograma de raios X da amostra rGO-Mo1 e rGO-W1. Os padrões de difração das fases  $\text{MoC}_{0.75}$  (ICSD 192781) e  $\text{WC}_{1-x}$  (ICSD 424342) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

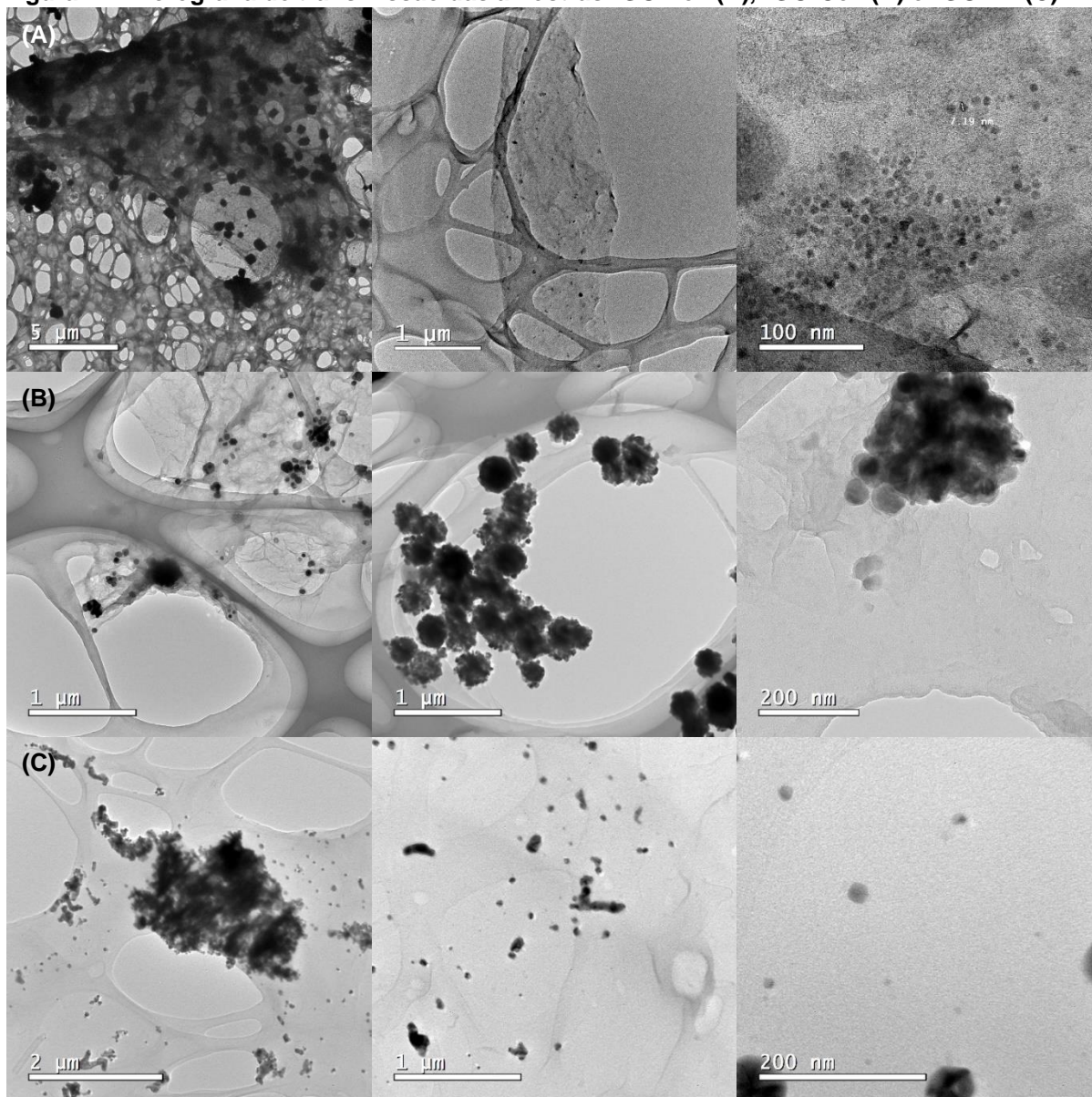
No caso destas amostras, os diâmetros médios dos cristalitos ( $L_{hkl}$ ) foram calculados utilizando a reflexão dos planos (220) das fases  $\text{MoC}_{0.75}$  e  $\text{WC}_{1-x}$  pois, diferentemente do caso em que havia apenas NP, a presença do rGO altera a linha de base a ponto de não se conseguir um bom ajuste dos dados utilizando a reflexão dos planos (111). Se obteve os valores de ( $L_{220}$ ) equivalente a 1,3 nm para a amostra rGO-Mo1 e de 0,6 nm para a amostra rGO-W1. Os precursores metálicos utilizados nestes casos possuem seu metal em estado de oxidação zero e são capazes de promover uma rápida nucleação, originando partículas ultrapequenas. Estas partículas metálicas ultrapequenas devem ser extremamente reativas por conta de sua elevada razão entre área de superfície e volume, conseguindo assim promover a formação de átomos de carbono em sua superfície através da quebra do GO, rGO ou de moléculas orgânicas do solvente, os quais difundem para os interstícios da estrutura metálica originando a fase carbeto.

As amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1 foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 47 e Figura 48) para

## 4. Resultados e Discussão

determinar a morfologia. Os histogramas de tamanho de partículas estão apresentados na Figura 49.

Figura 47. Micrografia de transmissão das amostras rGO-Fe1 (A), rGO-Co1 (B) e rGO-Ni1(C).

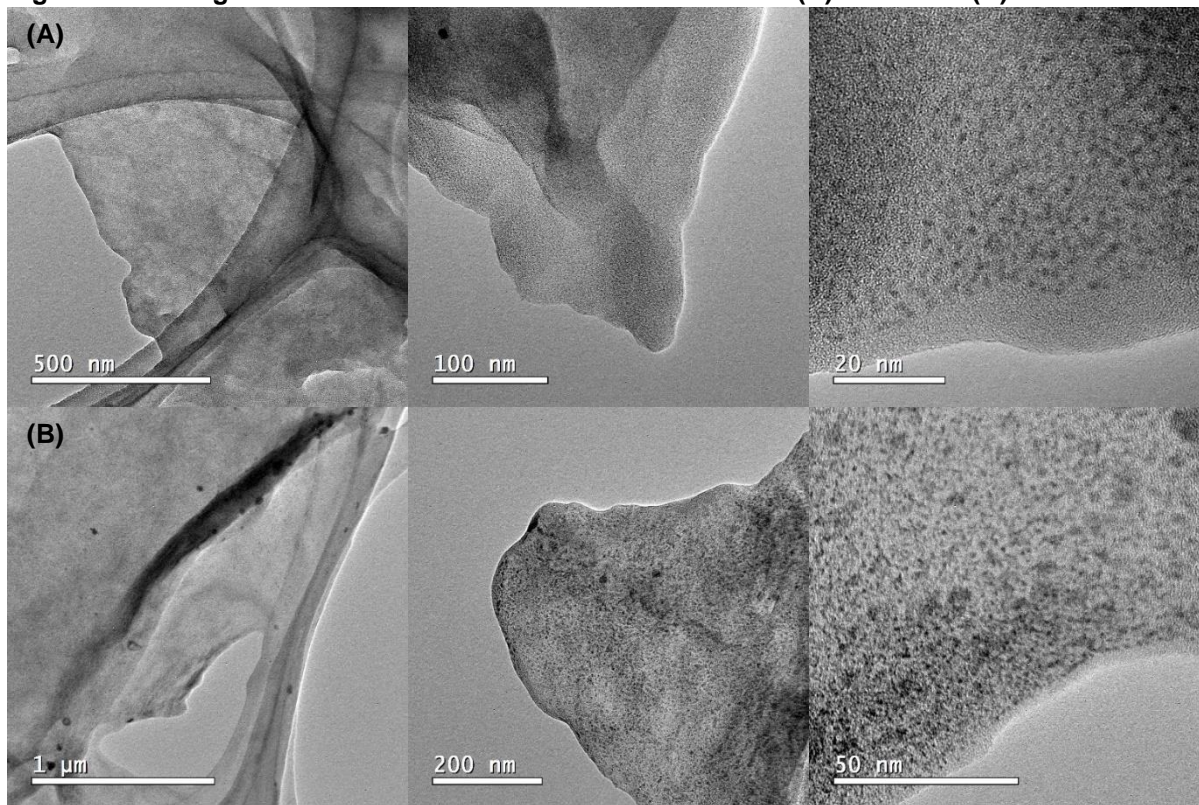


Fonte: Autoria própria.

Em todas as amostras são observadas partículas de diferentes morfologias e tamanhos recobrendo as folhas de rGO, ocorrendo de forma homogênea ao longo das folhas apenas para os casos das mostras rGO-Mo1 e rGO-W1. Provavelmente isto se deve às diferenças entre os precursores utilizados já que os hexacarbonis – em comparação com os acetilacetonatos – permitem uma rápida etapa de nucleação sem a necessidade de etapas de redução, resultando em partículas ultrapequenas com elevada área de superfície que devem ser rapidamente adsorvidas pelas folhas.

## 4. Resultados e Discussão

Figura 48. Micrografia de transmissão das amostras rGO-Mo1 (A) e rGO-W1 (B).

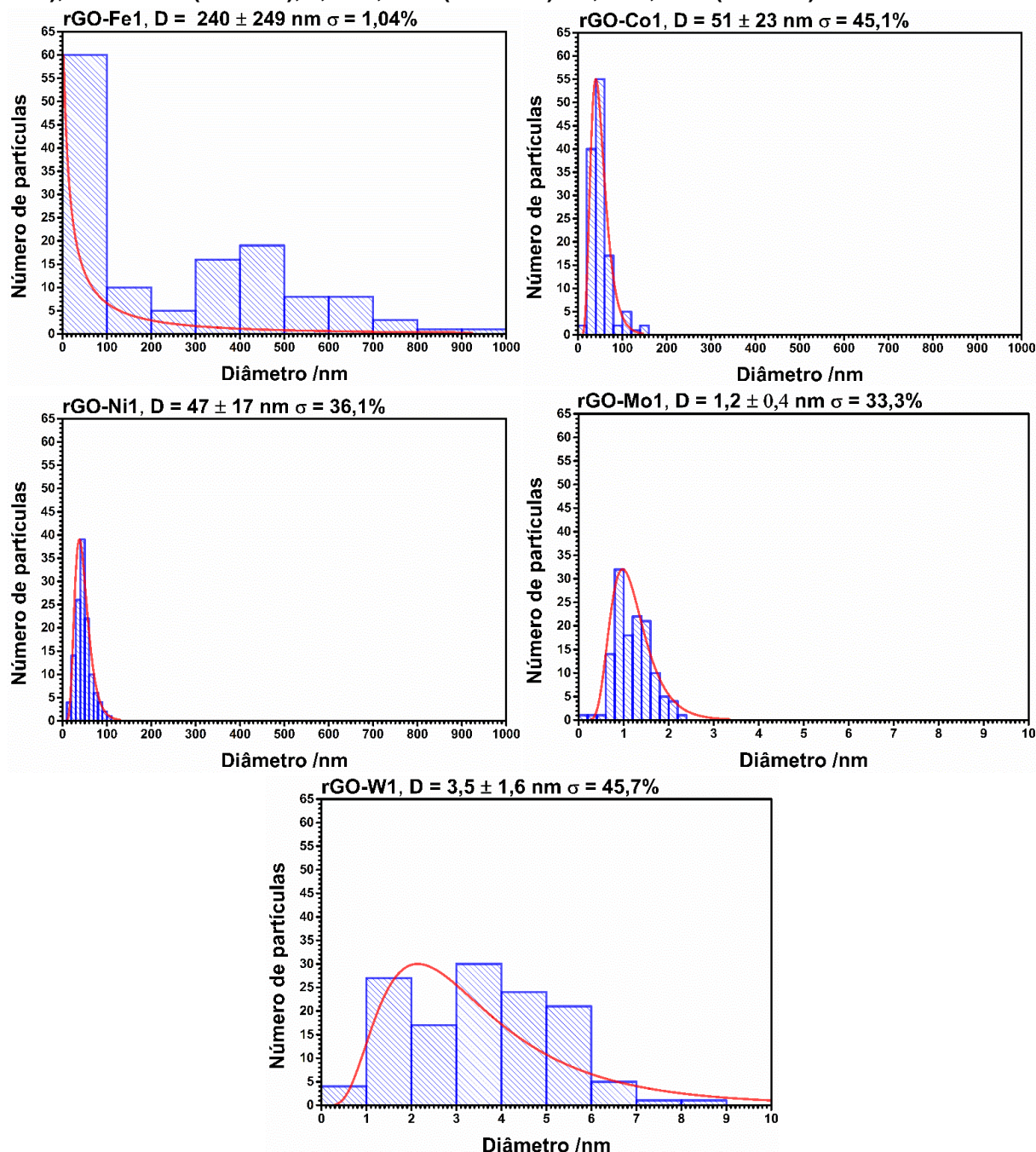


Fonte: Autoria própria.

Na amostra rGO-Fe1 foram observados dois diferentes grupos de partículas, o primeiro é constituído por partículas esféricas de tamanho inferior a 15 nm enquanto o segundo grupo é constituído de partículas com morfologia esferoidal ou cúbica de tamanho superior a 150 nm. Por conta disto não houve um bom ajuste da curva de tamanhos pela distribuição LogNormal, que resultou em valor de diâmetro médio ( $D$ ) de 240 nm com desvio padrão ( $s$ ) 249 nm, sendo necessário realizar ajuste separadamente para cada grupo ou utilizar uma função de ajuste bimodal. As amostras rGO-Co1 e rGO-Ni1 não apresentaram diferentes grupos de partículas como no caso da amostra rGO-Fe1, sendo observado aglomerados de partículas de morfologia esferoidal em vez de partículas maiores. Estas partículas apresentaram valor de diâmetro médio ( $D$ ) de 51 nm com desvio padrão ( $s$ ) 23 nm na amostra rGO-Co1 e valor de diâmetro médio ( $D$ ) de 47 nm com desvio padrão ( $s$ ) 17 nm na amostra rGO-Ni1, resultando numa polidispersividade de 45,1% para a amostra rGO-Co1 e de 36,1% para amostra rGO-Ni1 e indicando que estes sistemas não podem ser considerados monodispersos.

## 4. Resultados e Discussão

Figura 49. Histogramas de contagem de partículas das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio ( $D$ ) e desvio padrão ( $s$ ),  $D \pm s$  iguais a:  $240 \pm 249$  nm (rGO-Fe1),  $51 \pm 23$  nm (rGO-Co1),  $47 \pm 17$  nm (rGO-Ni1),  $1,2 \pm 0,4$  nm (rGO-Mo1) e  $3,5 \pm 1,6$  nm (rGO-W1).



Fonte: Autoria própria.

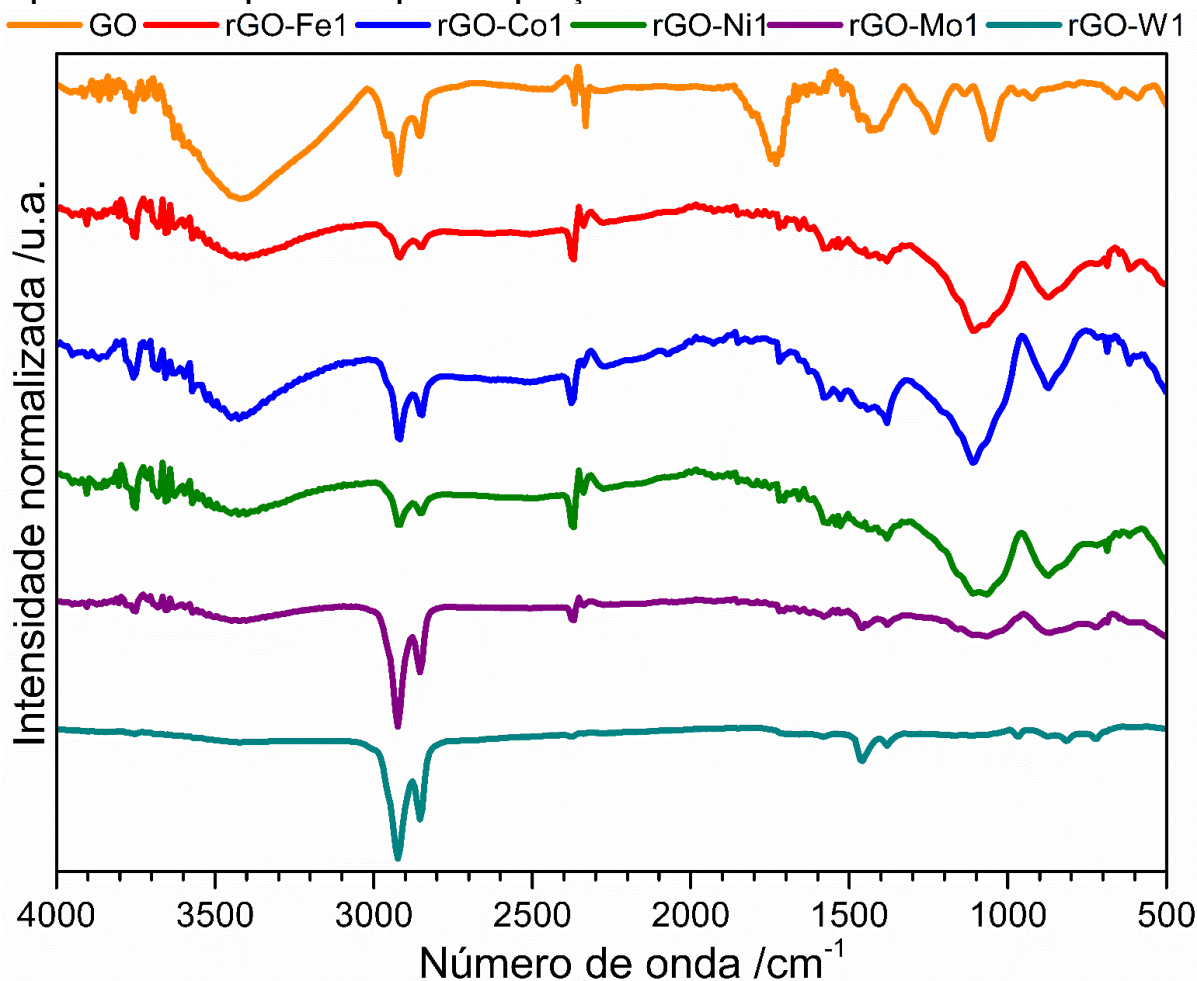
Por fim, as amostras rGO-Mo1 e rGO-W1 são formadas por partículas de formato esférico, com diâmetro médio ( $D$ ) de 1,2 nm e desvio padrão ( $s$ ) 0,4 nm para a amostra rGO-Mo1 e diâmetro médio ( $D$ ) de 3,5 nm e desvio-padrão ( $s$ ) de 1,6 nm para a amostra rGO-W1, resultando numa polidispersividade de 33,3% para a amostra rGO-Mo1 e de 45,7% para amostra rGO-W1. Estes dados indicam que estes sistemas não podem ser considerados monodispersos e mostram um pequeno crescimento das

## 4. Resultados e Discussão

partículas de carbeto de Tungstênio quando há GO no meio de reação durante sua síntese.

Para analisar o processo de redução do GO a rGO e de determinar possíveis defeitos estruturais e a presença de grupos funcionais oxigenados remanescentes, as amostras rGO-Fe1, rGO-Co2, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1 foram caracterizadas por espectroscopia FTIR e Raman (Figura 50 e Figura 51). O espectro de FTIR destas amostras foi normalizado para permitir a comparação qualitativa através da intensidade do sinal. Já na espectroscopia Raman ignorou-se possíveis efeitos sobre as bandas que o revestimento das fases carbeto possui, desta forma considerou-se que todo o sinal é originado pelo rGO, tendo os dados referentes aos ajustes das bandas apresentados na Tabela 13.

Figura 50. Espectro FTIR das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1. O espectro do GO é apresentado para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Uma amostra pura de rGO sintetizada via redução do GO em Oleilamina apresenta apenas bandas de baixa intensidades na região de 2900-2800 cm<sup>-1</sup>, as quais podem ser relacionadas com o estiramento das ligações C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H ou C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H

## 4. Resultados e Discussão

---

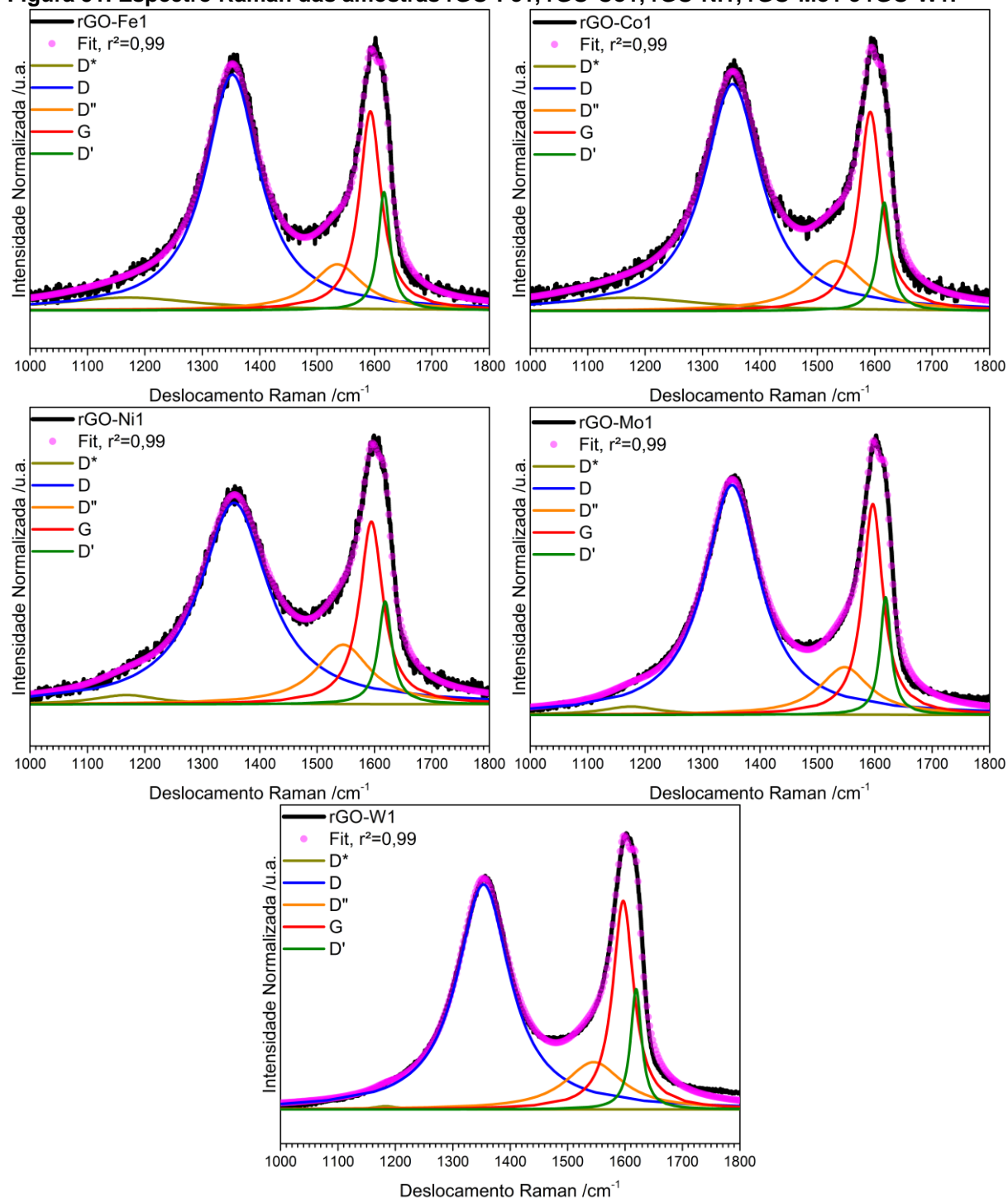
provavelmente originadas da adsorção de Oleilamina ou a presença de defeitos em suas bordas.<sup>88,94</sup> Estes compósitos possuem diferenças no seu espectro de FTIR em comparação com o do GO, sendo observado o desaparecimento ou a diminuição da intensidade de bandas relacionadas a grupos orgânicos oxigenados. Em todas as amostras é notado o desaparecimento da banda localizada na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração da ligação C=O. Ainda, são observadas bandas com intensidade variadas localizadas em  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H, na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação O-H, e duas bandas de média intensidade na região de  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramentos da ligação de C-O de grupos epóxido e alcóxido. Estes resultados são condizentes com a redução do GO em diferentes extensões e indicam ainda a presença de defeitos estruturais nestes materiais, sendo observada uma melhor redução nas amostras rGO-Mo1 e rGO-W1 possivelmente por não haver um processo de redução de íons metálicos nas etapas de síntese destes materiais. A presença de bandas de baixa intensidade na região de  $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  podem indicar a presença de Oleilamina adsorvida na superfície das folhas de rGO ou das partículas.<sup>59,88,94,98</sup>

No caso do espectro Raman, em todas as amostras são observadas as bandas D\*, D, D", G e D', e com valores de razões  $I(D)/I(G)$ ,  $A(D)/A(G)$  e  $W(D)/W(G)$  próximos aos encontrados no GO indicando que, apesar do processo redutivo confirmado pelo FTIR, não houve mudanças muito significativas na quantidade, tipos de defeitos ou restauração da rede hexagonal quando comparados ao GO. Os valores relacionados a banda D\* mostram redução na quantidade de defeitos nas bordas das folhas, condizente com uma redução dos grupos oxigenados de borda (carbonila e carboxila) a carbono para as amostras de níquel, molibdênio e tungstênio. Nas amostras de ferro e cobalto, o pequeno aumento nos valores referentes a esta banda pode indicar um menor grau de redução desses grupos de borda, parando em um estado intermediário entre carbonila/carboxila e carbono. De acordo com a interpretações recentes a banda D" está relacionada com a quantidade de fases amorfas, havendo diminuição de sua intensidade com o aumento da cristalinidade. Em todas as amostras houve a redução de sua intensidade quando comparada com o GO, indicando um amento na cristalinidade após o processo de redução e incorporação das partículas. Por fim, a pequena redução dos valores associados a banda D' indicam que houve pequena diminuição dos defeitos associados a quantidade de átomos de carbono nos anéis após o processo redutivo.<sup>88,93-97,99,100</sup>



## 4. Resultados e Discussão

Figura 51. Espectro Raman das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1.



Fonte: Autoria própria.

Como observado no espectro de FTIR, houve uma certa redução dos grupos orgânicos oxigenados presentes nas folhas, mas não houve sua total eliminação, indicando que poucas ligações C=C foram restabelecidas e ainda há defeitos estruturais promovidos por estes grupos. A incorporação de partículas sobre as folhas também pode resultar num aumento do número de defeitos, pois essas podem se ligar às folhas através dos grupos funcionais oxigenados, perturbando a estrutura

## 4. Resultados e Discussão

hexagonal das folhas e impedindo sua posterior redução. Os dados de FTIR (Figura 51), no entanto, são bastante consistentes com a formação de rGO para os sistemas de molibdênio e tungstênio, praticamente não mostrando a presença de grupos oxigenados nas amostras. Desta forma, os resultados sugerem que, para o caso dos compósitos com Mo e W, além da formação das nanopartículas de carbetos, também ocorreu a redução do GO à rGO e formação do compósito almejado, rGO/NP de carbetos metálicos.

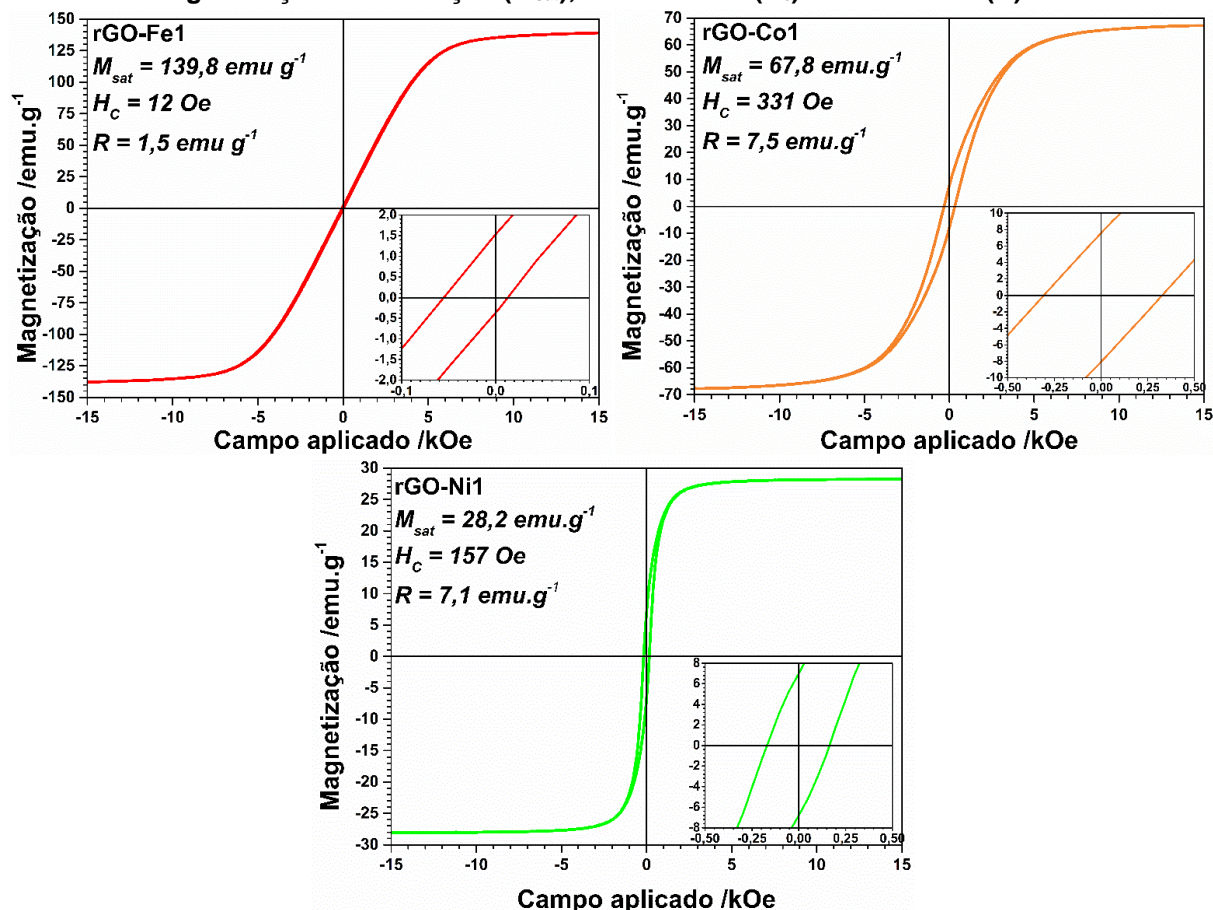
**Tabela 13.** Posições ( $X_c$ ), intensidade (I), área (A), larguras a meia altura (W) das bandas D\*, D, D'', G e D', e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste (R) das bandas D e G das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1, rGO-Ni1, rGO-Mo1 e rGO-W1.

rGO-Fe1						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1171	5	6	301	=	=
D	1353	84	57	114	1,20	2,85
D''	1535	16	10	106	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1593	70	20	46	=	=
D'	1617	42	7	25	2,48	0,94
rGO-Co1						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1166	5	7	329	=	=
D	1352	80	55	121	1,13	2,75
D''	1532	18	12	119	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1592	71	20	47	=	=
D'	1616	38	6	26	2,57	0,92
rGO-Ni1						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1168	3	2	135	=	=
D	1355	71	58	143	1,09	3,05
D''	1545	21	14	113	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1595	65	19	49	=	=
D'	1619	36	6	28	2,92	0,82
rGO-Mo1						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1176	3	2	120	=	=
D	1351	81	59	117	1,08	2,81
D''	1547	17	11	105	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1597	75	21	43	=	=
D'	1619	42	6	23	2,72	0,86
rGO-W1						
Banda	$X_c$ (cm <sup>-1</sup> )	I (%)	A (%)	W (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1183	1	~0	51	=	=
D	1354	80	58	112	1,08	2,64
D''	1545	17	13	121	W(D)/W(G)	R(D)/R(G)
G	1597	74	22	44	=	=
D'	1619	43	7	23	2,55	0,85

## 4. Resultados e Discussão

Por fim, o comportamento magnético das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1 e rGO-Ni1 foram determinados por magnetometria de amostra vibrante (Figura 52).

Figura 52. Curvas de magnetização das amostras rGO-Fe1, rGO-Co1 e rGO-Ni1 indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência (R).



Fonte: Autoria própria.

A amostra rGO-Fe1 apresenta características magnéticas semelhantes à de um material superparamagnético, não sendo observado abertura significativa da curva de histerese devido aos baixos valores de coercividade ( $H_c$ ) de 12 Oe e remanência (R) de 1,5 emu.g<sup>-1</sup>. Já as amostras rGO-Co1 e rGO-Ni1 possuem comportamento de material ferromagnético do tipo “mole” devido a pequenas aberturas da curva de histerese, causadas pela baixa coercividade ( $H_c$ ) e a presença de magnetização de remanência (R), de 331 Oe e 7,5 emu.g<sup>-1</sup> para a amostra rGO-Co1 e de 157 Oe e 7,1 emu.g<sup>-1</sup> para a amostra rGO-Ni1. O valor de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) alcançou o máximo quando o campo aplicado era de aproximadamente 9 kOe atingindo o valor de 139,8 emu.g<sup>-1</sup> para a mostra rGO-Fe1, 6 kOe e 67,8 emu.g<sup>-1</sup> para a amostra rGO-Co1 e de 2 kOe e 28,2 emu.g<sup>-1</sup> para amostra rGO-Ni1. Em todos estes casos, o valor de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) está na faixa de valor encontrado na literatura para NP metálicas de ferro(120-210 emu.g<sup>-1</sup>)<sup>120,121</sup>, cobalto(55-100 emu.g<sup>-1</sup>

## 4. Resultados e Discussão

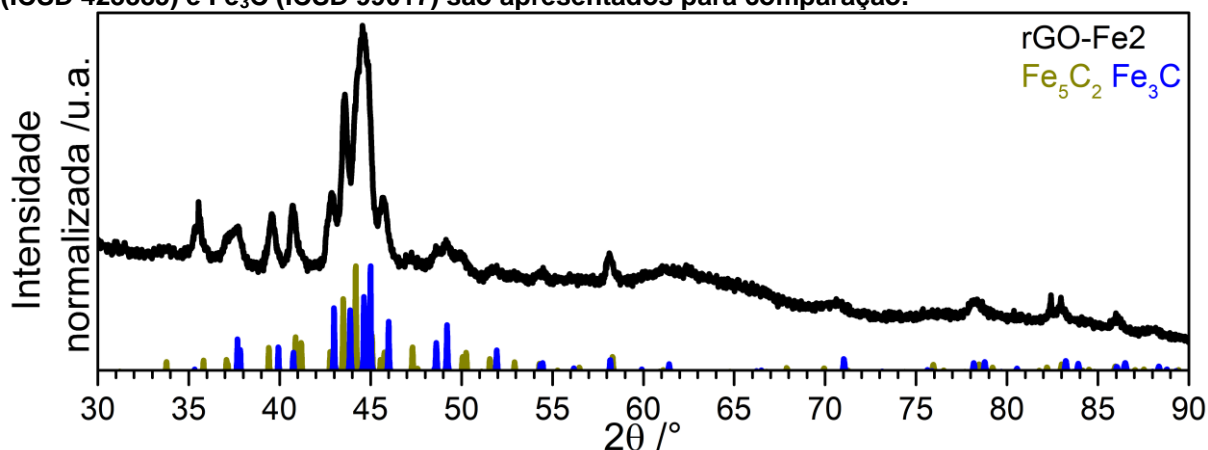
<sup>1)</sup><sup>122,123</sup> e níquel(25-55 emu.g<sup>-1</sup>)<sup>24,82</sup> produzidas por rotas de síntese semelhantes, o que indica a formação de materiais híbridos entre rGO e as nanopartículas metálicas dos elementos ferro, cobalto e níquel.

### 4.3.2. Materiais Híbridos entre rGO/NP de Carbetos Metálicos (Fe,Co,Ni) pelo processo de Pós-Grafenização

A metodologia de syn-grafenização mostrou-se eficiente para a síntese de materiais compósitos entre rGO e NP de carbetos de molibdênio e tungstênio. Para o caso dos carbetos de ferro, cobalto e níquel são necessárias modificações, pois a formação destas fases é, aparentemente, inibida pela presença do GO no meio de reação. Desta forma optou-se pela metodologia de pós-grafenização para estes casos, onde a síntese da partícula pode ser realizada antes do processo de redução e posteriormente incorporada ao rGO durante o processo de redução do GO no meio. Nesta metodologia a síntese das partículas de carbetos foram repetidas com 0,9 mmol a mais do agente redutor HDD, para se garantir a capacidade redutora do sistema para promover a redução do GO posteriormente à formação da partícula. Após a formação das partículas e posterior resfriamento para 100°C, a solução de GO é injetada nesta temperatura e o sistema é aquecido, o que promove o processo de redução do GO a rGO e a incorporação das partículas previamente sintetizadas.

No caso da amostra rGO-Fe2 utilizou-se a síntese Fe5 como base, sendo apresentado na Figura 53 o seu difratograma de raios X juntamente dos padrões de difração referentes às fases Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (ICSD 423885) e Fe<sub>3</sub>C (ICSD 99017).

Figura 53. Difratograma de raios X da amostra rGO-Fe2. Os padrões de difração das fases Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (ICSD 423885) e Fe<sub>3</sub>C (ICSD 99017) são apresentados para comparação.



Fonte: Autoria própria.

A amostra rGO-Fe2 é caracterizada pelos picos de difração com máximos localizados em 2θ equivalentes à 35.55°, 37.62°, 39.58°, 40.70°, 42.87°, 43.60°, 44.55°, 45.64°, 49.16° e 58.14°. Como descrito anteriormente, a análise do

## 4. Resultados e Discussão

---

difratograma na região de  $47^\circ$  a  $51^\circ$  indica a presença de ambas as fases carbeto  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (ICSD 423885) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 99017) mas não se sabe a quantidade presente de cada fase, posto que o refinamento dos dados não foi realizado. Outras informações possíveis de serem obtidas através do difratograma, como tamanho médio de cristalito, não foram extraídas pois não há resolução suficiente para resolver os picos de cada fase, resultando assim em valores incorretos.

Uma vez que a metodologia de pós-grafenização foi eficiente para obtenção de compósitos entre rGO e NP de carbeto de ferro, ela também foi utilizada no caso dos carbetos de cobalto e níquel, tendo como base as amostras Co8 e Ni2, respectivamente. Na Figura 54 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras rGO-Co2 e rGO-Ni2, juntamente dos padrões de difração referentes às fases  $\text{Co}_2\text{C}$  (ICSD 16895) e  $\text{Ni}_3\text{C}$  (ICSD 192545).

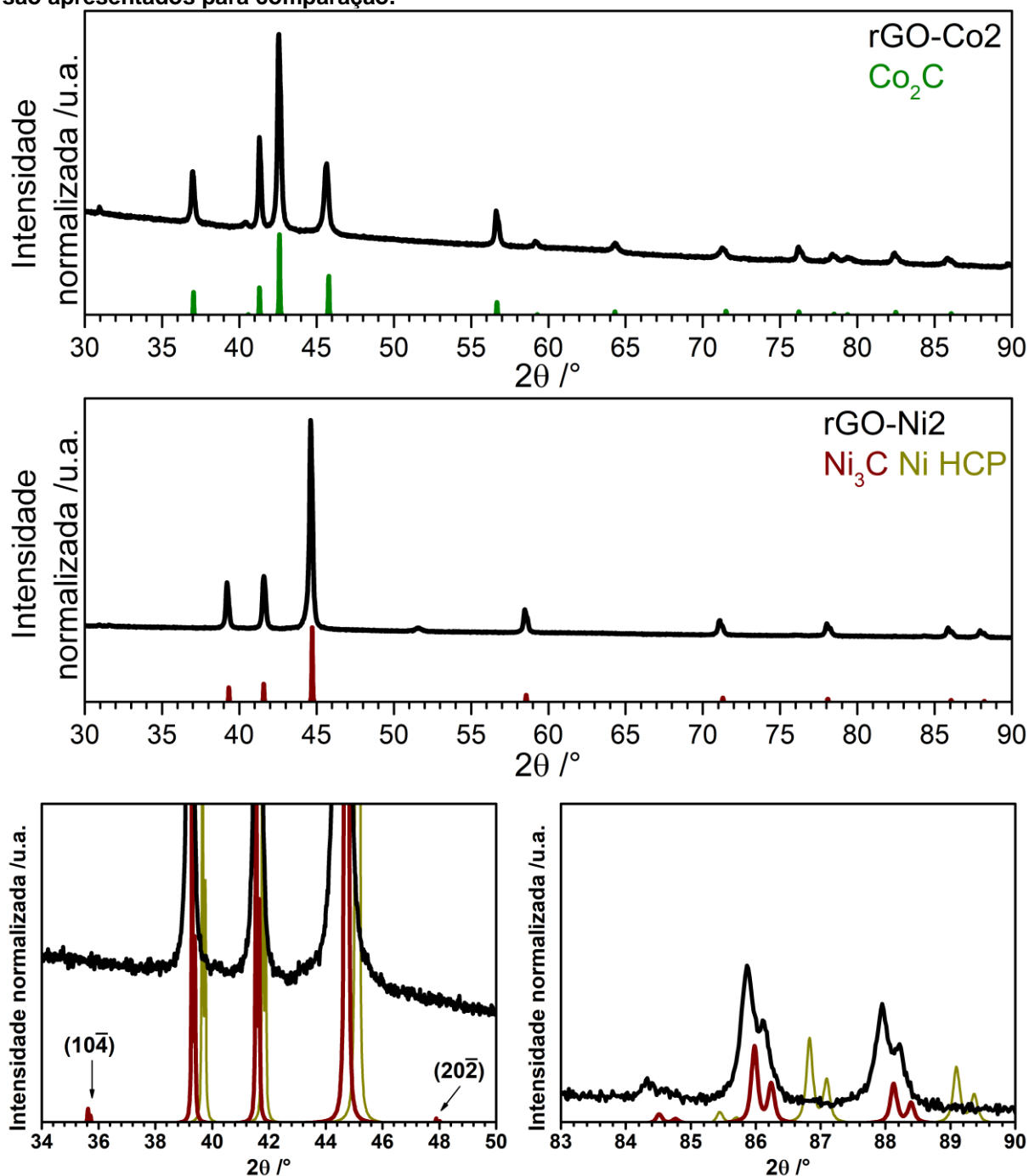
Na amostra rGO-Co2 são observados picos com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $36,81^\circ$ ,  $40,40^\circ$ ,  $41,30^\circ$ ,  $42,57^\circ$ ,  $45,66^\circ$ ,  $56,62^\circ$ ,  $59,14^\circ$ ,  $64,32^\circ$ ,  $71,23^\circ$ ,  $76,21^\circ$ ,  $78,40^\circ$ ,  $79,34^\circ$ ,  $82,43^\circ$  e  $85,84^\circ$  sendo estes respectivamente referentes às reflexões dos planos (110), (020), (002), (111), (021), (112), (022), (200), (130), (113), (023), (202), (221) e (132) da fase  $\text{Co}_2\text{C}$  (ICSD 16895). Nesta amostra não é observada a presença de um pequeno pico de difração localizado em  $2\theta \sim 44^\circ$  referente a reflexão do plano (111) da fase metálica Co FCC, como observado nas amostras Co6, Co7 e Co8. O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) foi calculado utilizando a reflexão do plano (111) da fase  $\text{Co}_2\text{C}$ , obtendo-se o valor de ( $L_{111}$ ) equivalente 33,7 nm o qual não indica mudanças significativas de tamanho em relação às nanopartículas da amostra Co8.

A amostra rGO-Ni2 é caracterizada pelos picos de difração com máximos localizados em  $2\theta$  equivalentes à  $39,21^\circ$ ,  $41,58^\circ$ ,  $44,61^\circ$ ,  $58,49^\circ$ ,  $71,07^\circ$ ,  $78,03^\circ$ . Apesar de não ser observado os picos referentes a super-rede romboédrica, as reflexões anteriormente citadas podem ser atribuídas respectivamente às reflexões dos planos ( $2\bar{1}0$ ), (006), ( $2\bar{1}3$ ), ( $2\bar{1}6$ ), (300) e ( $2\bar{1}9$ ) da fase  $\text{Ni}_3\text{C}$  uma vez que há um deslocamento dos picos das amostras para menores ângulos em relação ao padrão metálico Ni HCP, principalmente na região de  $80-90^\circ$ . Além disso, também é observado uma pequena reflexão localizada em  $51,57^\circ$  em  $2\theta$  referente à reflexão do plano (200) da fase Ni FCC indicando um pequeno resquício da fase metálica, que provavelmente foi formada durante a injeção a quente de GO. O diâmetro médio do cristalito ( $L_{hkl}$ ) foi calculado utilizando a reflexão do plano ( $2\bar{1}3$ ) da fase  $\text{Ni}_3\text{C}$ , obtendo-

## 4. Resultados e Discussão

se o valor de  $L_{2\bar{1}3}$  equivalente a 35,9 nm que não indica mudanças significativas de tamanho em relação às nanopartículas da amostra Ni2.

Figura 54. Difratogramas de raios X das amostras rGO-Co2, rGO-Ni2 e ampliação, evidenciando as reflexões referentes a superrede romboédrica e a diferença de posições dos padrões em região de alto ângulo. Os padrões de difração das fases  $\text{Co}_2\text{C}$  (ICSD 16895) e  $\text{Ni}_3\text{C}$  (ICSD 192545) são apresentados para comparação.



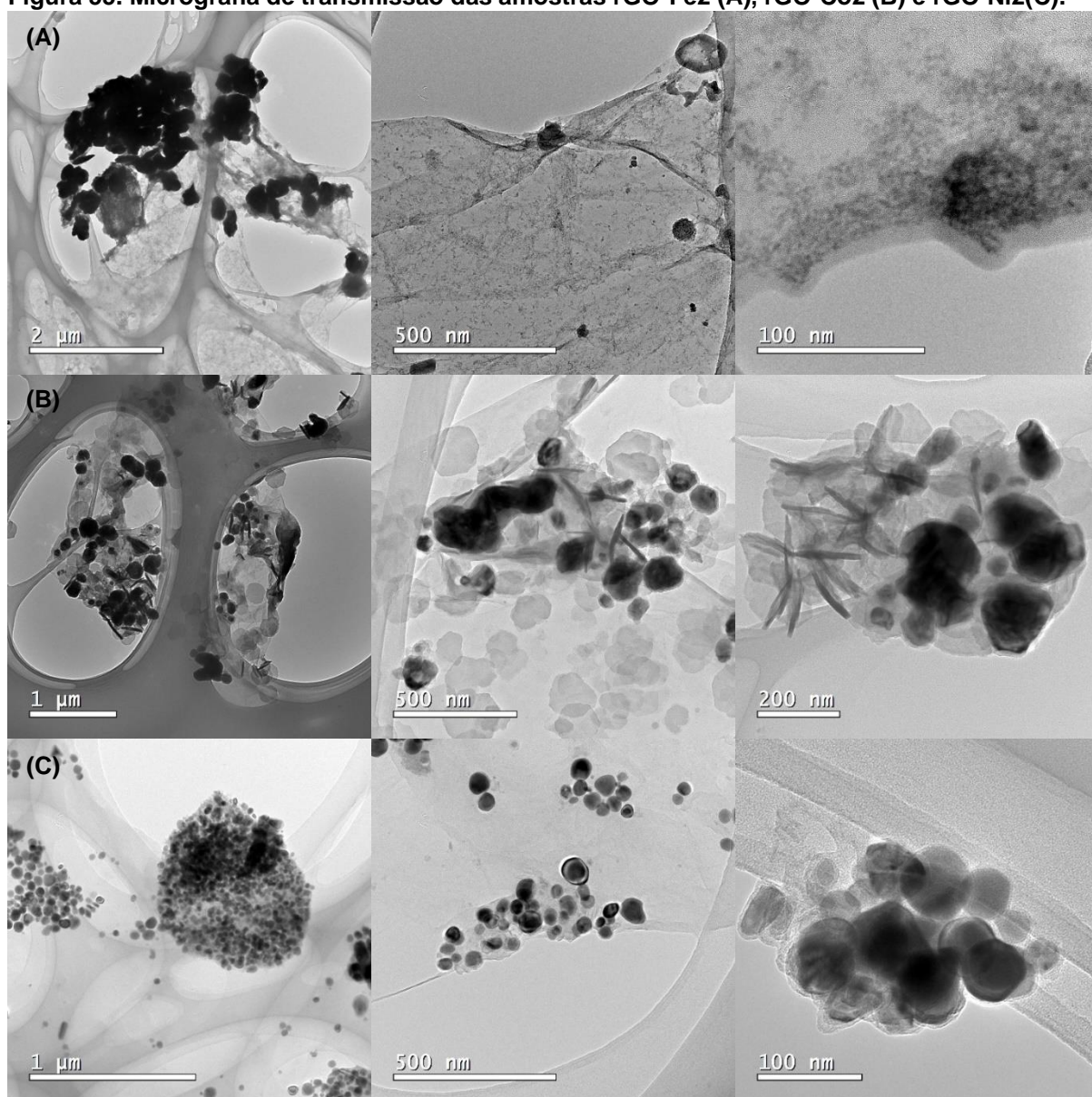
Fonte: Autoria própria.

Para verificar possíveis mudanças na morfologia e tamanhos das partículas, estas três amostras foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão (Figura 55), sendo apresentado o ajuste Lognormal da curva de distribuição de

## 4. Resultados e Discussão

tamanhos (Figura 56). Novamente, observa-se em todas as amostras a presença de aglomerados de partículas que apresentam diferentes morfologias e tamanhos e que recobrem as folhas de rGO de modo não homogêneo. Na amostra rGO-Fe2 foram observados dois diferentes grupos de partículas, o primeiro é constituído aparentemente por partículas de morfologia esférica de tamanho inferior a 10 nm, enquanto o segundo grupo é constituído de partículas com morfologia esferoidal de tamanho superior a 150 nm semelhantes ao observado na amostra Fe5. Por conta da existência destes dois grupos, a distribuição de tamanhos e o ajuste da função Lognormal não foram realizados.

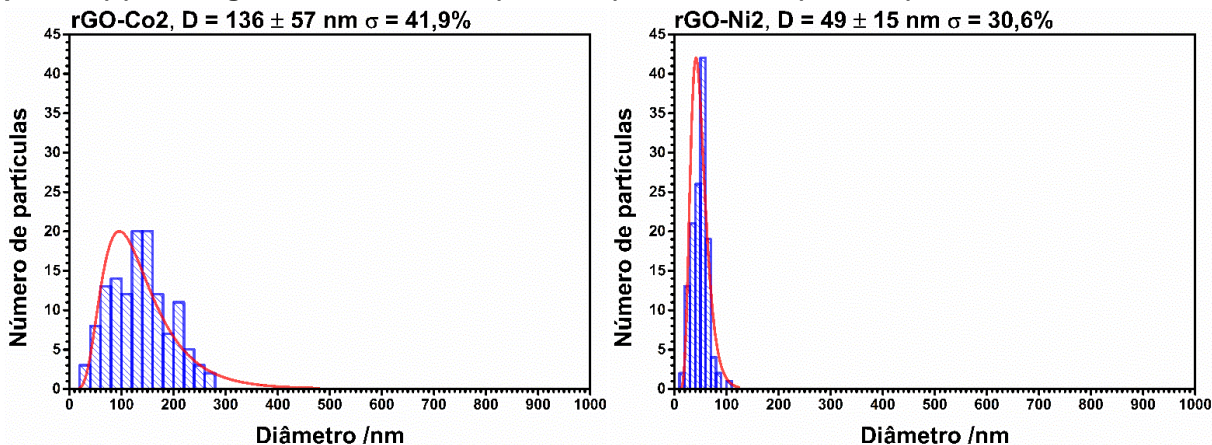
Figura 55. Micrografia de transmissão das amostras rGO-Fe2 (A), rGO-Co2 (B) e rGO-Ni2(C).



Fonte: Autoria própria.

## 4. Resultados e Discussão

Figura 56. Histogramas de contagem de partículas das amostras rGO-Co2 e rGO-Ni2 mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com valores de diâmetro médio ( $D$ ) e desvio padrão ( $s$ ),  $D \pm s$  iguais a:  $136 \pm 57$  nm (rGO-Co2) e  $49 \pm 15$  nm (rGO-Ni2).



Fonte: Autoria própria.

As amostras rGO-Co2 e rGO-Ni2 não apresentaram diferentes grupos de partículas como no caso da amostra rGO-Fe2, sendo observadas partículas de morfologia esferoidal. Estas partículas apresentaram valor de diâmetro médio ( $D$ ) de 136 nm com desvio padrão ( $s$ ) 57 nm, na amostra rGO-Co2, e valor de diâmetro médio ( $D$ ) de 49 nm com desvio padrão ( $s$ ) 15 nm na amostra rGO-Ni2, resultando numa polidispersividade de 41,9% para a amostra rGO-Co2 e de 30,6% para amostra rGO-Ni2. Estes dados indicam que esses sistemas não podem ser considerados monodispersos e mostram o crescimento das partículas de carbeto de Cobalto em comparação com a amostra Co8. Provavelmente, o maior tempo de síntese (3 horas) levou a um processo de envelhecimento das partículas, fazendo com que partículas menores fossem redissolvidas no meio e servissem como fonte de material para o crescimento de partículas maiores. No caso do cobalto também se observa estruturas esferoidais ricas em carbono dado a falta de contraste entre elas e o revestimento do grid.

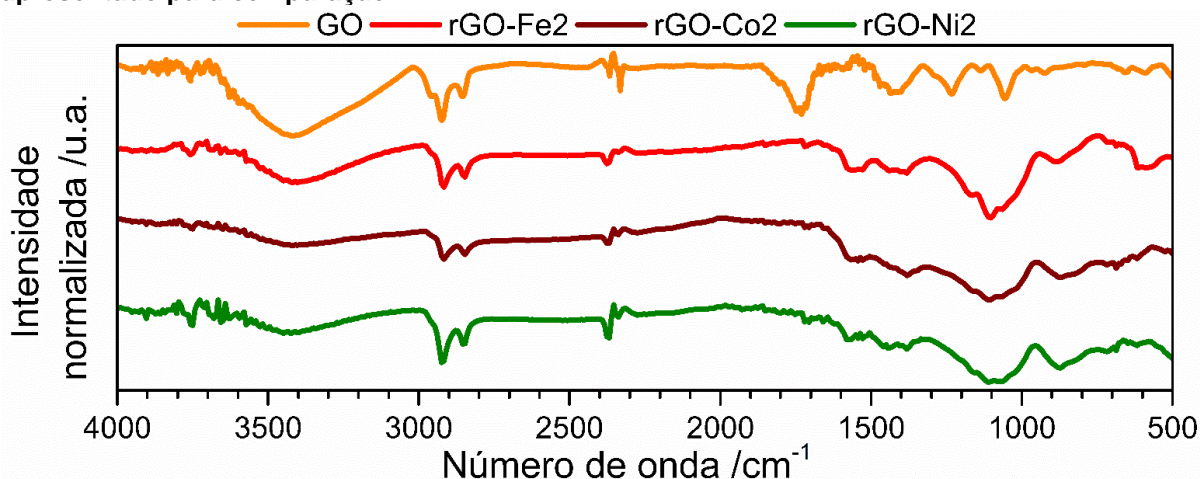
De modo semelhante ao feito para os compósitos obtidos via syn-grafenização, as amostras rGO-Fe2, rGO-Co2 e rGO-Ni2 foram caracterizadas por espectroscopia FTIR e Raman, Figura 57 e Figura 58, como forma de analisar o processo de redução do GO a rGO e de determinar possíveis defeitos estruturais e a presença de grupos funcionais oxigenados remanescentes. O espectro FTIR destas amostras foram normalizados para permitir a comparação qualitativa através da intensidade do sinal. Enquanto na espectroscopia Raman ignorou-se possíveis efeitos sobre as bandas que o revestimento das fases carbeto podem provocar, considerando-se que todo o sinal



## 4. Resultados e Discussão

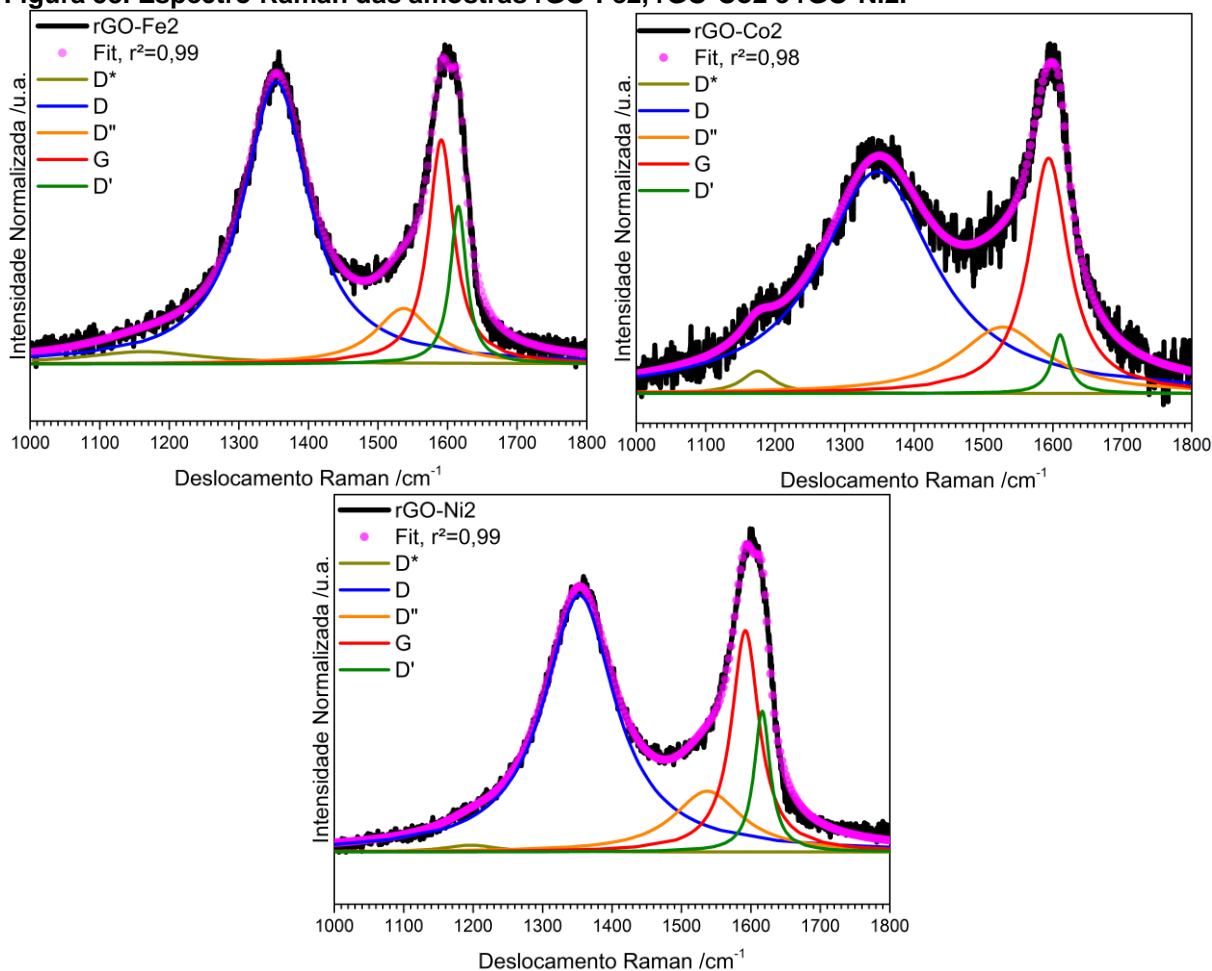
é originado pelo rGO. Os dados referentes aos ajustes das bandas são apresentados na Tabela 14.

Figura 57. Espectro FTIR das amostras rGO-Fe<sub>2</sub>, rGO-Co<sub>2</sub> e rGO-Ni<sub>2</sub>. O espectro do GO é apresentado para comparação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 58. Espectro Raman das amostras rGO-Fe<sub>2</sub>, rGO-Co<sub>2</sub> e rGO-Ni<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

Nestas três amostras é notado o desaparecimento da banda localizada na região de 1700 cm<sup>-1</sup> referente a vibração da ligação C=O, sendo ainda observado bandas com intensidades variadas localizadas em 3000-3600 cm<sup>-1</sup> referente ao

## 4. Resultados e Discussão

estiramento da ligação O-H, na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação O-H, e duas bandas na região de  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramentos da ligação de C-O de grupos epóxido e alcóxido. É preciso ressaltar, no entanto, que todas as bandas referentes aos grupos oxigenados apresentaram significativa diminuição de intensidade e, em alguns casos, desapareceram. Estes resultados são condizentes com a redução do GO em diferentes extensões, mas mais pronunciado que os reportados no processo de syn-grafenização. A presença das bandas de baixa intensidades na região de  $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  podem indicar a presença de oleilamina adsorvida na superfície das folhas de rGO ou das partículas.<sup>59,88,94,98</sup>

**Tabela 14. Posições ( $X_c$ ), intensidade (I), área (A), larguras a meia altura (W) das bandas D\*, D, D'', G e D', e razões entre intensidade, área, largura a meia altura e intensidade sem ajuste (R) das bandas D e G das amostras rGO-Fe2, rGO-Co2 e rGO-Ni2.**

rGO-Fe2						
Banda	$X_c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (%)	A (%)	W ( $\text{cm}^{-1}$ )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1163	4	4	210	= 1,24	= 3,05
D	1354	82	58	114		
D''	1537	16	10	99	W(D)/W(G) = 2,53	R(D)/R(G) = 0,98
G	1591	66	19	45		
D'	1615	46	9	28		
rGO-Co2						
Banda	$X_c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (%)	A (%)	W ( $\text{cm}^{-1}$ )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1175	5	2	57	= 0,94	= 2,76
D	1347	49	58	199		
D''	1528	15	14	156	W(D)/W(G) = 2,88	R(D)/R(G) = 0,53
G	1594	52	24	69		
D'	1610	13	2	28		
rGO-Ni2						
Banda	$X_c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (%)	A (%)	W ( $\text{cm}^{-1}$ )	I(D)/I(G)	A(D)/A(G)
D*	1196	2	1	91	= 1,15	= 2,90
D	1353	75	58	124		
D''	1537	18	13	119	W(D)/W(G) = 2,58	R(D)/R(G) = 0,86
G	1592	65	20	48		
D'	1616	41	8	28		

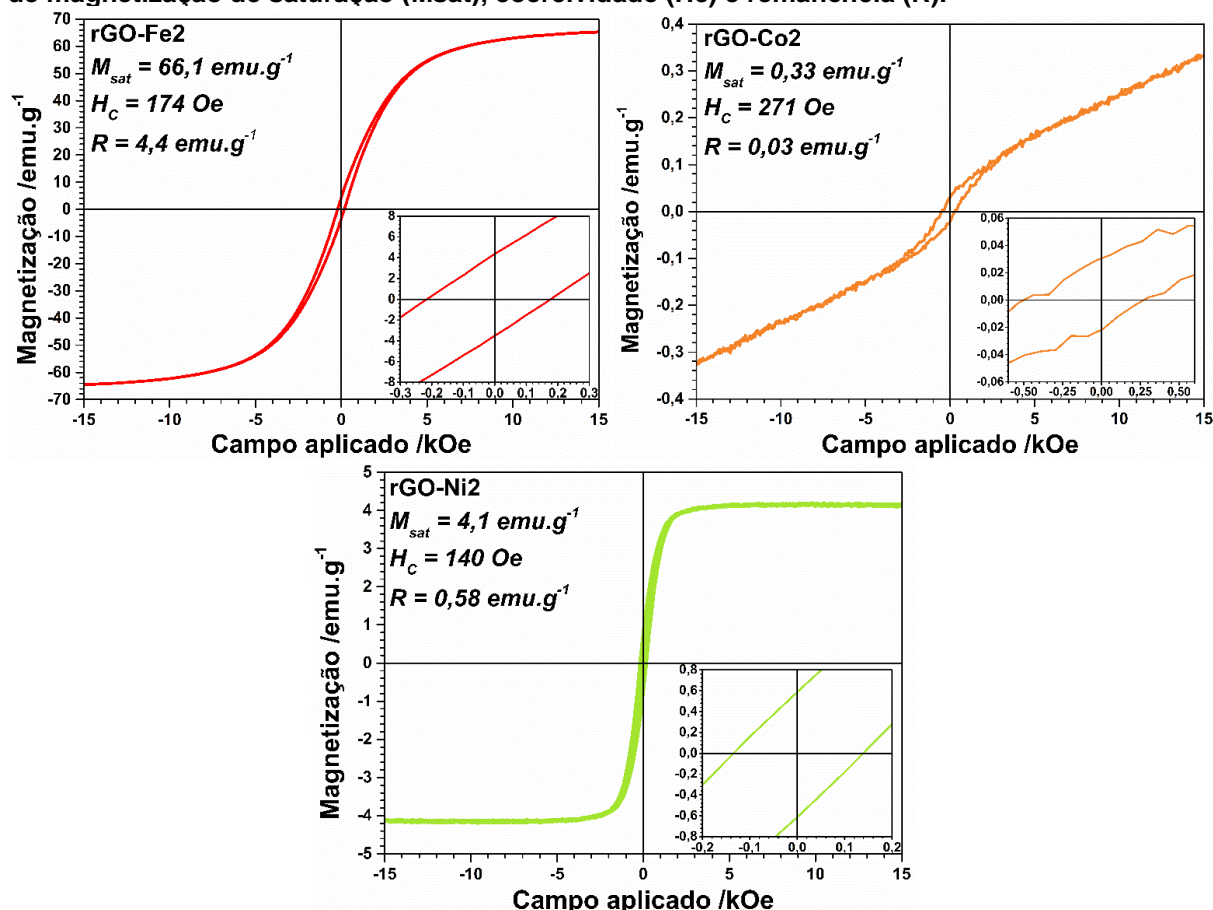
No caso do espectro Raman, em todas as amostras são observadas as bandas D\*, D, D'', G e D', e com valores de razões I(D)/I(G), A(D)/A(G) e W(D)/W(G) próximos aos encontrados no GO, indicando que apesar do processo redutivo confirmado pelo FTIR, não houve mudanças muito significativas na quantidade, tipos de defeitos ou restauração da rede hexagonal quando comparados ao GO, com exceção da razão I(D)/I(G) na amostra de cobalto. Este dado pode estar relacionado com a formação de fases ricas em carbono com características gráficas.

## 4. Resultados e Discussão

Assim como discutido na syn-grafenização, não se encontra uma explicação única para a interpretação destes dados, houve pouca variação nos valores das razões em comparação com o GO, o que pode indicar pequenas variações na quantidade de domínios aromáticos de menor tamanho no rGO ou o aumento no número de defeitos estruturais que as folhas apresentam após o processo de redução e incorporação das partículas, as quais perturbam a estrutura hexagonal das folhas.

Por fim, o comportamento magnético das amostras rGO-Fe<sub>2</sub>, rGO-Co<sub>2</sub> e rGO-Ni<sub>2</sub> foram determinados por magnetometria de amostra vibrante (Figura 59). Não foram encontrados na literatura valores de magnetização de saturação de referência para compósitos entre rGO e NP de carbetos metálicos de Ferro, Cobalto e Níquel.

Figura 59. Curva de magnetização da amostra rGO-Fe<sub>2</sub>, rGO-Co<sub>2</sub> e rGO-Ni<sub>2</sub>, indicando os valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ), coercividade ( $H_c$ ) e remanência ( $R$ ).



Fonte: Autoria própria

A amostra rGO-Fe<sub>2</sub> apresenta comportamento de material ferromagnético do tipo "mole", com magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) de 66,1 emu.g<sup>-1</sup> alcançada quando o campo aplicado era de, aproximadamente, 12 kOe e baixos valores de coercividade ( $H_c$ ) e remanência ( $R$ ), 174 Oe e 4,4 emu.g<sup>-1</sup>. Em comparação com a amostra Fe<sub>5</sub> – utilizada como base deste compósito –, a presença do rGO promoveu redução a

## **4. Resultados e Discussão**

---

quase metade nos valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) e coercividade ( $H_c$ ), enquanto quase não se observa significativas mudanças na remanência ( $R$ ) e na susceptibilidade magnética.

Já a amostra rGO-Co2 apresenta comportamento de material paramagnético diferindo, portanto, do comportamento ferromagnético "mole" observado na amostra de base Co7. Este material apresenta coercividade ( $H_c$ ) de 271 Oe e baixos valores de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) e remanência ( $R$ ), 0,33 emu.g<sup>-1</sup> em 20 kOe e 0,03 emu.g<sup>-1</sup>. Por fim, a amostra rGO-Ni2 possui comportamento de um material ferromagnético do tipo "mole", não apresentando abertura na curva de histerese por conta das baixas coercividade ( $H_c$ ) e magnetização de remanência ( $R$ ), de 140 Oe e 0,58 emu.g<sup>-1</sup>, enquanto o valor de magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) alcançou o máximo quando o campo aplicado era de aproximadamente 2 kOe, sendo equivalente a 4,4 emu.g<sup>-1</sup>. É necessário se atentar, no entanto, que os valores de magnetização de saturação apresentados se referem a massa do compósito e não foram corrigidos para o material magnético, sendo para a massa apenas das nanopartículas de carbetos metálicos. Desta forma, há uma contribuição significativa de material diamagnético, tendo que as folhas de rGO contribuem efetivamente para a diminuição dos valores de saturação esperados para os carbetos metálicos puros.

## 5. Conclusões

---

### 5. Conclusões

A principal contribuição deste trabalho foi desenvolver uma rota de síntese em fase líquida e realizar caracterizações de nanopartículas (NP) de carbetos metálicos,  $M_xC_y$  (com  $M = Fe, Co, Ni, Mo$  e  $W$ ) sintetizados a  $340^\circ C$  via reação de decomposição térmica de acetilacetonatos e carbonis metálicos mediada por oleilamina e, em alguns casos, induzida por íons brometo. As condições de síntese foram estudadas e ajustadas resultando na obtenção de (i) nanopartículas de carbetos de ferro ( $Fe_3C$  e  $Fe_5C_2$ ), cobalto ( $Co_2C$ ) e níquel ( $Ni_3C$ ) com diferentes faixas de tamanho e propriedades magnéticas e (ii) nanopartículas ultra-pequenas de carbetos de molibdênio ( $MoC_{0.75}$ ) e tungstênio ( $WC_{1-x}$ ). Apenas nos casos dos precursores de ferro, cobalto e níquel, utilizados na forma de acetilacetonatos metálicos, a presença de íons brometo no meio de reação se mostrou essencial para a obtenção da fase carbeto, sendo desnecessário nos casos dos precursores de molibdênio e tungstênio, empregados na forma de carbonis metálicos.

Por meio de pequenos ajustes nas metodologias de síntese dos carbetos para as estratégias de produção de compósitos – syn-grafenização (SG) e pós-grafenização (PG) – foi possível sintetizar materiais híbridos de óxido de grafeno reduzido (rGO) e NP de carbetos ( $Fe, Co, Ni, Mo, W$ ) ou NP metálica ( $Fe, Co, Ni$ ) via redução in situ do óxido de grafeno (GO) a rGO. O método de SG foi eficiente para produzir os materiais híbridos rGO/NP de carbetos de molibdênio e tungstênio, com ótima redução do GO a rGO e NP distribuídas uniformemente pelas folhas. Para os metais ferro, cobalto e níquel, no entanto, o sistema não mostrou poder redutor e/ou de carburação para promover boa redução do GO e a formação da fase carbeto, resultando em híbridos de rGO/NP metálicas de ferro (BCC), cobalto (FCC e HCP) e níquel (FCC) distribuídas de modo não uniforme sobre as folhas. A metodologia de PG foi então ajustada para esses três metais, resultando na formação dos materiais híbridos rGO/NP de carbetos de ferro ( $Fe_3C$  e  $Fe_5C_2$ ), cobalto ( $Co_2C$ ) e níquel ( $Ni_3C$ ) distribuídas de modo não uniforme sobre as folhas.

## 6. Perspectivas

---

### 6. Perspectivas

Nos sistemas em que foram utilizados os precursores  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$  e  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  se obteve NP com elevadas faixas de distribuição de tamanhos e diferentes morfologia, provavelmente devido à lenta taxa de nucleação, o que dificulta potenciais aplicações que necessitem de um fino controle sobre as propriedades do material. Uma etapa mais rápida de nucleação e um fino controle de tamanho e morfologia podem ser obtidos quando precursores metálicos no estado de oxidação 0 – e que sofram rápida decomposição – são utilizados, como  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , conforme observado no caso de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  e  $\text{W}(\text{CO})_6$ .<sup>16,81,83,120</sup> Entretanto, reagentes carbonis são altamente tóxicos, instáveis e voláteis. Um estudo futuro para avaliar e ajustar parâmetros de síntese na etapa de nucleação das nanopartículas de Fe, Co e Ni pode ser de grande valia para melhorar o controle da distribuição de forma e tamanho das NP de carbetos sintetizadas via precursor acetilacetato metálico.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman forneceram informações como extensão e características de cristalinidade do carbono que forma o revestimento observado nas NP. Não se possui informações sobre a composição deste revestimento, se é formado ou não por uma interface de composição linear ou composições intermediárias entre as regiões mais ricas em metal ou carbono. Nas sínteses em que o íon  $\text{Ni}^{2+}$  foi utilizado não se sabe onde estes átomos estão localizados, se constituem apenas o núcleo das partículas ou se estão distribuídos por toda a sua extensão. O mapeamento destas regiões via técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X utilizando microscopia de transmissão de alta-resolução permitirá solucionar estas dúvidas e deverá ser realizado no LNNano em Campinas.

No decorrer do trabalho, devido à pandemia da Covid-19, não se conseguiu realizar testes para potenciais aplicações dos materiais aqui sintetizados, sobretudo como catalisadores suportados para remediação ambiental e conversão de energia. Na literatura encontram-se diversos artigos sobre diferentes aplicações destes carbetos como materiais catalíticos, eletrocatalíticos e em aplicações biológicas, tornando ainda mais interessante testar estes materiais. A seguir, um compilado com as aplicações encontradas para cada carbetto metálico aqui sintetizado:

- Carbetos de Ferro: partículas com alta taxa de absorção específica (SARs) para aplicações em hipertermia magnética,<sup>106,107,124</sup> elevada seletividade para catálise de reações do tipo Fischer-Tropsch,<sup>16,125–127</sup> catalisador para reações de

## 6. Perspectivas

---

hidrogenação de  $\text{CO}_x$ <sup>128,129</sup> e eletrocatalisador para reação de evolução de hidrogênio.<sup>129,130</sup>

- Carbetos de Cobalto: elevada seletividade para catálise de reações do tipo Fischer-Tropsch<sup>131–133</sup> e eletrocatalisador para reações de evolução de hidrogênio oxigênio.<sup>81,134,135</sup>
- Carbetos de Níquel: aplicações como material em baterias<sup>136,137</sup> e eletrocatalisador para reações de evolução de hidrogênio e oxigênio.<sup>137–139</sup>
- Carbetos de Molibdênio: catalisador para hidrogenação de  $\text{CO}_x$ <sup>83,140</sup> e eletrocatalisador para reação de evolução de hidrogênio.<sup>141–143</sup>
- Carbetos de Tungstênio: catalisador para reação de hidrogenação de  $\text{CO}$ <sup>140</sup> e eletrocatalisador para reação de evolução de hidrogênio.<sup>144–146</sup>

Algumas dessas aplicações, utilizando os diferentes materiais obtidos – como catalisadores ou agentes hipertérmicos –, já foram iniciadas e devem ter continuidade para avaliar o seu potencial de aplicação.

## 7. Referências Bibliográficas

---

### 7. Referências Bibliográficas

1. Carbon. in *Chemistry of the Elements* p. 268–327, (Elsevier, 1997). doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50014-6.
2. Kosolapova, T. Y. *Carbides*. (Springer US, 1995). doi:10.1007/978-1-4684-8006-1.
3. Hajek, B.; Karen, P.; Brozek, V. Hydrolyzable Carbides: Relationships between their Structure and the Composition of their Hydrolysis Products. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 8, p. 117–160, 1986.
4. Samsonov, G. V. On the problem of the classification of carbides. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 4, p. 75–81, 1965.
5. Lussac, G.; Union, S. Boron. in *Chemistry of the Elements* p. 139–215, (Elsevier, 1997). doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50012-2.
6. Thomson, T. Silicon. in *Chemistry of the Elements* vol. 6 p. 328–366, (Elsevier, 1997).
7. Hwu, H. H.; Chen, J. G. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 185–212, 2005.
8. Fukai, Y. *The Metal-Hydrogen System*. vol. 21 (Springer Berlin Heidelberg, 2005).
9. Lengauer, W. Carbides: Transition-Metal Solid-State Chemistry. in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2012). doi:10.1002/9781119951438.eibc0032.pub2.
10. Oyama, S. T. Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides. in *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* p. 1–27, (Springer Netherlands, 1996). doi:10.1007/978-94-009-1565-7\_1.
11. Goldschmidt, H. J. *Interstitial Alloys*. *Interstitial Alloys* (Springer US, 1967). doi:10.1007/978-1-4899-5880-8.
12. Hägg, G. Solid Solutions with a Varying Number of Atoms in the Unit Cell. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 91, 1935.
13. Pierson, H. O. Interstitial Carbides, Structure and Composition. in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* p. 17–54, (Elsevier, 1996). doi:10.1016/B978-081551392-6.50004-0.
14. Smith, D. W. Periodicity and atomic properties. in *Inorganic Substances* p. 108–137, (Cambridge University Press, 1990). doi:10.1017/CBO9780511622922.005.
15. Predel, B.; Hoch, M.; Pool, M. *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria*. (Springer Berlin Heidelberg, 2004). doi:10.1007/978-3-662-09276-7.
16. Yang, C.; Zhao, H.; Hou, Y.; Ma, D. Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> Nanoparticles: A Facile Bromide-Induced Synthesis and as an Active Phase for Fischer–Tropsch Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 15814–15821, 2012.
17. Lai, X.; Zhu, F.; Liu, J.; Zhang, D.; Hu, Y.; Finkelstein, G. J.; Dera, P.; Chen, B.



## 7. Referências Bibliográficas

---

- The high-pressure anisotropic thermoelastic properties of a potential inner core carbon-bearing phase, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, by single-crystal X-ray diffraction. **American Mineralogist**, v. 103, p. 1568–1574, 2018.
18. Jung, H.; Thomson, W. J. Dynamic X-Ray Diffraction Study of an Unreduced Iron Oxide Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 139, p. 375–382, 1993.
  19. Nagakura, S. Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part III. Iron Carbides. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 14, p. 186–195, 1959.
  20. Okamoto, H. The C-Fe (carbon-iron) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13, p. 543–565, 1992.
  21. Nagakura, S. Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part IV. Cobalt Carbides. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 16, p. 1213–1219, 1961.
  22. Nagakura, S. Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part I. Formation and Decomposition of Nickel Carbide. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 12, p. 482–494, 1957.
  23. Nagakura, S. Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part II. Crystal Structure Analysis of Nickel Carbide. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 13, p. 1005–1014, 1958.
  24. Schaefer, Z. L.; Weeber, K. M.; Misra, R.; Schiffer, P.; Schaak, R. E. Bridging hcp-Ni and Ni<sub>3</sub>C via a Ni<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub> Solid Solution: Tunable Composition and Magnetism in Colloidal Nickel Carbide Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 2475–2480, 2011.
  25. Ishida, K.; Nishizawa, T. The C-Co(Carbon-Cobalt) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, p. 417–424, 1991.
  26. Singleton, M.; Nash, P. The C-Ni (Carbon-Nickel) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 10, p. 121–126, 1989.
  27. Pierson, H. O. Carbides of Group VI. in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* p. 100–117, (Elsevier, 1996). doi:10.1016/B978-081551392-6.50007-6.
  28. Hugosson, H. W.; Eriksson, O.; Jansson, U.; Johansson, B. Phase stabilities and homogeneity ranges in 4d-transition-metal carbides: A theoretical study. **Physical Review B**, v. 63, p. 134108, 2001.
  29. Hugosson, H. W.; Eriksson, O.; Nordström, L.; Jansson, U.; Fast, L.; Delin, A.; Wills, J. M.; Johansson, B. Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 3758–3767, 1999.
  30. Kouvetdkis, J.; Brewer, L. Temperature stability range of the binary MoC phase. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13, p. 601–604, 1992.
  31. Andersson, J.-O. Thermodynamic properties of Mo-C. **Calphad**, v. 12, p. 1–8, 1988.
  32. Page, K.; Li, J.; Savinelli, R.; Szumila, H. N.; Zhang, J.; Stalick, J. K.; Proffen, T.; Scott, S. L.; Seshadri, R. Reciprocal-space and real-space neutron investigation

## 7. Referências Bibliográficas

---

- of nanostructured Mo<sub>2</sub>C and WC. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 1499–1510, 2008.
33. Kurlov, A. S.; Gusev, A. I. Neutron and x-ray diffraction study and symmetry analysis of phase transformations in lower tungsten carbide W<sub>2</sub>C. **Physical Review B**, v. 76, p. 174115, 2007.
  34. Kurlov, A. S.; Gusev, A. I. Phase equilibria in the W–C system and tungsten carbides. **Russian Chemical Reviews**, v. 75, p. 617–636, 2006.
  35. Demetriou, M. D.; Ghoniem, N. M.; Lavine, A. S. Computation of metastable phases in tungsten-carbon system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, p. 305–309, 2002.
  36. Chakraborti, A.; Vast, N.; Le Godec, Y. Synthesis of boron carbide from its elements at high pressures and high temperatures. **Solid State Sciences**, v. 104, p. 106265, 2020.
  37. Cliche, G.; Dallaire, S. Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals. **Materials Science and Engineering: A**, v. 148, p. 319–328, 1991.
  38. Gubernat, A.; Rutkowski, P.; Grabowski, G.; Zientara, D. Hot pressing of tungsten carbide with and without sintering additives. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 43, p. 193–199, 2014.
  39. Bamberger, C. E.; MacDougall, C. S.; Cavin, O. B. Formation of molybdenum carbides by reaction of molybdenum compounds with molten sodium cyanide. **Reactivity of Solids**, v. 6, p. 369–372, 1989.
  40. Zhang, K.; Shi, Z.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Ge, B.; Xia, H.; Guo, Y.; Qiao, G. Molten salt synthesis of continuous tungsten carbide coatings on graphite flakes. **Ceramics International**, v. 43, p. 8089–8097, 2017.
  41. Lu, J.; Jansson, U. Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of nanocrystallinity. **Thin Solid Films**, v. 396, p. 53–61, 2001.
  42. Dushik, V. V.; Rozhanskii, N. V.; Lifshits, V. O.; Rybkina, T. V.; Kuzmin, V. P. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes. **Materials Letters**, v. 228, p. 164–167, 2018.
  43. Sezer, A. O.; Brand, J. I. Chemical vapor deposition of boron carbide. **Materials Science and Engineering: B**, v. 79, p. 191–202, 2001.
  44. Sun, Y.-M.; Lee, S. .; Lemonds, A. .; Engbrecht, E. .; Veldman, S.; Lozano, J.; White, J. .; Ekerdt, J. .; Emesh, I.; Pfeifer, K. Low temperature chemical vapor deposition of tungsten carbide for copper diffusion barriers. **Thin Solid Films**, v. 397, p. 109–115, 2001.
  45. Shen, Y. Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 13114–13188, 2015.
  46. Eick, B. M.; Youngblood, J. P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1159–1171, 2009.

## 7. Referências Bibliográficas

---

47. Stephens, F. A.; Williamson, D. L.; Hager, J. P. Monitoring iron carbide production from iron ore by quantitative Mössbauer spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 76, p. 354–356, 1993.
48. Park, E.; Ostrovski, O.; Zhang, J.; Thomson, S.; Howe, R. Characterization of phases formed in the iron carbide process by X-ray diffraction, mossbauer, X-ray photoelectron spectroscopy, and raman spectroscopy analyses. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 32, p. 839–845, 2001.
49. Jr., F. M. S. Process for the direct production of steel - U.S. Patent no. 4053301. 1977. doi:10.1021/ie50031a634.
50. Zhang, J.; Ostrovski, O. Effect of Sulphur on Iron Carbide Formation and Stability. **ISIJ International**, v. 41, p. 340–344, 2001.
51. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.
52. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.
53. Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 132–145, 2010.
54. Lee, X. J.; Hiew, B. Y. Z.; Lai, K. C.; Lee, L. Y.; Gan, S.; Thangalazhy-Gopakumar, S.; Rigby, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, 2019.
55. Lin, L. et al. Towards super-clean graphene. **Nature communications**, v. 10, p. 1912, 2019.
56. Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 1459–1476, 2012.
57. Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. **Advanced Materials**, v. 23, p. 1089–1115, 2011.
58. Lawal, A. T. Graphene-based nano composites and their applications. A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 141, p. 111384, 2019.
59. Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, p. 10560–10564, 2008.
60. Sundaram, R. S. Chemically derived graphene. in (Elsevier, 2014). doi:10.1533/9780857099334.1.50.
61. Vinet, L.; Zhedanov, A. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859.
62. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898.
63. Hofmann, U.; König, E. Untersuchungen über Graphitoxyd. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 234, p. 311–336, 1937.

## 7. Referências Bibliográficas

---

64. Poh, H. L.; Šaněk, F.; Ambrosi, A.; Zhao, G.; Sofer, Z.; Pumera, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, p. 3515, 2012.
65. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339–1339, 1958.
66. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806–4814, 2010.
67. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A. S.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Correction to: Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 12, p. 2078, 2018.
68. Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 2532, 2009.
69. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 1222–1244, 2007.
70. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 908–931, 2019.
71. Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, 2019.
72. Das, S.; Mukherjee, A.; Sengupta, G.; Singh, V. K. Overview of nanomaterials synthesis methods, characterization techniques and effect on seed germination. in *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants* p. 371–401, (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-818598-8.00018-3.
73. Rane, A. V.; Kanny, K.; Abitha, V. K.; Thomas, S. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* p. 121–139, (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
74. Beck, W.; Souza, C. G. S.; Silva, T. L.; Jafelicci, M.; Varanda, L. C. Formation Mechanism via a Heterocoagulation Approach of FePt Nanoparticles Using the Modified Polyol Process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 10475–10482, 2011.
75. Feldmann, C.; Jungk, H.-O. Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 359–362, 2001.
76. Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J.-Y.; Sicard, L.; Viau, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 5187–5233, 2018.
77. FIEVET, F.; LAGIER, J.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous

## 7. Referências Bibliográficas

---

- and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32–33, p. 198–205, 1989.
78. Sun, S. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989–1992, 2000.
79. Varanda, L. C.; Jafelicci, M. Self-Assembled FePt Nanocrystals with Large Coercivity: Reduction of the fcc-to-L1<sub>0</sub> Ordering Temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 11062–11066, 2006.
80. Martinêz, G. A. L. Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química. (Universidade de São Paulo, 2013). doi:10.11606/D.75.2013.tde-30072013-093936.
81. Li, S.; Yang, C.; Yin, Z.; Yang, H.; Chen, Y.; Lin, L.; Li, M.; Li, W.; Hu, G.; Ma, D. Wet-chemistry synthesis of cobalt carbide nanoparticles as highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Nano Research**, v. 10, p. 1322–1328, 2017.
82. Goto, Y.; Taniguchi, K.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Ohashi, N.; Ueda, S.; Yoshikawa, H.; Yamashita, Y.; Oohashi, H.; Kobayashi, K. Formation of Ni<sub>3</sub>C Nanocrystals by Thermolysis of Nickel Acetylacetonate in Oleylamine: Characterization Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4156–4160, 2008.
83. Baddour, F. G.; Roberts, E. J.; To, A. T.; Wang, L.; Habas, S. E.; Ruddy, D. A.; Bedford, N. M.; Wright, J.; Nash, C. P.; Schaidle, J. A.; Brutchey, R. L.; Malmstadt, N. An Exceptionally Mild and Scalable Solution-Phase Synthesis of Molybdenum Carbide Nanoparticles for Thermocatalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, p. 1010–1019, 2020.
84. Gómez-Marín, A. M.; Bott-Neto, J. L.; Souza, J. B.; Silva, T. L.; Beck, W.; Varanda, L. C.; Ticianelli, E. A. Electrocatalytic Activity of Different Phases of Molybdenum Carbide/Carbon and Platinum-Molybdenum Carbide/Carbon Composites toward the Oxygen Reduction Reaction. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570–1579, 2016.
85. Baddour, F. G.; Roberts, E. J.; To, A. T.; Wang, L.; Habas, S. E.; Ruddy, D. A.; Bedford, N. M.; Wright, J.; Nash, C. P.; Schaidle, J. A.; Brutchey, R. L.; Malmstadt, N. Supporting Information An Exceptionally Mild and Scalable Solution-Phase Synthesis of Molybdenum Carbide Nanoparticles for Thermocatalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, p. 1010–1019, 2020.
86. Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1465–1476, 2013.
87. Baranov, D.; Lynch, M. J.; Curtis, A. C.; Carollo, A. R.; Douglass, C. R.; Mateo-Tejada, A. M.; Jonas, D. M. Purification of Oleylamine for Materials Synthesis and Spectroscopic Diagnostics for trans Isomers. **Chemistry of Materials**, v. 31, p. 1223–1230, 2019.
88. Albers, R. F.; Bini, R. A.; Souza, J. B.; Machado, D. T.; Varanda, L. C. A general one-pot synthetic strategy to reduced graphene oxide (rGO) and rGO-

## 7. Referências Bibliográficas

---

- nanoparticle hybrid materials. **Carbon**, v. 143, p. 73–84, 2019.
89. ICSD - Inorganic Crystal Structured Database. <https://bdec.dotlib.com.br/bridge/index/5>.
  90. Momma, K.; Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 653–658, 2008.
  91. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102–113, 1978.
  92. Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*. (Oxford University Press, 2001).
  93. Claramunt, S.; Varea, A.; López-Díaz, D.; Velázquez, M. M.; Cornet, A.; Cirera, A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 10123–10129, 2015.
  94. Albers, R. F.; Bini, R. A.; Souza, J. B.; Machado, D. T.; Varanda, L. C. Supporting Information A general one-pot synthetic strategy to reduced graphene oxide (rGO) and rGO-nanoparticle hybrid materials. **Carbon**, v. 143, p. 73–84, 2019.
  95. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, v. 64, p. 075414, 2001.
  96. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095–14107, 2000.
  97. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47–57, 2007.
  98. Bera, M.; Chandravati; Gupta, P.; Maji, P. K. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, p. 902–912, 2018.
  99. Caçado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, p. 3190–3196, 2011.
  100. Caçado, L. G.; Da Silva, M. G.; Martins Ferreira, E. H.; Hof, F.; Kampioti, K.; Huang, K.; Pénicaud, A.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Jorio, A. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Materials**, v. 4, 2017.
  101. Lacroix, L.-M.; Frey Huls, N.; Ho, D.; Sun, X.; Cheng, K.; Sun, S. Stable Single-Crystalline Body Centered Cubic Fe Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 11, p. 1641–1645, 2011.
  102. Yang, Z.; Zhao, T.; Huang, X.; Chu, X.; Tang, T.; Ju, Y.; Wang, Q.; Hou, Y.; Gao, S. Modulating the phases of iron carbide nanoparticles: from a perspective of

## 7. Referências Bibliográficas

---

- interfering with the carbon penetration of Fe@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by selectively adsorbed halide ions. **Chemical Science**, v. 8, p. 473–481, 2017.
103. Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. **Science**, v. 274, p. 1701–1703, 1996.
104. Lee, K.-H.; Cho, J.-M.; Sigmund, W. Control of growth orientation for carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 448–450, 2003.
105. Le Normand, F.; Cojocaru, C. S.; Ersen, O.; Legagneux, P.; Gangloff, L.; Fleaca, C.; Alexandrescu, R.; Dumitrache, F.; Morjan, I. Aligned carbon nanotubes catalytically grown on iron-based nanoparticles obtained by laser-induced CVD. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1058–1066, 2007.
106. Bordet, A.; Landis, R. F.; Lee, Y.; Tonga, G. Y.; Asensio, J. M.; Li, C.-H.; Fazzini, P.-F.; Soulantica, K.; Rotello, V. M.; Chaudret, B. Water-Dispersible and Biocompatible Iron Carbide Nanoparticles with High Specific Absorption Rate. **ACS Nano**, v. 13, p. 2870–2878, 2019.
107. Meffre, A.; Mehdaoui, B.; Kelsen, V.; Fazzini, P. F.; Carrey, J.; Lachaize, S.; Respaud, M.; Chaudret, B. A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties. **Nano Letters**, v. 12, p. 4722–4728, 2012.
108. Caizer, C. Nanoparticle Size Effect on Some Magnetic Properties. in *Handbook of Nanoparticles* (ed. Aliofkhaeaei, M.) p. 475–519, (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-15338-4\_24.
109. Puentes, V. F.; Krishanan, K. M.; Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal shape and size control. **Science**, v. 291, p. 2115–2117, 2001.
110. Kitakami, O.; Sato, H.; Shimada, Y.; Sato, F.; Tanaka, M. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles. **Physical Review B**, v. 56, p. 13849–13854, 1997.
111. Lin, H.; Liu, J.-X.; Fan, H.-J.; Li, W.-X. Morphology Evolution of FCC and HCP Cobalt Induced by a CO Atmosphere from Ab Initio Thermodynamics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, p. 23200–23209, 2020.
112. Zhang, S.; Liu, X.; Shao, Z.; Wang, H.; Sun, Y. Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to ethanol over supported Co<sub>2</sub>C catalysts: Studies on support effects and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 382, p. 86–96, 2020.
113. Zhang, H.; Liang, C.; Liu, J.; Tian, Z.; Shao, G. The formation of onion-like carbon-encapsulated cobalt carbide core/shell nanoparticles by the laser ablation of metallic cobalt in acetone. **Carbon**, v. 55, p. 108–115, 2013.
114. Zhang, Y.; Zhu, Y.; Wang, K.; Li, D.; Wang, D.; Ding, F.; Meng, D.; Wang, X.; Choi, C.; Zhang, Z. Controlled synthesis of Co<sub>2</sub>C nanochains using cobalt laurate as precursor: Structure, growth mechanism and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, p. 71–77, 2018.
115. Huba, Z. J.; Carpenter, E. E. Size and phase control of cobalt–carbide nanoparticles using OH<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> anions in a polyol process. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 07B529, 2012.

## 7. Referências Bibliográficas

---

116. Hasin, P. Low-Temperature Synthesis of Mesoporous Cobalt(II) Carbide Using Graphene Oxide as a Carbon Source. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 4726–4732, 2014.
117. Xing, M.; Mohapatra, J.; Zeng, F.; Ping Liu, J. Magnetic properties of nickel carbide nanoparticles with enhanced coercivity. **AIP Advances**, v. 8, p. 056308, 2018.
118. Fujieda, S.; Shinoda, K.; Suzuki, S.; Jeyadevan, B. Synthesis of Ni Carbide Nanoparticles with Ni<sub>3</sub>C-Type Structure in Polyol Solution Containing Dispersant. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 53, p. 1716–1720, 2012.
119. Wu, D.; Zhang, C.; Liang, C.; Zhu, Y.; Xu, S.; Xiong, D.; Xue, S.; Wang, L.; Chu, P. K. Preparation of multi-layer graphene on nickel-coated silicon microchannel plates by a hydrothermal carbonization procedure and its improved field emission properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 2079–2087, 2016.
120. Kura, H.; Takahashi, M.; Ogawa, T. Synthesis of Monodisperse Iron Nanoparticles with a High Saturation Magnetization Using an Fe(CO)<sub>x</sub>-Oleylamine Reacted Precursor. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 5835–5838, 2010.
121. Joseyphus, R. J.; Shinoda, K.; Kodama, D.; Jeyadevan, B. Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 487–493, 2010.
122. Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mazaheri, M.; Shaterian, M. Preparation of cobalt nanoparticles from [bis(salicylidene)cobalt(II)]-oleylamine complex by thermal decomposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 575–578, 2008.
123. Shao, H.; Huang, Y.; Lee, H.; Suh, Y. J.; Kim, C. O. Cobalt nanoparticles synthesis from Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> by thermal decomposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 304, p. e28–e30, 2006.
124. Yu, J.; Chen, F.; Gao, W.; Ju, Y.; Chu, X.; Che, S.; Sheng, F.; Hou, Y. Iron carbide nanoparticles: an innovative nanoplatform for biomedical applications. **Nanoscale Horizons**, v. 2, p. 81–88, 2017.
125. Hong, S. Y.; Chun, D. H.; Yang, J.-I.; Jung, H.; Lee, H.-T.; Hong, S.; Jang, S.; Lim, J. T.; Kim, C. S.; Park, J. C. A new synthesis of carbon encapsulated Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> nanoparticles for high-temperature Fischer–Tropsch synthesis. **Nanoscale**, v. 7, p. 16616–16620, 2015.
126. Wang, P.; Chen, W.; Chiang, F.-K.; Dugulan, A. I.; Song, Y.; Pestman, R.; Zhang, K.; Yao, J.; Feng, B.; Miao, P.; Xu, W.; Hensen, E. J. M. Synthesis of stable and low-CO<sub>2</sub> selective ε-iron carbide Fischer-Tropsch catalysts. **Science Advances**, v. 4, p. eaau2947, 2018.
127. Wezendonk, T. A.; Sun, X.; Dugulan, A. I.; van Hoof, A. J. F.; Hensen, E. J. M.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 362, p. 106–117, 2018.



## 7. Referências Bibliográficas

---

128. Bordet, A.; Lacroix, L.-M.; Fazzini, P.-F.; Carrey, J.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Magnetically Induced Continuous CO<sub>2</sub> Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 15894–15898, 2016.
129. Li, S.; Yang, J.; Song, C.; Zhu, Q.; Xiao, D.; Ma, D. Iron Carbides: Control Synthesis and Catalytic Applications in CO<sub>x</sub> Hydrogenation and Electrochemical HER. **Advanced Materials**, v. 31, p. 1901796, 2019.
130. Li, S.; Ren, P.; Yang, C.; Liu, X.; Yin, Z.; Li, W.; Yang, H.; Li, J.; Wang, X.; Wang, Y.; Cao, R.; Lin, L.; Yao, S.; Wen, X.; Ma, D. Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> nanoparticles as low-cost HER electrocatalyst: the importance of Co substitution. **Science Bulletin**, v. 63, p. 1358–1363, 2018.
131. Pei, Y.-P.; Liu, J.-X.; Zhao, Y.-H.; Ding, Y.-J.; Liu, T.; Dong, W.-D.; Zhu, H.-J.; Su, H.-Y.; Yan, L.; Li, J.-L.; Li, W.-X. High Alcohols Synthesis via Fischer–Tropsch Reaction at Cobalt Metal/Carbide Interface. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 3620–3624, 2015.
132. Dai, Y.; Zhao, Y.; Lin, T.; Li, S.; Yu, F.; An, Y.; Wang, X.; Xiao, K.; Sun, F.; Jiang, Z.; Lu, Y.; Wang, H.; Zhong, L.; Sun, Y. Particle Size Effects of Cobalt Carbide for Fischer–Tropsch to Olefins. **ACS Catalysis**, v. 9, p. 798–809, 2019.
133. Lin, Q.; Liu, B.; Jiang, F.; Fang, X.; Xu, Y.; Liu, X. Assessing the formation of cobalt carbide and its catalytic performance under realistic reaction conditions and tuning product selectivity in a cobalt-based FTS reaction. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, p. 3238–3258, 2019.
134. Lin, Y.-H.; Huang, P.-C.; Wang, S.-C.; Huang, J.-L. Highly active electrocatalyst cobalt-carbide nanoparticles synthesized by wet-chemistry method for hydrogen evolution reaction. **Modern Physics Letters B**, v. 34, p. 2040022, 2020.
135. Kawashima, K.; Shin, K.; Wygant, B. R.; Kim, J.-H.; Cao, C. L.; Lin, J.; Son, Y. J.; Liu, Y.; Henkelman, G.; Mullins, C. B. Cobalt Metal–Cobalt Carbide Composite Microspheres for Water Reduction Electrocatalysis. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, p. 3909–3918, 2020.
136. Yang, J.; Zhang, X.; Zhou, X.; Hong, Y.; Shao, J.; Zhang, Y.; Yan, Q.; Dong, X. Controlled synthesis of nickel carbide nanoparticles and their application in lithium storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 940–946, 2018.
137. Xiong, W.; Guo, Q.; Guo, Z.; Li, H.; Zhao, R.; Chen, Q.; Liu, Z.; Wang, X. Atomic layer deposition of nickel carbide for supercapacitors and electrocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 4297–4304, 2018.
138. Qin, Q.; Hao, J.; Zheng, W. Ni/Ni<sub>3</sub>C Core/Shell Hierarchical Nanospheres with Enhanced Electrocatalytic Activity for Water Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, p. 17827–17834, 2018.
139. Hao, J.; Zhang, G.; Zheng, Y.; Luo, W.; Jin, C.; Wang, R.; Wang, Z.; Zheng, W. Controlled synthesis of Ni<sub>3</sub>C/nitrogen-doped carbon nanoflakes for efficient oxygen evolution. **Electrochimica Acta**, v. 320, p. 134631, 2019.
140. Patterson, P. M.; Das, T. K.; Davis, B. H. Carbon monoxide hydrogenation over

## 7. Referências Bibliográficas

---

- molybdenum and tungsten carbides. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, p. 449–455, 2003.
141. Seh, Z. W.; Fredrickson, K. D.; Anasori, B.; Kibsgaard, J.; Strickler, A. L.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y.; Jaramillo, T. F.; Vojvodic, A. Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. **ACS Energy Letters**, v. 1, p. 589–594, 2016.
142. Ma, Y.; Guan, G.; Hao, X.; Cao, J.; Abudula, A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 1101–1129, 2017.
143. Wan, C.; Regmi, Y. N.; Leonard, B. M. Multiple Phases of Molybdenum Carbide as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. **Angewandte Chemie**, v. 126, p. 6525–6528, 2014.
144. Emin, S.; Altinkaya, C.; Semerci, A.; Okuyucu, H.; Yildiz, A.; Stefanov, P. Tungsten carbide electrocatalysts prepared from metallic tungsten nanoparticles for efficient hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, p. 147–153, 2018.
145. Harnisch, F.; Sievers, G.; Schröder, U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 455–458, 2009.
146. HAM, D.; GANESAN, R.; LEE, J. Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6865–6872, 2008.