

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE *RIETVELD* NA ANÁLISE DO
PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTE A PARTIR DO
HIDROCARBONETO AROMÁTICO ANTRACENO

CAMILA MENDONÇA ROMERO SALES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JANEIRO - 2015

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE *RIETVELD* NA ANÁLISE DO
PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTE A PARTIR DO
HIDROCARBONETO AROMÁTICO ANTRACENO

CAMILA MENDONÇA ROMERO SALES

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof^ª. DSc. Ana Lúcia Diegues Skury

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JANEIRO - 2015

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE *RIETVELD* NA ANÁLISE DO
PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTE A PARTIR DO
HIDROCARBONETO AROMÁTICO ANTRACENO

CAMILA MENDONÇA ROMERO SALES

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 28/01/2015.

Comissão Examinadora:

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (DSc., Ciências Técnicas) - UENF

Prof^a. Rosane da Silva Toledo Manhães (DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UENF

Prof^a. Luciana Lezira Pereira de Almeida (DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UNESA

Prof. João José de Assis Rangel (DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - IFF

Prof. Denise Cristina de Oliveira Nascimento (DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UFF

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Cláudio Romero e Silvanira Mendonça, pelo amor, carinho e apoio incondicional. Ao meu marido Diego pelo companheirismo, compreensão, amor e incentivo nos momentos mais difíceis. Ao meu filho Afrânio pelos momentos de paciência, amor e carinho, me dando força e alegria para alcançar meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pelo amor incondicional, por ter me dado sabedoria para concretizar este trabalho e por sempre estar presente me auxiliando na superação de todos os obstáculos encontrados.

Ao meu marido, Diego, pela compreensão, carinho, amor e por todo esforço e dedicação, sem a sua ajuda este trabalho não seria possível. E a seus familiares, pela atenção e carinho.

A minha mãe Silvanira, por tudo que faz e representa na minha vida.

Ao meu pai Cláudio, que está sempre torcendo e me apoiando incondicionalmente.

A minha orientadora, professora Ana Lúcia, pelo apoio, excelente convivência, amizade, incentivo e confiança.

À Luciana Lezira que teve um papel fundamental na concretização deste trabalho.

Aos funcionários da UENF, em especial ao Renan e a Shirlene por toda colaboração.

À Rosane pelo apoio durante a elaboração deste trabalho.

A todos os professores do LAMAV pela transmissão de conhecimentos.

E a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para elaboração deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 - Previsão de produção e demanda de diamantes sintéticos (J.MENDO CONSULTORIA, 2009b)..... | 21 |
| Figura 2.1 - Orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp^1 (Adaptado de ROBERTSON, 2002)..... | 27 |
| Figura 2.2 - Estrutura do diamante (a) e grafite (b) (Adaptado de MAESTRO, 2005)..... | 29 |
| Figura 2.3 - Diagrama de fases do carbono (BUNDY <i>et al.</i> , 1996)..... | 30 |
| Figura 2.4 - Estrutura hexagonal do grafite (OTHMER; MCKETTA, 1964). | 31 |
| Figura 2.5 - Estrutura romboédrica do grafite (OTHMER; MCKETTA, 1964)... | 31 |
| Figura 2.6 - Estrutura do diamante cúbica (a) e hexagonal (b) (LÓPEZ VILLANUEVA, 2003). | 32 |
| Figura 2.7 - (a) Carbono grafitável que converte-se em grafite (b) a altas temperaturas (Adaptado de KREVELEN, 1993)..... | 34 |
| Figura 2.8 - (a) Carbono não grafitável que não converte-se em grafite (b) a altas temperaturas (Adaptado de KREVELEN, 1993)..... | 35 |
| Figura 2.9 - Esquema das unidades estruturais com seus respectivos parâmetros (OBERLIN; OBERLIN, 1983). | 36 |
| Figura 2.10 - Variação de L_a (a) e L_c (b) em função da temperatura de tratamento térmico (Adaptado de HARRIS; TSANG, 1997)..... | 39 |
| Figura 2.11 - Variação do perfil de Raios X na direção 002 em função da temperatura ($P=5\text{GPa}$) (DE FONTON; OBERLIN; INAGAKI, 1980a)..... | 41 |
| Figura 2.12 - Representação do Benzeno com ligações simples e duplas alternadas (AZERO, 2014)..... | 45 |
| Figura 2.13 - Representação do Benzeno (Adaptado de MAZERA, 2013). | 45 |
| Figura 2.14 - Representação das ligações químicas do ANT (SILVA, 2011). ... | 46 |
| Figura 2.15 - Estrutura química do ANT (SANTOS, 2008)..... | 46 |
| Figura 2.16 - Produção de raios X em nível atômico (BLEICHER; SASAKI, 2000)..... | 48 |
| Figura 2.17 - Diagrama de transições de elétrons e correspondentes radiações características (BORGES, 1996)..... | 49 |
| Figura 2.18 - Derivação da Lei de Bragg (SALVI, 2011). | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.19 - Difração de Raios X por planos cristalinos com espaçamento interplanar d (BRAGG, 1992)..... | 51 |
| Figura 2.20 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de Raios X (Lei de Bragg) (GOBBO, 2009)..... | 52 |
| Figura 2.21 - Difrátômetro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Bretano (ANTONIASSI, 2010)..... | 52 |
| Figura 2.22 - Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios X desde a saída do tubo até o detetor (ANTONIASSI, 2010)..... | 53 |
| Figura 2.23 - Exemplos de características dos difratogramas refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra (MCCUSKER <i>et al.</i> , 1999)..... | 61 |
| Figura 2.24 - Indicadores estatísticos mais frequentemente utilizados nos refinamentos através do método de <i>Rietveld</i> (POST; BISH, 1989)..... | 62 |
| Figura 2.25 - Diagrama de equilíbrio mostrando diversos pontos experimentais (SKURY, 2001)..... | 64 |
| Figura 2.26 - Fluxograma simplificado da tecnologia em geral de produção de diamantes sob altas pressões no sistema Ni-Mn-C (VIANNA, 2006)..... | 66 |
| Figura 3.1 - Fluxograma dos experimentos do trabalho..... | 68 |
| Figura 3.2 - MEV com EDS acoplado..... | 70 |
| Figura 3.3 – Difrátômetro de raios X - XRD 7000..... | 71 |
| Figura 3.4 - Prensa hidráulica para a produção de materiais superduros com força de 2500 toneladas. 1 - Prensa; 2 - DAP; 3 - Mecanismo de carregamento; 4 - Painel de comando local; 5 - Bomba hidráulica auxiliar; 6 - Unidade hidráulica (2 bombas); 7 - Multiplicador de pressão; 8 - Cápsula deformável (VIANNA, 2006)..... | 72 |
| Figura 3.5 - (a) Cápsula montada. (b) Forma esquemática: 1 - Condutores de grafite; 2 - Discos de proteção; 3 - Cápsula deformável e 4 - Antraceno (RODRIGUES, 2011)..... | 72 |
| Figura 3.6 - Esquema de montagem do sensor para calibração da pressão (OLIVEIRA, 2010)..... | 73 |
| Figura 3.7 - Montagem da célula com mistura homogênea dos pós..... | 76 |
| Figura 3.8 - Prensa industrial de 630 toneladas (BORGES, 2007)..... | 76 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.9 - Diagrama de equilíbrio do carbono mostrando pontos experimentais do trabalho. | 78 |
| Figura 3.10 - Programa Expgui Gsas - Fases presentes. | 83 |
| Figura 3.11 - Programa Expgui Gsas - Dados de difração e parâmetros do difratômetro. | 83 |
| Figura 3.12 - Programa Expgui Gsas - Parâmetros para o perfil de pico. | 84 |
| Figura 3.13 - Programa Expgui Gsas - Difratoformas observado e calculado. | 85 |
| Figura 3.14 - Programa Expgui Gsas - Difratoformas observado e calculado, mostrando o aspecto do gráfico completando o refinamento para o pico de maior intensidade. | 85 |
| Figura 4.1 - Difratoforma de raios X do ANT puro. | 86 |
| Figura 4.2 - Morfologia característica do ANT: (a) Aumento de 31x e (b) Aumento de 60x. | 86 |
| Figura 4.3 - (a) Micrografia e (b) análise de EDS por área da Região 1 apresentada na matéria-prima. | 87 |
| Figura 4.4 - Micrografia obtida por confocal mostrando as partículas da matéria-prima. | 87 |
| Figura 4.5 - Difratoforma de raios X do ANT após do processo de carbonização/grafitação. | 89 |
| Figura 4.6 - Morfologia característica do C amorfo. | 89 |
| Figura 4.17 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 1 (axial). | 90 |
| Figura 4.18 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 2 (axial). | 90 |
| Figura 4.19 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 3 (axial). | 90 |
| Figura 4.20 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 1 (diametral). | 91 |
| Figura 4.21 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 2 (diametral). | 91 |
| Figura 4.22 - Amostra diametral da região 2 após o processo de grafitação, com identificação de dois pontos para análise. | 92 |
| Figura 4.23 - Análise de EDS, na região 2, dos pontos identificados: (a) Ponto "1" e (b) Ponto "2" | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.7 - Difratoograma de raios X da liga Ni-Mn. | 93 |
| Figura 4.8 - Morfologia característica da liga Ni-Mn: (a) Aspecto geral; (b) detalhe da microestrutura..... | 93 |
| Figura 4.9 - Micrografia obtida por confocal mostrando as detalhes da liga Ni-Mn. | 94 |
| Figura 4.10 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT ₉₀₀). | 94 |
| Figura 4.11 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT ₁₀₀₀). | 95 |
| Figura 4.12 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT ₁₁₀₀). | 95 |
| Figura 4.13 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT ₁₂₀₀). | 95 |
| Figura 4.14 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT ₁₃₀₀). | 96 |
| Figura 4.15 - Comportamento da corrente durante a execução do processo de síntese nas amostras estudadas..... | 96 |
| Figura 4.16 - Comportamento da potência durante a execução do processo de síntese nas amostras estudadas..... | 97 |
| Figura 4.24 - Distância interplar das amostras APT _n | 98 |
| Figura 4.25 - Difração de raios X das amostras obtidas com o resultado da síntese..... | 98 |
| Figura 4.26 - Aumento no tamanho efetivo dos cristalitos (L). | 99 |
| Figura 4.27 - Parâmetros estruturais dos materiais carbonáceos adquiridos em pressão de 4,5GPa com um tempo de 30s. | 100 |
| Figura 4.28 - Esquema mostrando o crescimento por coalescência no eixo c (Adaptado de OLIVEIRA, 2010). | 100 |
| Figura 4.29 Densidade das amostras APT _n | 101 |
| Figura 4.30 Grau de grafitação das amostras APT _n | 102 |
| Figura 4.31 Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita. | 102 |
| Figura 4.32 Imagens de MEV das amostras sintetizadas: (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C; (e) 1300°C..... | 104 |
| Figura 4.33 - Formato aceito pelo programa GSAS. | 106 |
| Figura 4.34 - Arquivo instrumental utilizado no refinamento. | 106 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.35 - Componentes básicos do gráfico de <i>Rietveld</i> | 108 |
| Figura 4.36 - Início do refinamento de <i>Rietveld</i> para APT ₁₁₀₀ . (a) Gráfico de <i>Rietveld</i> . (b) Ampliação do pico principal. | 108 |
| Figura 4.37 - Refinamento do fator de escala e do background para ATP ₁₁₀₀ . (a) Gráfico de <i>Rietveld</i> . (b) Ampliação do pico principal. | 109 |
| Figura 4.38 - Refinamento da rugosidade superficial para ATP ₁₁₀₀ . (a) Gráfico de <i>Rietveld</i> . (b) Ampliação do pico principal. | 109 |
| Figura 4.39 - Gráfico de <i>Rietveld</i> final. (a) Gráfico de <i>Rietveld</i> . (b) Ampliação do pico principal. | 110 |
| Figura 4.40 - Variação do teor das fases Hexagonal e Romboédrica em função da temperatura nas amostras APT1100, APT1200 e APT1300. | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1 - Produção mundial de diamantes sintéticos de 1994 até 2000 (J.MENDO CONSULTORIA, 2009a)..... | 21 |
| Tabela 2.1 - Propriedades relevantes do grafite e diamante (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996)..... | 33 |
| Tabela 2.2 - Trabalhos reportados na literatura sobre síntese com o sistema Ni-Mn-C (SKURY, 2001)..... | 63 |
| Tabela 3.1 - Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente (RODRIGUES, 2011)..... | 73 |
| Tabela 3.2 - Análise dos metais Ni e Mn (SOMIPAL, 2015)..... | 74 |
| Tabela 4.1 Parâmetros estruturais das amostras obtidas a partir do C amorfo. | 97 |
| Tabela 4.2 - Parâmetros de cela das estruturas dos compostos utilizadas nas análises das amostras..... | 107 |
| Tabela 4.3 - Volume, sistema cristalino e grupo espacial das estruturas dos compostos utilizadas nas análises das amostras..... | 107 |
| Tabela 4.4 - Resultados do refinamento obtidos utilizando o método <i>Rietveld</i> para as amostras APT ₁₁₀₀ , ATP ₁₂₀₀ e APT ₁₃₀₀ | 110 |
| Tabela 4.5 - Resultados do refinamento obtidos utilizando-se o método <i>Rietveld</i> , após algumas modificações nos parâmetros de refinamento, para as amostras APT ₁₁₀₀ , ATP ₁₂₀₀ e APT ₁₃₀₀ | 111 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 1.1 - Principais trabalhos desenvolvidos sobre síntese de diamantes no LAMAV/UENF. | 24 |
| Quadro 1.2 - Pesquisa de ineditismo na base de conhecimento <i>ProQuest - Engineered Materials Abstracts</i> (PROQUEST, 2014). | 26 |
| Quadro 1.3 - Pesquisa de ineditismo na base de conhecimento <i>Scopus</i> (ELSEVIER, 2014). | 26 |
| Quadro 4.1 - Parâmetros do arquivo instrumental utilizado. | 107 |

LISTA DE SIGLAS

| Sigla | Significado |
|--------------|--|
| °C | Graus Celsius |
| Al4C3 | Carbeto de Alumínio |
| ANT | Antraceno |
| APAT | Altas Pressões e Altas Temperaturas |
| AQF | Análise Quantitativa de Fases |
| Au | Ouro |
| C | Carbono |
| COD | <i>Crystallography Open Database</i> |
| C14H10 | Fórmula do Antraceno |
| DAP | Dispositivo de Alta Pressão |
| Fe | Ferro |
| Fe3C | Carboneto de Ferro |
| GE | <i>General Electric</i> |
| GG | Grau Grafítico |
| GOF | <i>Goodness of fit</i> |
| GPa | Giga Pascal |
| GSAS EXPGUI | <i>General Structure Analysis System</i> |
| HPA | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos |
| ICDD | <i>International Center for Diffraction Data</i> |
| IPT | Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo |
| K | Kelvin |
| Kg | Quilograma |
| L | Dimensão |
| La | Largura |
| LAMAV | Laboratório de Materiais Avançados |

| | |
|---------|--|
| Lc | Espessura |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| mm | Milímetro |
| Mn | Manganês |
| Ni | Níquel |
| Ni-Mn | Sistema Níquel Manganês |
| Ni-Mn-C | Sistema Níquel Manganês Carbono |
| P | Pressão |
| PHP | Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita |
| RWP | Índice de Refinamento |
| S | Enxofre |
| SD | Síntese de Diamante |
| SiC | Carbeto de silício |
| T | Temperatura |
| UENF | Universidade Estadual do Norte Fluminense |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1 | JUSTIFICATIVA..... | 22 |
| 1.2 | OBJETIVOS..... | 25 |
| 1.2.1 | Objetivo geral..... | 25 |
| 1.2.2 | Objetivos específicos | 25 |
| 1.3 | INEDITISMO | 25 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 27 |
| 2.1 | Carbono | 27 |
| 2.2 | Materiais Carbonáceos E PARÂMETROS ESTRUTURAIIS..... | 28 |
| 2.2.1 | Alotrópicos | 30 |
| 2.2.1.1 | Grafite e Diamante..... | 30 |
| 2.2.2 | Amorfos..... | 33 |
| 2.2.2.1 | Grafitáveis e Não Grafitáveis | 33 |
| 2.2.3 | Parâmetros Estruturais | 35 |
| 2.3 | Modelos de tratamentos aplicados para modificar estrutura dos materiais carbonáceos | 36 |
| 2.3.1 | Processo de Carbonização..... | 36 |
| 2.3.2 | Processo de Grafitação..... | 37 |
| 2.3.3 | Tratamento Térmico..... | 38 |
| 2.3.4 | Tratamento Termobárico..... | 40 |
| 2.4 | Efeito dos aditivos sobre grafitação catalítica | 42 |
| 2.5 | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) | 44 |
| 2.5.1 | Antraceno..... | 45 |
| 2.6 | Comportamento de HPA em condições de APAT..... | 47 |
| 2.7 | Difração de Raios X | 47 |
| 2.7.1 | Produção de raios X | 47 |
| 2.7.2 | Lei de Bragg..... | 49 |
| 2.7.3 | Aspectos Experimentais do Difrátômetro | 52 |
| 2.8 | Método de Rietveld | 55 |
| 2.8.1 | Princípio do Método de <i>Rietveld</i> | 56 |
| 2.8.2 | Principais Parâmetros de Refinamento..... | 58 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 2.8.3 | Metodologia de Refinamento | 59 |
| 2.8.4 | Indicadores Estatísticos | 61 |
| 2.9 | Sistema Ni-mn-C..... | 63 |
| 2.10 | Tecnologia para produção do diamante sintético no sistema Mn-Ni-C 65 | |
| 3 | METODOLOGIA | 68 |
| 3.1 | ETAPA I - Carbonização/grafitação | 69 |
| 3.1.1 | Matéria-Prima | 69 |
| 3.1.1.1 | Caracterização da Matéria-Prima | 69 |
| 3.1.1.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 69 |
| 3.1.1.1.2 | Difração de raios X | 70 |
| 3.1.1.1.3 | Microscopia Confocal | 71 |
| 3.1.2 | Montagem da Célula de Reação..... | 71 |
| 3.1.3 | Calibração da Pressão..... | 72 |
| 3.1.4 | Parâmetros de Processo..... | 74 |
| 3.2 | ETAPA II - Processo de Síntese | 74 |
| 3.2.1 | Matéria-Prima | 74 |
| 3.2.2 | Montagem da Célula de Reação e Preparação da Mistura Reativa | 75 |
| 3.2.3 | Calibração..... | 76 |
| 3.2.3.1 | DAP do Tipo Bigorna com Concavidade..... | 76 |
| 3.2.3.2 | Temperatura do DAP | 77 |
| 3.2.4 | Parâmetros de Síntese | 77 |
| 3.2.5 | Caracterização | 78 |
| 3.2.5.1 | Difração de raios X | 78 |
| 3.2.5.1.1 | Cálculo do Grau de Transformação do Grafite em Diamante..... | 79 |
| 3.2.5.1.2 | Determinação dos Parâmetros Estruturais | 80 |
| 3.3 | ETAPA III - Método de <i>Rietveld</i> | 82 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 86 |
| 4.1 | ETAPA I - CARBONIZAÇÃO/GRAFITAÇÃO DO ANTRACENO | 86 |
| 4.1.1 | Caracterização da Matéria-Prima | 86 |
| 4.2 | ETAPA II - PROCESSO DE SÍNTESE..... | 88 |
| 4.2.1 | Comportamento dos Parâmetros Indiretos do Processo de Síntese | 94 |
| 4.3 | ETAPA III - Refinamento das amostras pelo método de <i>Rietveld</i> .. | 105 |
| 5 | CONCLUSÃO | 113 |

| | | |
|-----|------------------------------------|-----|
| 5.1 | QUANTO AOS TRABALHOS FUTUROS | 114 |
|-----|------------------------------------|-----|

RESUMO

A síntese de diamantes a partir de materiais carbonáceos, sob altas pressões e altas temperaturas, constitui-se em um processo complexo e altamente dependente de variáveis, tais como: tipo e estrutura cristalina do material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente/catalisador, pressão, temperatura e dispositivos de alta pressão. Este trabalho teve como objetivo observar o comportamento dos parâmetros estruturais, do percentual de transformação das fases (romboédrica e hexagonal), após tratamento termobárico do hidrocarboneto aromático Antraceno. Assim como, investigar o processo de nucleação e crescimento de diamantes após a grafitação deste material. As amostras foram tratadas sob pressão fixada em 4,5GPa e temperatura variando entre 900 e 1300 °C, com o intuito de obter estruturas gráficas. O percentual de fases foi obtido a partir de dados de difração de Raios X e através de refinamento pelo método de *Rietveld*, sendo que na temperatura de 1300 °C foi possível observar um aumento na fase romboédrica e melhores parâmetros de refinamento. Pode-se concluir que o Antraceno ao ser submetido a altas temperaturas e alta pressão torna possível o aumento da fase romboédrica do material gráfico, o que resulta em melhores condições de síntese do diamante.

Palavras chave: antraceno, difração de raios X, método de *rietveld*.

ABSTRACT

The synthesis of diamonds from carbonaceous materials under high pressure and high temperature, consists in a complex and highly dependent on variables process, such as type and crystal structure of the starting carbonaceous material, type of alloy used as a solvent / catalyst, pressure, temperature and high pressure devices. This study aimed to observe the behavior of structural parameters, the percentage of phases transformation (rhombohedral and hexagonal) after thermobaric treatment of aromatic hydrocarbon anthracene. As well as investigate the process of nucleation and growth of diamond from graphitization of this material. The samples were treated under pressure fixed to 4,5GPa and temperature ranging between 900 °C and 1300 °C in order to obtain graphitic structures. The percentage of phases was obtained from data of X-ray diffraction and by the *Rietveld* refinement, wherein at a temperature of 1300 °C was possible to observe an increase in the rhombohedral phase and the best refinement parameters. It can be concluded that the anthracene when subjected to high temperature and high pressure makes it possible to increase the rhombohedral phase of graphite material, which results in better conditions of diamond synthesis.

Keywords: anthracene, X-ray diffraction, *rietveld* method.

1 INTRODUÇÃO

Os diamantes sintéticos derivam da síntese de carbono cristalizado no sistema cúbico, possuem a mesma composição química e estrutura do diamante natural, entretanto, são produzidos artificialmente. A primeira Síntese de Diamante (SD) considerada de qualidade gemológica, ocorreu em 1970, pela empresa *General Electric* (GE), contudo, os custos não compensavam a sua produção (DANESE; CARLOTTO, 2014; DAVIS, 2003).

O crescimento da produção mundial de diamantes sintéticos está diretamente associado à construção civil, assim como, o processamento de pedras e perfuração de poços de petróleo e gás. A produção de diamantes sintéticos está sendo realizada em mais de 20 países (POLIAKOV; SIQUEIRA; POTEKIN, 2001; SKURY, 2001).

No Brasil, grande parte dos diamantes sintéticos é importada e destina-se a ferramentas diamantadas, entretanto, são inúmeras as aplicações destes diamantes, entre elas tratamento de águas, confecção de joias e de LED's¹, próteses ósseas, telas de LCD² e células solares. A Tabela 1.1 apresenta a produção mundial destes diamantes nos principais países produtores no período de 1994 a 2007 (J.MENDO CONSULTORIA, 2009a; POLIAKOV; SIQUEIRA; POTEKIN, 2001).

Do ponto de vista técnico, os diamantes sintéticos possuem vantagens comparados aos diamantes naturais, tais como elevada abrasividade, auto afiação, possibilidade de produção de micro pó de diamantes com morfologia regular dos grãos e a produção em larga escala sob condições controladas (LUZ; LINS, 2008; SKURY, 2001).

¹ LED: Sigla de *Light Emitting Diode* que significa diodo emissor de luz.

² LCD: Sigla de *Liquid Crystal Display* que significa tela de cristal líquido.

Tabela 1.1 - Produção mundial de diamantes sintéticos de 1994 até 2000 (J.MENDO CONSULTORIA, 2009a).

| Produção de diamante sintético em milhões de quilates (1 quilate=0,2 grama) | | | | |
|--|-----------------------|---------------|----------------|----------------------|
| Ano | Estados Unidos | Rússia | Irlanda | África do Sul |
| 1994 | 104 | 80 | 65 | 60 |
| 1995 | 115 | 80 | 60 | 60 |
| 1996 | 114 | 80 | 60 | 60 |
| 1997 | 125 | 80 | 60 | 60 |
| 1998 | 140 | 80 | 60 | 60 |
| 1999 | 161 | 80 | 60 | 0 |
| 2000 | 182 | 80 | 60 | 0 |
| 2001 | 202 | 80 | 60 | 60 |
| 2002 | 222 | 80 | 60 | 60 |
| 2003 | 236 | 80 | 60 | 60 |
| 2004 | 252 | 80 | 60 | 60 |
| 2005 | 256 | 80 | 60 | 60 |
| 2006 | 258 | 80 | 60 | 60 |
| 2007 | 260 | 80 | 60 | 60 |

Pode-se realizar uma previsão estatística sobre a demanda e produção de diamante até 2016. Na Figura 1.1 pode ser visualizada esta previsão (J.MENDO CONSULTORIA, 2009b).

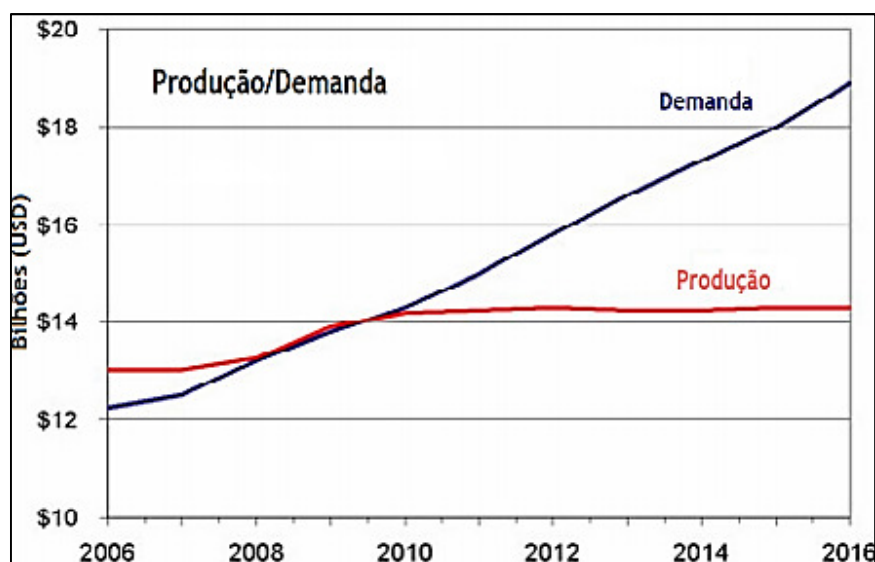


Figura 1.1 - Previsão de produção e demanda de diamantes sintéticos (J.MENDO CONSULTORIA, 2009b).

A SD a partir de materiais carbonáceos, principalmente grafite, sob Altas Pressões e Altas Temperaturas (APAT), constitui-se em um processo

bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, entre as quais tipo de material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente / catalisador, estrutura cristalina do material carbonáceo de partida, pressão, temperatura e dispositivos de alta pressão (ALMEIDA *et al.*, 2012; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2003).

Na literatura há diversos trabalhos que relatam a influência tanto do tratamento térmico, quanto do combinado de APAT sobre a estrutura e propriedades dos materiais carbonáceos (ALMEIDA *et al.*, 2012; FRANKLIN, 1951; HARRIS; TSANG, 1997; WALKER, 1990).

Os materiais carbonáceos mais suscetíveis à transformação em diamante são aqueles que possuem a estrutura hexagonal perfeita do grafite, que é a forma termodinâmica mais estável do carbono em pressão atmosférica e temperatura ambiente (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001).

Estes materiais possuem partículas cristalinas, denominadas cristalitos, com diâmetro da ordem de nanômetros. Os cristalitos dispõem dos parâmetros estruturais L_c (espessura), L_a (largura) e L (dimensão efetiva), que variam de acordo com a fase cristalina (romboédrica e hexagonal) do material grafitável e são alterados com tratamento térmico e termobárico. Estes parâmetros aliados ao Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita (PHP) do material carbonáceo são de extrema importância para a compreensão dos mecanismos de transformação do grafite em diamante (EMMERICH, 1995; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2003).

A partir do primeiro sucesso alcançado na SD, aumentou-se o interesse nos estudos na área de nucleação e crescimento. A SD, realizada em APAT, requer um ajuste delicado dos parâmetros de síntese, mantendo-os sempre próximo à linha de equilíbrio (SHULSHENKO; VARGA; HIDASI, 1992).

1.1 JUSTIFICATIVA

No Brasil, tem-se conhecimento que, a primeira SD aconteceu em 1987 na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Contudo, o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) foi quem desenvolveu tecnologia para produzir

industrialmente diamante sintético (FAPERJ, 2014; INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2014; KINDLEIN JÚNIOR, 1999; SBPC/LABJOR BRASIL, 2014).

O LAMAV/UENF estuda a SD há mais de uma década. No decorrer deste período foram investigadas diversas variações dos parâmetros de SD com intuito de aprimorar este mecanismo, entre as quais estão sistema Ni-Mn-C com grafites nacionais, sistema Ni-Mn-C dopados com zinco aplicado em APAT, sistema Ni-Mn-C com adição de carbonato de cálcio em condições de APAT e sistema Ni-Mn-C com adição de ferro. No Quadro 1.1 podem ser observados trabalhos desenvolvidos sobre SD no LAMAV/UENF no período de 2000 a 2012 em ordem cronológica (ALMEIDA *et al.*, 2012; BOBROVNITCHII; VIANNA, 2005; OLIVEIRA, 2010; OSIPOV; BOBROVNITCHII; FILGUEIRA, 2003; RODRIGUES, 2011; ROMERO SALES; SKURY; SALES, 2014; SÁ, 2009; SKURY, 2001; SKURY *et al.*, 2007; SKURY; BOBROVNITCHII, 2000a, 2000b; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001, 2003, 2004; VIANNA, 2006; VIANNA; BOBROVNITCHII, 2005).

| Índice | Descrição do trabalho | Autores |
|--------|---|--|
| 1 | Avaliação do crescimento dos cristais de diamante sintético a partir de complexos carbônicos | (SKURY; BOBROVNITCHII, 2000a) |
| 2 | Study of the relationship between the morphological composition and the strength to compression of the grains of the synthetic diamond | (SKURY; BOBROVNITCHII, 2000b) |
| 3 | Influence of the graphitization process in the synthesis of diamonds from a C-Ni-Mn system | (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001) |
| 4 | Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração do Procedimento Experimental para sua Produção a Partir de Grafites Nacionais no Sistema Ni-Mn-C | (SKURY, 2001) |
| 5 | Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado sólido do diamante | (OSIPOV; BOBROVNITCHII; FILGUEIRA, 2003) |
| 6 | The role of the 'graphitization degree' on the high pressure-high temperature diamond synthesis | (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2003) |
| 7 | Experimental design methodology applied to study a diamond purification process | (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2004) |
| 8 | Métodos para medição da temperatura no dispositivo de alta pressão com grande volume usado na síntese de | (BOBROVNITCHII; VIANNA, 2005) |

| | diamantes | |
|----|--|------------------------------------|
| 9 | Optimization of the process of industrial diamond synthesis | (VIANNA; BOBROVNITCHII, 2005) |
| 10 | Estudo da influência dos parâmetros diretos e indiretos sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes usando sistema de automação desenvolvido | (VIANNA, 2006) |
| 11 | Efeito da adição de zinco sobre o rendimento do processo de síntese de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas | (SKURY <i>et al.</i> , 2007) |
| 12 | Obtenção dos diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de ZN como diluente em condições de altas pressões e altas temperaturas | (SÁ, 2009) |
| 13 | Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas | (OLIVEIRA, 2010) |
| 14 | Estudo do Processo de Síntese de Diamantes Utilizando o Sistema Ni-Mn-C com Adição de Ferro | (RODRIGUES, 2011) |
| 15 | Influence of Rhombohedral Graphite Phase on the Diamond Nucleation | (ALMEIDA <i>et al.</i> , 2012) |
| 16 | Analysis in the synthesis of diamonds from aromatic hydrocarbons | (ROMERO SALES; SKURY; SALES, 2014) |

Quadro 1.1 - Principais trabalhos desenvolvidos sobre síntese de diamantes no LAMAV/UENF.

Apesar dos estudos para SD ocorrer há mais de duas décadas no país, a tecnologia desenvolvida ainda não foi implantada na indústria nacional. Entretanto, sabe-se que a demanda por diamante sintético continua crescendo exponencialmente, onde o mercado exige atualmente diamantes com qualidade e propriedades cada vez mais específicas (condutividade elétrica, propriedade mecânica - alta friabilidade ou elevada resistência mecânica), o que leva a refletir sobre os mecanismos de cristalização do diamante atualmente estudados, ficando evidente que ainda há espaço para propor novas hipóteses para o aprimoramento do mecanismo de SD (ALMEIDA *et al.*, 2012; J.MENDO CONSULTORIA, 2009b; RODRIGUES, 2011).

A busca nas bases de conhecimentos realizadas na seção de ineditismo deste trabalho apontou um nicho acadêmico não investigado na ciência e engenharia de materiais, que é um estudo sobre o processo de grafitação do antraceno (ANT) para utilização no sistema Ni-Mn-C e a posterior quantificação das fases cristalinas deste sistema através do método de *Rietveld* (ELSEVIER, 2014; PROQUEST, 2014).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi analisar a influência do teor de fases cristalinas sobre o processo de nucleação e crescimento de diamantes, utilizando o antraceno como material carbonáceo de partida utilizando o método de *Rietveld*.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são detalhados a seguir:

- Investigar as transformações do hidrocarboneto aromático antraceno em estruturas cristalinas através do processo de grafitação em APAT;
- Determinar a influência do teor de fases de materiais grafíticos com diferentes graus de ordenação estrutural sobre o percentual de transformação de grafite em diamante;
- Obter novas informações acerca do processo de nucleação e crescimento dos diamantes, considerando a influência das fases cristalinas do material grafítico, as quais podem, provavelmente servir para a proposição de um novo mecanismo para o processo de síntese de diamantes.
- Realizar o refinamento pelo método de *Rietveld*, a fim de identificar o percentual de fase (Hexagonal e Romboédrica) encontrada no material carbonáceo utilizado sob APAT.

1.3 INEDITISMO

Para comprovação do ineditismo deste trabalho, foi efetuada uma busca na base de conhecimento *ProQuest - Engineered Materials Abstracts*, no dia 20 de Novembro de 2014, por mostrar aguçado critério de qualidade. O resultado desta busca pode ser visualizado no Quadro 1.2.

| Expressão da pesquisa | Resultados encontrados |
|---|------------------------|
| "Rietveld Method" AND "Diamond Synthesis" AND "Graphitization of Anthracene" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |
| "Rietveld method" AND "Diamond Synthesis" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |
| "Rietveld method" AND "Diamond Synthesis" AND "Graphitization of Anthracene" | 0 |
| "Diamond Synthesis" AND "Graphitization of Anthracene" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |
| "Rietveld method" AND "Graphitization of Anthracene" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |

Quadro 1.2 - Pesquisa de ineditismo na base de conhecimento *ProQuest - Engineered Materials Abstracts* (PROQUEST, 2014).

Para uma busca ainda mais ampla, a base de conhecimento *Scopus* foi examinada na data citada anteriormente. O resultado desta outra busca pode ser observado no Quadro 1.3.

| Expressão da pesquisa | Resultados encontrados |
|---|------------------------|
| "Rietveld Method" AND "Diamond Synthesis" AND "Graphitization of Anthracene" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |
| "Rietveld method" AND "Diamond Synthesis" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |
| "Rietveld method" AND "Diamond Synthesis" AND "Graphitization of Anthracene" | 0 |
| "Diamond Synthesis" AND "Graphitization of Anthracene" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |
| "Rietveld method" AND "Graphitization of Anthracene" AND "Analysis of Crystalline Phases" | 0 |

Quadro 1.3 - Pesquisa de ineditismo na base de conhecimento *Scopus* (ELSEVIER, 2014).

Como podem ser verificados nos Quadro 1.2 e Quadro 1.3 as buscas realizadas nas bases de conhecimentos já citadas, obtiveram resultados nulos, desta forma, a contribuição científica desta tese consiste na possibilidade de obtenção de novas informações relacionadas com o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante, obtendo dados que possam vir a contribuir para o aprimoramento do mecanismo de transformação do carbono amorfo em diamante sob altas pressões e altas temperaturas no sistema Ni-Mn-C, sendo utilizado o antraceno como material carbonáceo de partida, caracterizando assim o ineditismo da presente tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARBONO

O carbono (C) é o elemento químico, com seis prótons e seis elétrons (número atômico seis), massa atômica 12,0107u, sólido à temperatura ambiente, não metálico e faz parte do grupo 14 (PEIXOTO, 1997; VASSEM, 2008).

Este elemento é o quarto mais numeroso em massa do universo e apresenta grande versatilidade para formar variados compostos, o que lhe fornece o título de elemento base da vida terrestre. Contudo, apesar de formar esta diversidade de compostos, a maior parte é de pouca reatividade em condições de temperaturas e pressões normais (AGUIAR, 2008).

O carbono dispõe de compatibilidade para formar ligações com outros átomos por meio de ligações covalentes estáveis e iônicas com metais. Este elemento pode adotar uma diversidade de formas alotrópicas. Esta diversidade é em consequência das três hibridizações em que o carbono consegue se configurar, sendo sp^1 , sp^2 e sp^3 , como pode ser analisado na Figura 2.1 (AGUIAR, 2008; MEDEIROS, 2009; ROBERTSON, 2002).

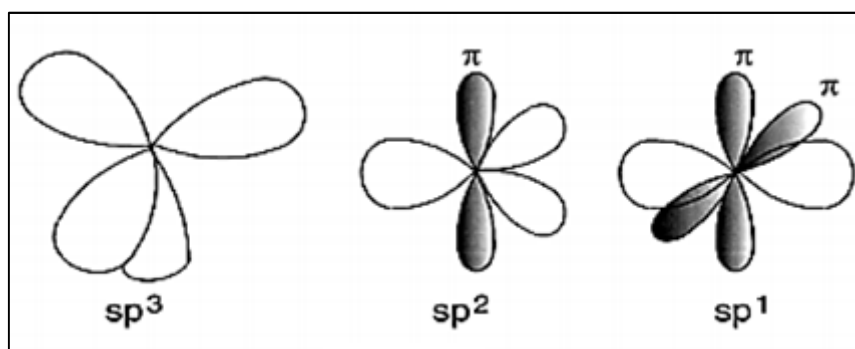


Figura 2.1 - Orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp^1 (Adaptado de ROBERTSON, 2002).

O C, em seu estado fundamental e isolado, apresenta seus seis elétrons na configuração $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$. Contudo, na natureza, tal configuração não é encontrada. Por meio da hibridização, os quatro elétrons dos orbitais 2s e 2p formam outras configurações diferentes do estado fundamental ao tomarem parte das ligações químicas envolvendo os átomos

de C, tanto entre si como com átomos de outros elementos químicos (FREITAS, 2000; MCENANEY, 1999).

Os orbitais decorrentes da hibridização no átomo de C normalmente podem ser de três tipos: i) hibridização sp^1 : dois orbitais mistos sp e dois orbitais puros p ; ii) hibridização sp^2 : três orbitais mistos sp^2 e um orbital puro p ; iii) hibridização sp^3 : quatro orbitais mistos sp^3 (FREITAS, 2000; MCENANEY, 1999).

Na configuração sp^1 , dois de um total de quatro elétrons de valência permanecem em orbitais σ , em que cada um constrói uma ligação σ voltada na direção do eixo x , e os demais elétrons associam-se em orbitais π nas direções dos eixos y e z . Já na configuração sp^2 , assim como no grafite, três de um total de quatro elétrons de valência associam-se em orbitais sp^2 direcionados nos eixos x , y e z , construindo ligações σ em um determinado plano. O elétron restante do sp^2 constrói um orbital p_z com fraca ligação π , para uma quantidade maior ou igual a um átomo vizinho. Enquanto que na configuração sp^3 , tal qual em um diamante, todos os elétrons de valência do átomo constroem um orbital sp^3 direcionados tetraedricamente, criando uma forte ligação σ com o átomo adjacente (MEDEIROS, 2009; VIEIRA, 2009).

As fortes ligações direcionais do diamante são suas propriedades físicas mais relevantes, apresentando um amplo *band gap*³ (5,5eV), a mais elevada condutividade térmica à temperatura ambiente e velocidade de elétrons e o mais baixo coeficiente de expansão térmico. Uma forte ligação no interior da camada e fracas ligações entre as mesmas são apresentadas pelo grafite. Este é um metal anisotrópico tridimensionalmente e um semicondutor de *gap* zero em um plano de grafite (BRUICE, 2006; MEDEIROS, 2009; VIEIRA, 2009).

2.2 MATERIAIS CARBONÁCEOS E PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Desde 1960, as investigações abrangendo materiais a base de C foram alavancadas em consequência da produção de diamante sintético com

³ *Band gap*: significa banda proibida.

condições variadas de pressões e temperaturas. A ciência do C passou por largo impacto devido a estas investigações, e em decorrência teve-se a síntese do primeiro *HOPG*⁴ (BINDER, 2009; KRÄTSCHMER *et al.*, 1990; MOORE; UBBELOHDE; YOUNG, 1962; PIERSON, 1993).

Na natureza, o C pode ser obtido de varias formas alotrópicas, sendo elas: diamante, grafite, fulereno e nanotubos. A estrutura cristalina destas formas são o que constitui a diferença entre elas. Na Figura 2.2 podem ser verificadas duas destas estruturas. A Figura 2.2 (a) apresenta a estrutura do diamante, já a Figura 2.2 (b) mostra a do grafite (MAESTRO, 2005; VASSEM, 2008).

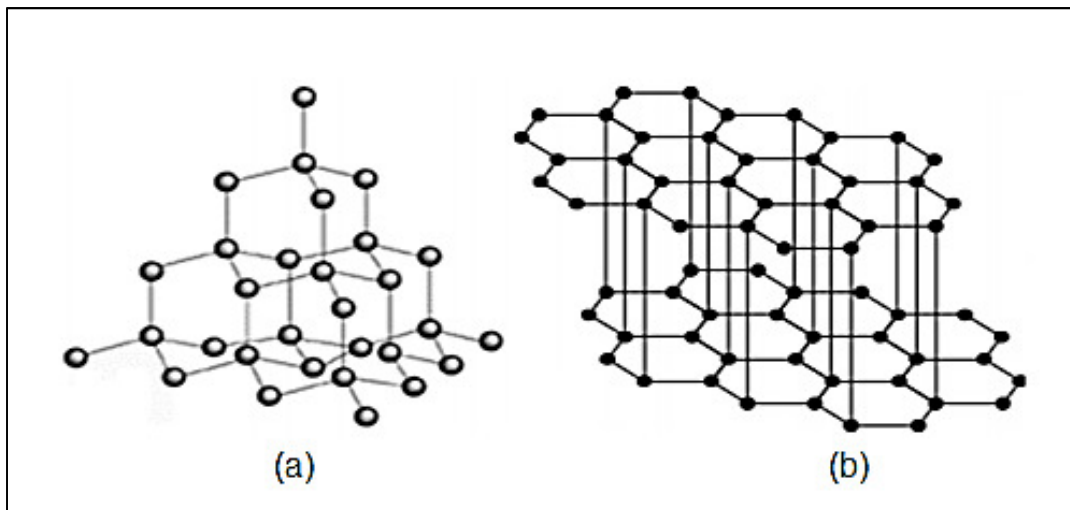


Figura 2.2 - Estrutura do diamante (a) e grafite (b) (Adaptado de MAESTRO, 2005).

O grafite e o diamante são as formas alotrópicas de carbono mais populares. A estabilidade entre estas formas pode ser demonstrada por meio do diagrama de fases do carbono, como pode ser visualizado na Figura 2.3. Neste diagrama as linhas presentes significam o equilíbrio dentro das diferentes fases (BUENO, 2007; BUNDY *et al.*, 1996; CABRAL, 2009; MAESTRO, 2005).

⁴ HOPG: Sigla de *Highly Aligned Pyrolytic Graphite* que significa Grafite Pirolíticamente Alinhado.

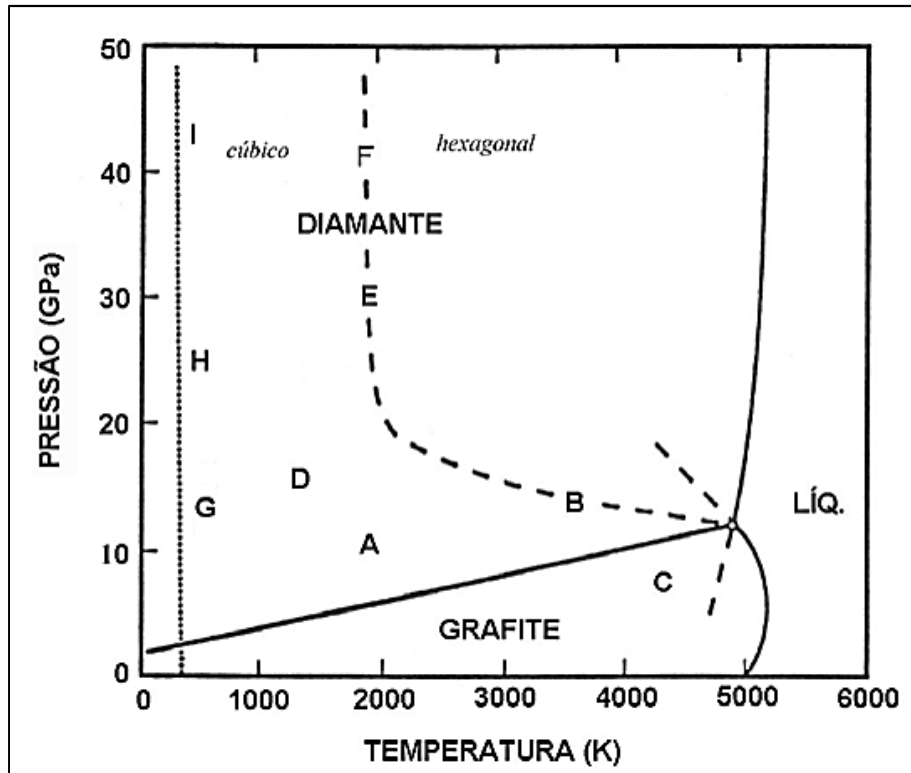


Figura 2.3 - Diagrama de fases do carbono (BUNDY *et al.*, 1996).

Na seção 2.2.1, as características de cada um dos alotrópicos de carbono utilizados neste trabalho, são abordadas com mais detalhes.

2.2.1 Alotrópicos

2.2.1.1 Grafite e Diamante

Em pressão e temperatura ambiente, a forma alotrópica com maior estabilidade do C é o grafite. Este é constituído por carbonos dispostos em hexágonos, tipo sp^2 , com ligações σ , ligações π deslocalizadas e planos grafeno, no qual estes planos são ligados por meio de forças fracas de *Van Der Walls* (LÓPEZ VILLANUEVA, 2003; MCENANEY, 1999; VASSEM, 2008; WARBURTON, 1973).

A estrutura do grafite, em sua forma hexagonal, é organizada em sequencias regulares de camadas ABABAB..., como pode ser visualizada na Figura 2.4 (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2000; OTHMER; MCKETTA, 1964; VARMA, 2002).

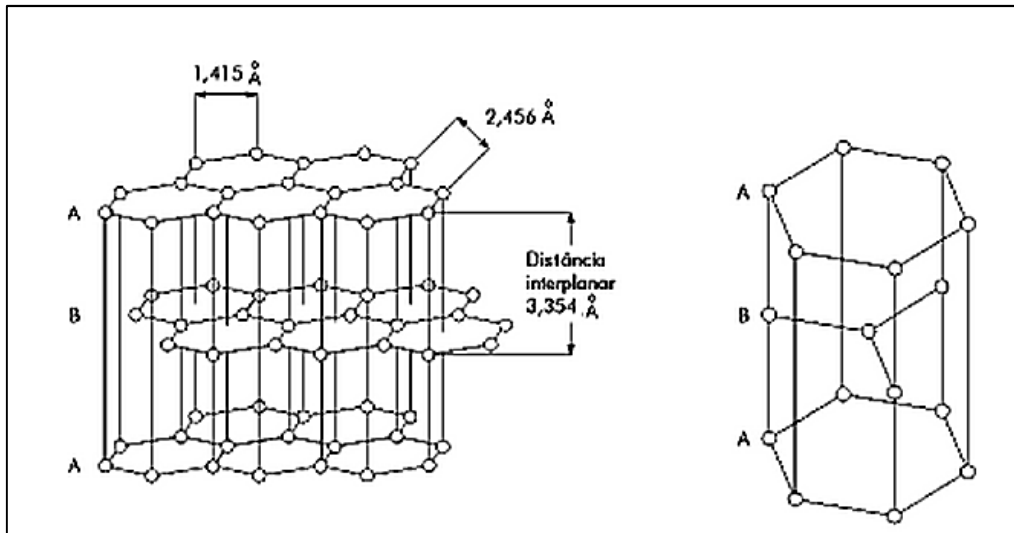


Figura 2.4 - Estrutura hexagonal do grafite (OTHMER; MCKETTA, 1964).

Já em sua forma romboédrica, a estrutura do grafite, segue a sequência de camadas ABCABC..., conforme demonstrado na Figura 2.5. Esta forma é quantitativamente pequena em grafites com amplo grau de cristalinidade. Entretanto, pode expandir consideravelmente, através de processos de deformação. De outra forma, pode reduzir por meio de tratamentos térmicos em altas temperaturas, podendo-se constatar que em sua forma hexagonal, o grafite, é mais estável (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 2000; RUSSELL, 2004; VASSEM, 2008).

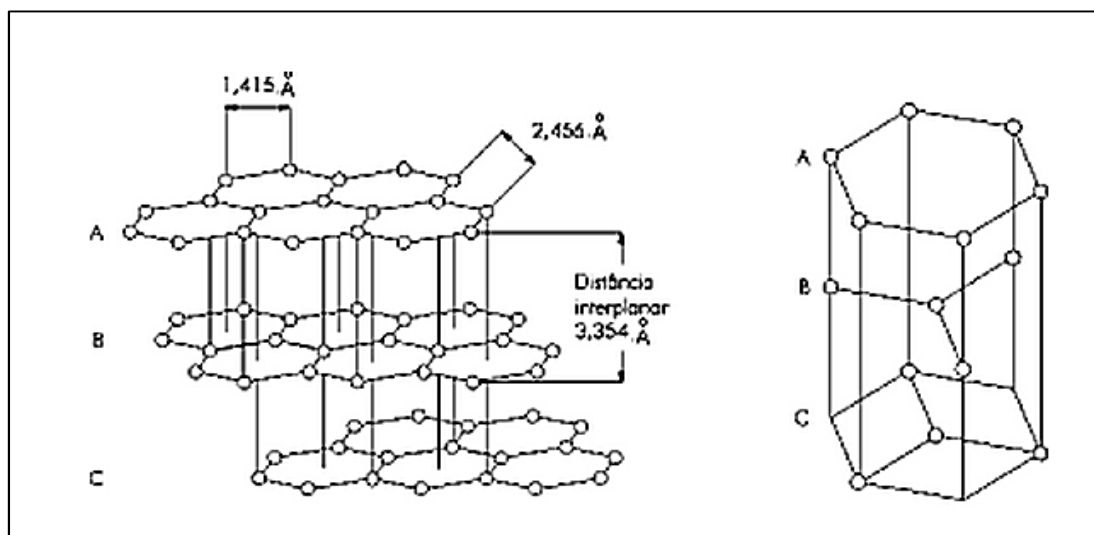


Figura 2.5 - Estrutura romboédrica do grafite (OTHMER; MCKETTA, 1964).

Na superfície terrestre, o material mais rígido encontrado é o diamante. Este material é usado em peças decorativas e joias por possuir

brilho intenso. É utilizado também para cortes, lapidações e polimentos de outros objetos na indústria (AGUIAR, 2008).

Comumente, o diamante é achado em sua forma cúbica, sendo todo átomo de C conectado a mais quatro átomos de C, em um arranjo tetraédrico, através de ligações σ do tipo sp^3 , como pode ser observado na Figura 2.6 (a), originando sua estrutura rígida e compacta. Além disso, pode ser achado na forma hexagonal em meteoritos, como pode ser verificado na Figura 2.6 (b) (LIMA, 2012; LÓPEZ VILLANUEVA, 2003; SÁ, 2009; VASSEM, 2008).

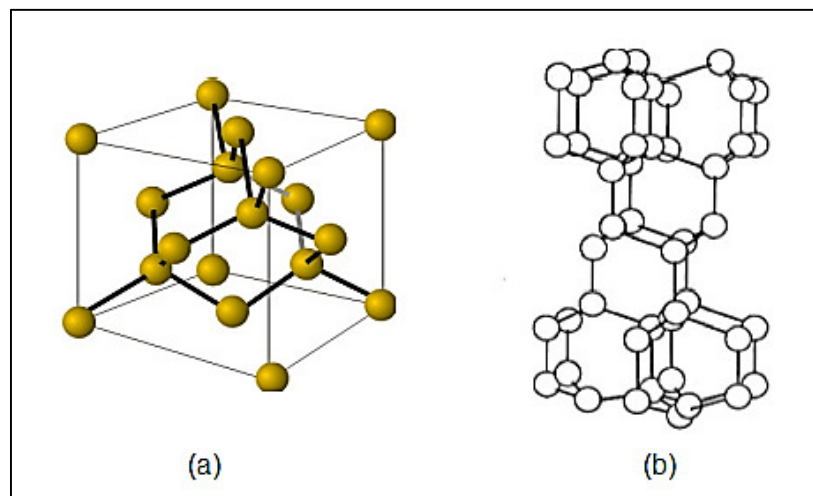


Figura 2.6 - Estrutura do diamante cúbica (a) e hexagonal (b) (LÓPEZ VILLANUEVA, 2003).

Pode-se obter o diamante através do grafite em pressões superiores a 6GPa e temperatura ambiente, em contrapartida, em pressões baixas com temperaturas superiores a 1900K em atmosferas inerte, pode-se converter o diamante em grafite (CASTRO, 2008; CHAGAS, 2012; FITZER *et al.*, 1995; PERUCH, 2002; VASSEM, 2008).

O grafite e o diamante, dentre os demais materiais, apresentam os mais altos pontos de fusão e as maiores condutividades térmicas. Em relação às propriedades elétricas, o grafite apresenta alta condutividade no plano AB e baixa no plano C, já o diamante é isolante. No que se refere às propriedades mecânicas, o diamante é não deformável (rígido) e o grafite deformável (flexível) (AGUIAR, 2008; BERGOLI, 2009; CABRAL, 2009; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996; MICHELENA, 2008; RUSSELL, 2004; STEINBECK *et al.*, 1985).

Além das propriedades citadas anteriormente, o diamante e o grafite, possuem outras que merecem destaque. Na Tabela 2.1 podem ser observadas outras propriedades relevantes destes materiais (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996).

Tabela 2.1 - Propriedades relevantes do grafite e diamante (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996).

| Propriedade | Grafite | Diamante |
|---|------------------------|------------------------|
| Estrutura Cristalina | Hexagonal | Cúbica |
| Grupo espacial | D_{6h}^4 | O_h^7 |
| Distancia Interplanar(A) | 3,354 | 3,567 |
| Densidade (g/cm^3) | 2,26 | 3,515 |
| Condutividade térmica ($W.cm^{-1}.K^{-1}$) | 30 | ~25 |
| Módulo Elástico (GPa) | 1060 | 107,6 |
| Compressibilidade ($cm^2.dyn^{-1}$) | $2,98 \times 10^{-12}$ | $2,26 \times 10^{-13}$ |
| Dureza Mohs | 0,5 | 10 |
| Band gap (eV) | - 0,04 | 5,47 |
| Mobilidade de elétrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) | 20,0 | 1800 |
| Constante Dielétrica (ω) | 50×10^{-6} | ~ 10^{20} |
| Índice de Refração | - | 2,4 |
| Ponto de fusão (K) | 4450 | 4500 |
| Expansão Térmica (K^{-1}) | -1×10^{-6} | ~ 1×10^{-6} |
| Modo Raman mais intenso (cm^{-1}) | 1582 | 1331 |

2.2.2 Amorfos

2.2.2.1 Grafitáveis e Não Grafitáveis

No começo da década de 50, Rosalind Franklin, foi responsável pela investigação das modificações dos materiais carbonáceos com tratamentos térmicos, sendo esta investigação considerada clássica e a mais relevante da área (EMMERICH, 1995; FRANKLIN, 1951; KREVELEN, 1993; MOREIRA, 2002; VASSEM, 2008).

Esta investigação relatou que o C adquirido por meio de pirólise de materiais orgânicos, além da temperatura utilizada, precisa de material inicial em extensa escala na natureza (FRANKLIN, 1951).

Ainda nesta investigação, dois gêneros de materiais foram identificados na natureza. No primeiro deles, intitulado de grafitáveis, materiais carbonosos gráfiticos são formados a partir de tratamento em temperatura entre 1700 e 3000 °C, ou seja, neste intervalo pode-se constatar a propagação de linhas na estrutura turbostrática por meio do difratogramas de Raios X, assinalando a composição parcial da estrutura do grafite (EMMERICH, 1995; FRANKLIN, 1951; KREVELEN, 1993; VASSEM, 2008).

A Figura 2.7 (a) apresenta a estrutura do material gráfitico. Nesta estrutura as ligações-cruzadas são enfraquecidas, compactas e os microcristalinos vizinhos possuem tendência de alinhamento orientado paralelamente, como pode ser verificado na Figura 2.7 (b). A grafitação inicia-se a partir de 1700°C, ampliando de forma rápida de acordo com a temperatura (KREVELEN, 1993).

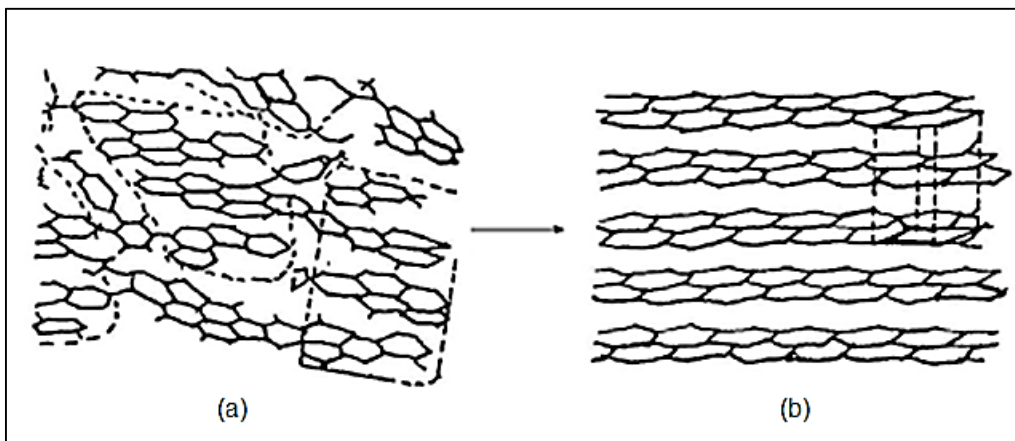


Figura 2.7 - (a) Carbono grafitável que converte-se em grafite (b) a altas temperaturas (Adaptado de KREVELEN, 1993).

Já no segundo, denominados não grafitáveis, condiz aos materiais em que não foram identificadas estruturas gráfiticas tridimensionais, inclusive após tratamento em temperaturas de 3000°C ou superiores (EMMERICH, 1995; FRANKLIN, 1951; KREVELEN, 1993; VASSEM, 2008).

Na Figura 2.8 (a) pode ser observada a estrutura do material não grafitico. Nesta, há fortes ligações-cruzadas, que paralisam a estrutura e conectam os microcristalitos em uma massa altamente dura. Os materiais resultantes possuem alinhamento orientado aleatoriamente, são rígidos e com

alta porosidade, como pode ser analisado na Figura 2.8 (b) (KREVELEN, 1993).

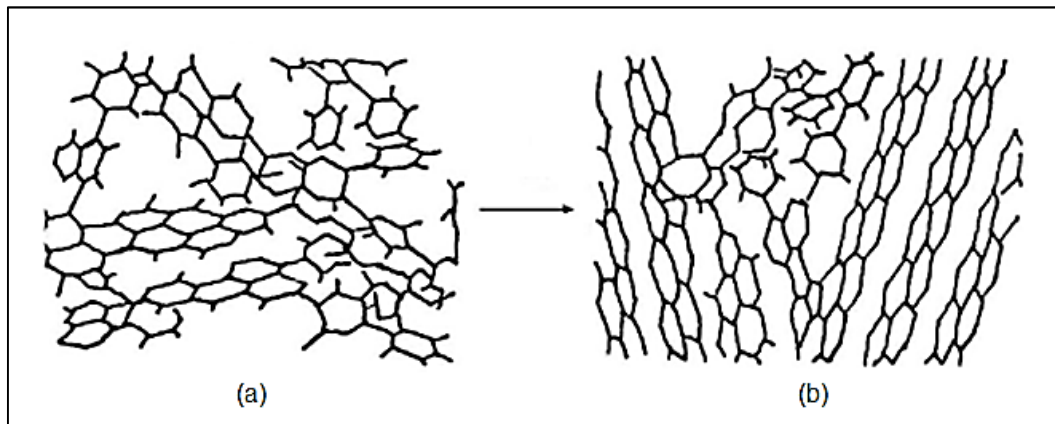


Figura 2.8 - (a) Carbono não grafitável que não converte-se em grafite (b) a altas temperaturas (Adaptado de KREVELEN, 1993).

O processo de grafitação basicamente pode ser desmembrado em dois ciclos. No primeiro deles, a matéria orgânica é convertida em material carbonoso e composto por voláteis através da pirólise, na chamada reação de degradação. Enquanto na segunda, converte-se este material carbonoso em grafite, conhecido por reação de síntese (FITZER; MUELLER; SCHAEFER, 1971; SANTOS, 2013b; VASSEM, 2008).

Há ainda, uma ampla classe de materiais baseados em C, denominada de carbono desordenado. Esta é constituída por compostos que geralmente apresentam ligações do tipo sp^1 , sp^2 e sp^3 . A investigação sobre esta classe de carbono tem sido destacada prevalentemente no que se refere às fibras de carbono ativo, poroso, amorfo e vítreo (NOSSOL, 2009; SCHNITZLER, 2007).

2.2.3 Parâmetros Estruturais

Modelos estruturais para os materiais grafitáveis e não grafitáveis foram propostos por Franklin em 1951 e tornaram-se clássicos por Harris e Tsang em 1997. Nestes modelos as unidades estruturais básicas são constituídas de pequenos cristalitos contendo poucas camadas de planos (FRANKLIN, 1951; HARRIS; TSANG, 1997).

Estes cristalitos são caracterizados por parâmetros estruturais, sendo eles: L_c (espessura), L_a (largura) e L (dimensão). Alguns destes

parâmetros podem ser observados no esquema ilustrado na Figura 2.9. (MEDEIROS, 2009; OBERLIN; OBERLIN, 1983).

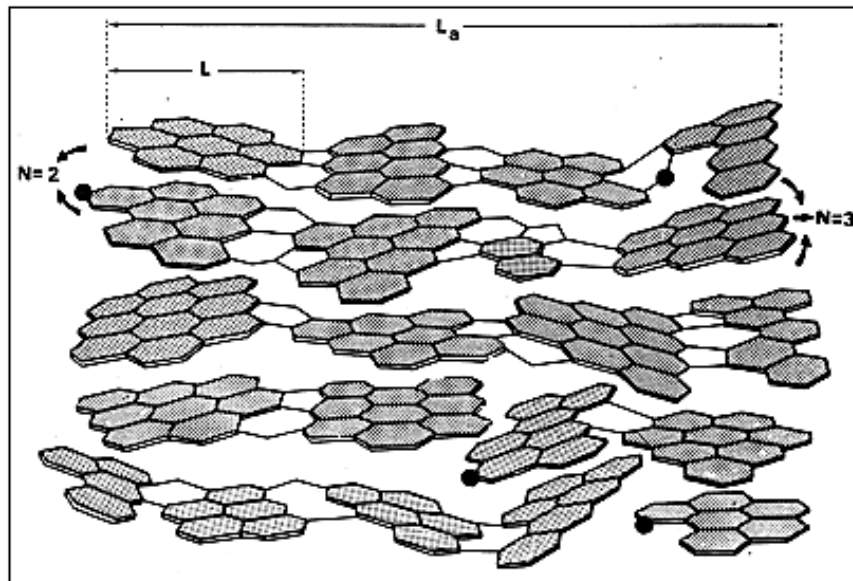


Figura 2.9 - Esquema das unidades estruturais com seus respectivos parâmetros (OBERLIN; OBERLIN, 1983).

Com base nas medições realizadas por difração de Raios X, os parâmetros estruturais dos cristalitos espessura (L_c) e largura (L_a) são determinados. A partir da posição do pico (002), chega-se a distancia interplanar (d_{002}) através das equações de Bragg. No decorrer do eixo a (L_a) e do eixo c (L_c) são calculadas as medidas dos cristalitos respectivamente a partir dos picos (110) e (002) utilizando as fórmulas de Scherrer (CHANG, 2010; EMMERICH, 1995; GONZÁLEZ *et al.*, 2002; LÓPEZ, 2008; NOSSOL, 2009).

2.3 MODELOS DE TRATAMENTOS APLICADOS PARA MODIFICAR ESTRUTURA DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS

2.3.1 Processo de Carbonização

Carbonização é o processo em que um material orgânico, transforma sua estrutura através de tratamento térmico em atmosfera inerte, originando um resíduo sólido com alto teor de C (FITZER *et al.*, 1995; OCARIS, 2014).

Ao longo deste processo, o precursor orgânico é deteriorado por meio de tratamento térmico superior a 250°C, produzindo materiais voláteis que

desagarraram do resíduo sólido. Estes materiais, em alguns casos, podem ser reutilizados em forma de precursores orgânicos, como é o caso do coque de petróleo e do piche. Basicamente o processo de carbonização é dividido em duas faixas de temperatura (FREITAS, 2000; OLIVEIRA, 2011; VASSEM, 2008).

A primeira delas, denominada de carbonização primária ou pirólise, acontece quando materiais são produzidos em tratamento térmico de até 1000°C. Estes materiais, normalmente são constituídos de estrutura pouco organizada, contendo variação de diversos elementos, entre os quais os de origem mineral, oxigênio, hidrogênio e enxofre (MCENANEY, 1999; OBERLIN; BONNAMY; ROUXHET, 1999; VALENTIM, 2013; VASSEM, 2008).

Já a segunda, intitulada de carbonização secundária, ocorre em tratamento térmico superior a 1000°C, quando os elementos citados anteriormente são eliminados de forma progressiva, excetuando os de origem mineral. Nesta faixa de temperatura acontece uma organização estrutural dos materiais. Contudo, a extensão desta organização, decorre os processos realizados na carbonização primária, que determina se o material será grafitável ou não (FREITAS, 2000; VALENTIM, 2013; VASSEM, 2008).

2.3.2 Processo de Grafitação

Pequenas camadas de C foram prensadas para crescer, por migração de átomos individuais de uma camada para outra ou integrando-se camadas, para atingir um tamanho ($L_a=100\text{Å}$), que foi energeticamente favorável para os pares vizinhos mais próximos girarem e assumirem a estrutura do grafite (HOUSKA; WARREN, 1954; WARBURTON, 1973).

Os estudos da mesofase de Brooks e Taylor em 1965 demonstraram como isso aconteceu. As camadas extensas de grafite são imperfeitas, seja qual for a sua natureza, a remoção destas imperfeições por aquecimento a temperatura elevada é responsável por provocar a formação de um C grafitico (BROOKS; TAYLOR, 1965).

A síntese é o processo relacionado à transformação do grafite em diamante, quando este é exposto a condições que aumentam a cinética de

transformação do grafite em diamante. Portanto, o termo mais apropriado para o processo em que um material carbonáceo amorfo, ou quase amorfo, pode ser transformado em um material com uma estrutura mais perfeita é grafitação (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001, 2003).

Deslocamento e rearranjo de planos, ou de pequenos grupos de planos, até que estes alcancem uma ordenação tridimensional são os dois mecanismos envolvidos na grafitação, correspondendo ao número de pares de camadas que adquirem a ordenação correspondente ao empilhamento AB do grafite. Portanto, o grau de grafitação depende da existência de tais pares, ou seja, do ponto de vista estatístico, um maior grau de grafitação envolve um maior número de pares AB (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001).

2.3.3 Tratamento Térmico

O tratamento térmico aumenta os cristalitos e os torna mais ordenados. Franklin em 1951 foi o primeiro a expor esta diversidade de C, sendo eles grafitáveis e não grafitáveis. Os grafitáveis possuem ordem cristalográfica na direção c, seus sistemas de reticulações são muito fracos e os cristalitos vizinhos têm tendência a se encontrar em posição quase paralela. Enquanto que os não grafitáveis possuem um forte sistema de reticulação, juntando os cristalitos orientados aleatoriamente (FRANKLIN, 1951; SOARES, 2001).

O processo de tratamento térmico de materiais carbonáceos, tem sido extensivamente caracterizado por difração de raios X. A teoria desenvolvida por Klug e Alexander em 1974, permite através das análises de difração raios X, a determinação das medidas e dimensões dos cristalitos L_a , L_c , d_{002} e, como conseqüência, do volume médio (EMMERICH, 1995; KLUG; ALEXANDER, 1974).

A Figura 2.10 apresenta o efeito do tratamento térmico em materiais grafitáveis e não grafitáveis, evidenciando uma diferença bastante significativa em seus parâmetros (HARRIS; TSANG, 1997; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001).

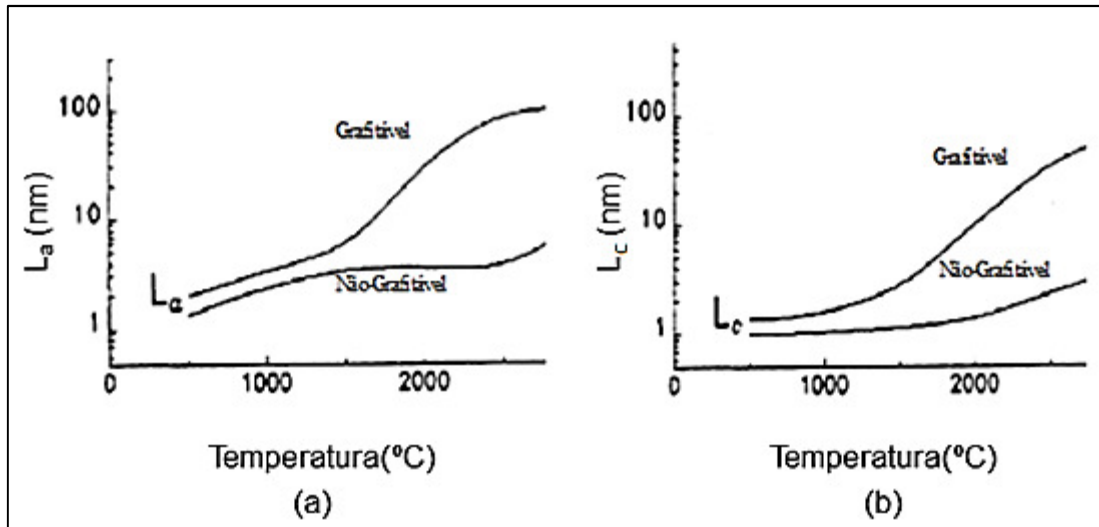


Figura 2.10 - Variação de L_a (a) e L_c (b) em função da temperatura de tratamento térmico (Adaptado de HARRIS; TSANG, 1997).

Um comportamento típico experimental de L_c , em função do processo de tratamento térmico para C grafitável e não grafitável é apresentado na Figura 2.10 (b). Em que L_c permanece aproximadamente constante entre 1000 e 1200°C para os dois tipos de C. Em temperaturas mais elevadas, o aumento de L_c para grafitáveis é muito mais rápido do que para não grafitáveis (EMMERICH, 1995; HARRIS; TSANG, 1997; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001).

Em outro comportamento observado na Figura 2.10 (a) em função do tratamento térmico os grafitáveis apresentam um lento aumento de L_a entre 1300 e 1400°C, e para maiores temperaturas, apresentam um maior aumento. De outro modo, os não grafitáveis mostram um leve aumento de L_a , na faixa de 2400°C, o grande aumento de L_a nos materiais não grafitáveis só foi possível acima desta faixa de temperatura (EMMERICH, 1995; HARRIS; TSANG, 1997; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001).

Deve ser observado que o aumento lento de L_a entre 1300 e 1400°C para grafitáveis e pelo menos 2400°C para não grafitáveis indica que nestes intervalos o único processo responsável pelo aumento de L_a , é o crescimento de cristalito. Quanto maior o aumento de L_a , com tratamento térmico acima de 1400°C para grafitáveis e um possível aumento do parâmetro acima de 2400°C para alguns não grafitáveis, é um forte indício de que existe a coalescência ao

longo do eixo dos cristalitos (EMMERICH, 1995; HARRIS; TSANG, 1997; SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001).

O crescimento do cristalito dentro do plano é um processo de carbonização termicamente ativado que começa em aproximadamente 1000°C, e pode continuar aumentando sob altas temperaturas. Nesse processo as camadas de grafite já existentes crescem através da incorporação de C não grafítico (EMMERICH, 1995).

2.3.4 Tratamento Termobárico

A influência do tratamento termobárico sobre a estrutura dos materiais carbonáceos têm sido estudada em intervalos de temperatura entre 1000 e 1800°C e pressões entre 3 a 15GPa (CHOI *et al.*, 1998a; DAVYDOV *et al.*, 2004a; DE FONTON; OBERLIN; INAGAKI, 1980a; ONODERA; HIGASHI; IRIE, 1990a; ZHAOYIN; YUFEI; LIZUE, 1994a).

Yamada e Sato em 1962 estabeleceram que a grafitação do grafite amorfo, não acontece antes que a temperatura alcance aproximadamente 3000°C a partir do tratamento térmico. Contudo, em algumas condições extremas, por exemplo, alta pressão, a cinética de transformação pode ser acelerada (YAMADA; SATO, 1962; YOO; NELLIS, 1991).

Pós de grafite amorfo sofrem grafitação sob temperaturas tão baixas quanto 1400°C sob pressão de 5GPa. Estudos foram realizados com diversos tipos de materiais carbonáceos em altas pressões de até 15GPa. Sob pressão a temperatura de grafitação é sensivelmente diminuída, entretanto, por outro lado, a velocidade do processo é acentuada. A estrutura evolui lentamente para aquela ideal do grafite, e a formação acentuada do cristal é indicada pelo aparecimento de picos altos e estreitos no difratograma (WANG *et al.*, 2003).

Sabe-se que o aumento da pressão é capaz de aprimorar as propriedades do diamante, no entanto esta variável não é mais considerada um meio eficiente de aprimorar o produto. Visto que, as pressões superiores a 8GPa diminuem a vida útil das câmaras de processamento do diamante, tornando o processo industrialmente antieconômico (RANGEL, 1998).

A estrutura grafítica surge de repente, sendo detectada por técnicas de raios X. Na Figura 2.11 é exibido o difratograma de Raios X para um material grafitável. Notam-se duas mudanças marcantes. A primeira a 1500°C, correspondente ao desenvolvimento do pico na direção (002), sendo que a estrutura permanece ainda como turbostrática. A segunda ocorre em 1700°C, sendo devida ao aparecimento repentino de uma fase cristalina com o mesmo espaçamento d_{002} característico para o grafite. Entre 1600 e 1700°C, inicia-se a ordenação tridimensional do material, ocorrendo a mudança da morfologia, a qual passa de uma textura de poros achatados para lamelas ou placas (DE FONTON; OBERLIN; INAGAKI, 1980a).

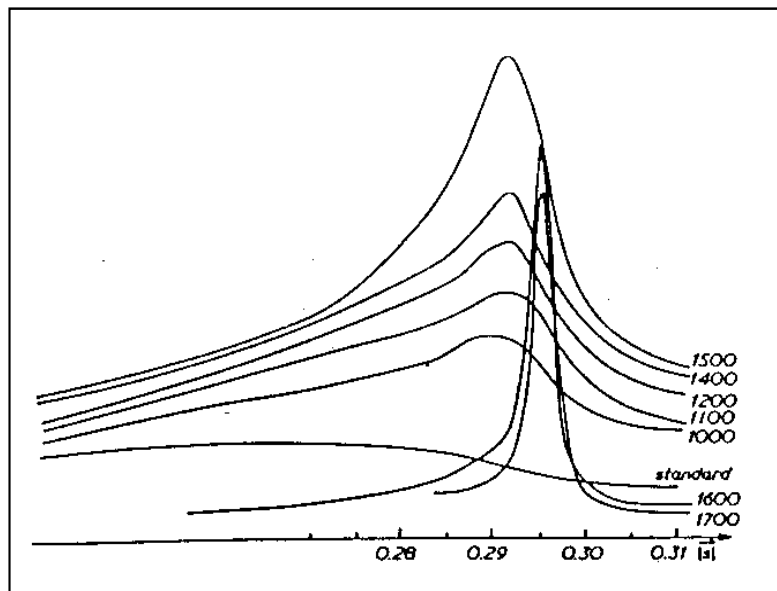


Figura 2.11 - Variação do perfil de Raios X na direção 002 em função da temperatura ($P=5\text{GPa}$) (DE FONTON; OBERLIN; INAGAKI, 1980a).

Durante o processo de grafitação o tamanho efetivo dos cristalitos (L) aumenta de 50Å para 100Å , enquanto que o espaçamento entre as camadas (distância interplanar, d_{002}) passa de $3,440\text{Å}$, típico de carbonos amorfos, para $3,354\text{Å}$, valor aceito para estrutura grafítica. Após este processo são adquiridas pelos materiais tratados, melhores propriedades, tais como resistência química, condutividade térmica e condutividade elétrica (MANTELL, 1968).

Alguns materiais grafitam de melhor forma do que outros. Já foi determinado que o processo de grafitação é influenciado pelos defeitos internos, tais como: espaçamento das camadas (região vazia), falhas de

empilhamento e maclas (defeitos subestruturais) e pela estrutura cristalina dos materiais iniciais (SKURY, 2001).

No caso de carbonização a pressão favorável de polimerizações, como tal, aumenta a produção de carbono. As condições de pressão altera a formação da mesofase, aumentando a viscosidade média do líquido, atuando assim em cima da estrutura do carbono. Além disso, a pressão torna possível a carbonização da fase sólida dos compostos orgânicos, assim que a aplicação de altas pressões acelera o processo de grafitação e resulta em considerável redução da temperatura de formação de grafite (DAVYDOV *et al.*, 2004a; WHANG; DACHILLE; WALKER JR, 1974a, 1974b).

2.4 EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE GRAFITAÇÃO CATALÍTICA

A investigação de Mitchel e Thomas em 1971 presumiu que a incorporação de pequenas quantidades de materiais metálicos tais como alumínio, ferro, magnésio, titânio ou vanádio como ligante fosse catalisador de transição do carbono/grafite (MITCHEL; THOMAS, 1971).

Grafite altamente puro foi obtido pela adição de carboneto de alumínio (Al_4C_3) e, posteriormente, a um aquecimento de $1100^\circ C$ em um fluxo de cloro. O carbureto decomposto agiu como um núcleo de grafite para grafitação, e o metal foi removido como cloreto volátil. A temperatura de $1100^\circ C$ foi inferior à decomposição da temperatura dos carbonetos de silício (SiC) e Ferro (Fe_3C). Além disso, o aquecimento a $2000^\circ C$ durante 2 horas completou a grafitação. A adição de Al_4C_3 levou a um aumento na L_c com um conseqüente aumento na densidade do grafite e uma melhoria na sua estabilidade de radiação de nêutrons (BROOKS, 1956).

Em uma série de compostos de metal aquecido e misturado com hidrocarbonetos duro em temperaturas entre 1400 e $2300^\circ C$, foi revelado por meio de difração de raios X que o alumínio é um catalisador efetivo à $1500^\circ C$. A decomposição dos intermediários é pensada para se obter a grafitação (WARBURTON, 1973).

O sistema ferro-carbono na grafitação têm indicações principalmente sobre o processo associado com a dissolução de carbono na fundição do ferro

e precipitação do grafite. Contudo, a técnica foi posteriormente modificada pela dissolução do carbono em ferro fundido e evaporando o ferro a uma temperatura elevada. O ferro no grafite foi evaporado através de tratamento térmico entre 3000 e 3200°C por 1 hora, resultando na formação de cristais de grafite a partir do volume central anteriormente ocupado pelo ferro que evaporou (AUSTERMAN; MYRON; WAGNER, 1967).

O papel do ferro na grafitação dos carbonos amorfos não grafitáveis, a partir da sacarose com tratamento térmico entre 1800 e 2400°C foi investigado por Auguie e colaboradores na década de 1980. Os resultados foram postulados para acompanhar o processo pelo qual o ferro se combina com o carbono para formar cementita, que então se decompõe em grafite. Neste processo, o ferro difunde-se através de grãos do coque e alterando a estrutura dentro destes grãos, promovendo assim, a grafitação dentro do carbono não grafitável (AUGUIE *et al.*, 1980).

Aquecimento do carbono vítreo na presença de ferro transformou o carbono grafitável em uma mistura de grafite. A observação da superfície externa dos grãos de coque mostrou que eles não foram alterados pelo ferro, apesar de aparecer mais cedo em temperaturas de 1600°C, em vez de 2200°C. O efeito foi observado dentro dos grãos de coque, o carboneto de ferro parecia ter sido formado dentro dos limites dos domínios que constituem o C. Estes domínios tornaram-se livres para se orientar na superfície das gotículas do carboneto de ferro, com camadas de C paralelo à superfície. As gotículas aglutinaram-se em carbono grafitável. Isso significa que o grafite foi produzido por dissolução de ferro para formar Fe_3C e que o carbono foi precipitado em grafite (OBERLIN; ROUCHY, 1971).

O tratamento térmico de compostos de ferro com carbono amorfo levou à formação de carboneto, Fe_3C , que decomposto no aquecimento produziu grafite. A dispersão de cementita em carbono amorfo a 1100°C com o fluxo de cloro decompôs o carboneto em grafite e então a grafitação ocorreu a 2000°C durante 2 horas (ACHESON, 1902; BROOKS, 1956).

A formação de cementita como carboneto intermediário foi relatada para produzir melhor grafite quando utilizado em conjunto com o silício como

ferro-silício. A densidade do grafite foi melhorada e obteve-se a estabilidade de nêutrons pela adição de óxido férrico, o que levou a um aumento no parâmetro tamanho de cristalito L_c . A incorporação de pequenas quantidades de óxido de ferro no coque foi relatada para realçar a transição de carbono amorfo em grafite (GILLOT *et al.*, 1968; PARKER; MAREK; WOODRUFF, 1965; WARBURTON, 1973).

2.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Entre os hidrocarbonetos existem os que apresentam dois ou mais anéis benzênicos. São denominados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os HPA são classificados como os que apresentam núcleos isolados como as bifenilas e núcleos condensados como o naftaleno, antraceno e fenantreno (COSTA, 2001; XUE; WARSHAWSKY, 2005).

Os hidrocarbonetos aromáticos são, por definição, compostos binários formados por C e hidrogênio com estrutura que consiste de pelo menos 2 anéis aromáticos, de 5 ou 6 átomos de C. Podendo apresentar estruturas similares que apresentam heteroátomos associados em sua estrutura. Suas propriedades químicas e físico-químicas são, em sua maioria, determinadas por seus sistemas de duplas conjugados, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (COSTA, 2001; FURLAN JÚNIOR, 2006; PEREIRA JÚNIOR; GOMES; SORIANO, 2009).

Há uma classe especial de hidrocarbonetos cíclicos que contêm ligações simples e duplas alternadas no mesmo anel de seis membros, conhecidos como hidrocarbonetos aromáticos ou arenos. Um exemplo simples desta classe é o Benzeno, ilustrado na

Figura 2.12.

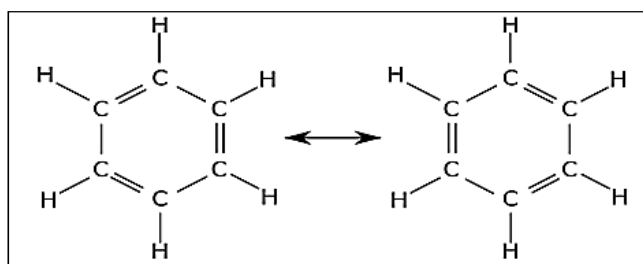


Figura 2.12 - Representação do Benzeno com ligações simples e duplas alternadas (AZERO, 2014).

Os anéis benzênicos são formados por três ligações duplas e três simples localizadas em posições alternadas num anel plano. Cada um dos átomos de C está covalentemente ligado a um átomo de hidrogênio. Os elétrons das três ligações duplas podem ser imaginados como se estivessem deslocados sobre os seis átomos de C. Assim, cada ligação é agora mais do que uma ligação simples, mas menos do que uma dupla. Diz-se que ela tem caráter parcial de ligação dupla. Esta situação, que é característica de todos os compostos aromáticos é representada na Figura 2.13 (CONSTANTINO, 2005; FOGAÇA, 2015; MAZERA, 2013).

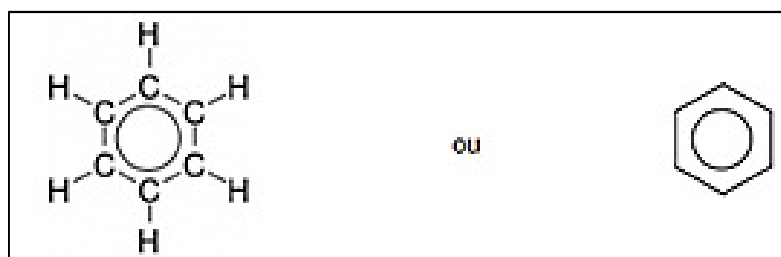


Figura 2.13 - Representação do Benzeno (Adaptado de MAZERA, 2013).

Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam propriedades bem incomuns e não reagem da mesma maneira como nos alquenos. O benzeno, por exemplo, não sofre as reações usuais de adição nas ligações duplas, é uma molécula não polar e insolúvel em água. Assim como os demais hidrocarbonetos, ele é extremamente inflamável, mas queima com a chama fuliginosa característica de moléculas aromáticas. Os hidrocarbonetos aromáticos podem consistir de anéis fundidos entre si, isto é, tendo dois ou mais átomos de C em comum. Outros compostos policíclicos são feitos por fusão de 3 ou mais anéis benzênicos, como é o caso do antraceno, descrito com detalhes na 2.5.1 (AZERO, 2014).

2.5.1 Antraceno

O HPA antraceno (ANT) foi descoberto em 1832 por Antoine Laurent e Jean Dumas a partir do alcatrão de hulha. Por oxidação do ANT, Laurent conseguiu em 1836 a primeira síntese da antraquinona e do ácido ftálico. Sendo derivado do alcatrão de hulha. É insolúvel em água, mas é solúvel na

maioria dos solventes orgânicos, tais como dissulfeto de carbono, álcoois, benzeno, clorofórmio e hidronaftalenos. Na Figura 2.14 pode ser observada a representação da ligação química do ANT (SILVA, 2015, 2011).

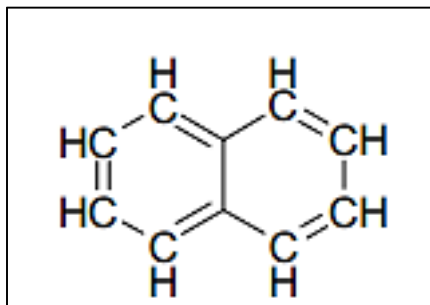


Figura 2.14 - Representação das ligações químicas do ANT (SILVA, 2011).

À temperatura ambiente o ANT é encontrado como flocos amarelados. Sua estrutura molecular é composta por três anéis benzênicos, com fórmula química igual a $C_{14}H_{10}$. Este HPA possui o ponto de fusão de $218^{\circ}C$ e uma densidade de $1,25 \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente no estado sólido. As moléculas do antraceno são planas, pois todos os carbonos de sua estrutura possuem hibridização sp^2 . É comumente usado para produção de corantes, pigmentos, inseticidas e conservantes de madeira e materiais de revestimento. A Figura 2.15 ilustra a estrutura química do ANT (SANTOS, 2008; SILVA, 2015, 2011).

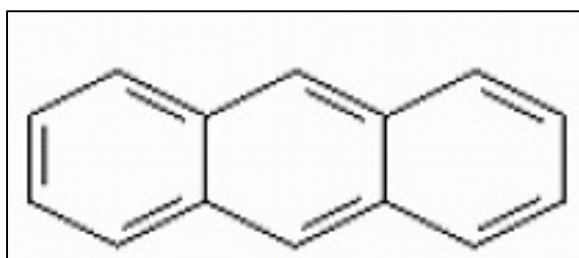


Figura 2.15 - Estrutura química do ANT (SANTOS, 2008)

O ANT é uma molécula linear constituída de três anéis benzênicos, se fotomodificado através da radiação ultravioleta resulta na formação de uma mistura complexa de mais de 20 produtos, incluindo as antraquinonas, hidroxiantraquinona, ácidos benzóicos e fenóis (MALLAKIN; GEORGE DIXON; GREENBERG, 2000).

2.6 COMPORTAMENTO DE HPA EM CONDIÇÕES DE APAT

Diversas investigações têm sido dedicadas às transformações térmicas de compostos orgânicos na pressão atmosférica. Já foi apresentado que essas transformações representam uma seqüência de processos físicos que são geralmente classificados em duas grandes categorias: carbonização e grafitação (FITZER; MUELLER; SCHAEFER, 1971; WALKER, 1990).

No caso dos HPA's a influência da pressão na carbonização e grafitação de naftaleno e antraceno foram mais extensivamente investigadas (DAVYDOV *et al.*, 2004a; DAVYDOV; KASHEVAROVA; REVIN, 1996; FISCHBACH, 1968; FITZER; MUELLER; SCHAEFER, 1971; WALKER, 1990).

A primeira tentativa de síntese dos diamantes realizou-se através de diversos tratamentos com compostos orgânicos em uma escala de pressão entre 12 e 13GPa, em temperatura entre 1300 e 3000°C na ausência de catalisador de metal (WENTORF, 1965).

Yakovlev e colaboradores relataram a dificuldade de síntese de diamante a partir dos compostos orgânicos: hidrocarbonetos e carboidratos sem a utilização de metal como catalisador (YAKOVLEV *et al.*, 1984; YAKOVLEV; VORONOV; RAKHMANINA, 1984).

Já na investigação de Onodera e Suito foi utilizada uma prensa multipistões. Estes consideraram a influência da proporção de Hidrogênio/Carbono como um fator decisivo para a síntese de diamantes a partir de materiais carbonáceos, utilizando os parâmetros de pressão de 6GPa a 10 GPa e temperatura de até 1200°C na formação de diamante (ONODERA; SUITO, 2000).

2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.7.1 Produção de raios X

A difração de raios X pode ser reconhecida, como uma das mais importantes descobertas científicas e um dos métodos mais usados para estudar a estrutura interna dos materiais cristalinos, por se tratar de uma radiação com comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento

atômico numa estrutura cristalina, também se trata de uma análise não destrutiva (MEDEIROS, 2007).

Os raios X são produzidos em laboratórios basicamente de duas maneiras; usando um tubo de Raios X, onde elétrons com alta velocidade colidem com um alvo metálico e a partir dessa desaceleração há a produção dos Raios X, ou ainda, através de aceleradores *síncrotron*. Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, por campos magnéticos, e ao serem desacelerados, produzem Raios X em vários comprimentos de onda (MEDEIROS, 2007).

Os raios X são originados quando uma partícula de alta energia cinética é desacelerada rapidamente. Para produzir feixes de Raios X o método mais utilizado é o de fazer com que um elétron de alta energia colida com um alvo metálico, este fenômeno pode ser observado na

Figura 2.16 em nível atômico (BLEICHER; SASAKI, 2000).

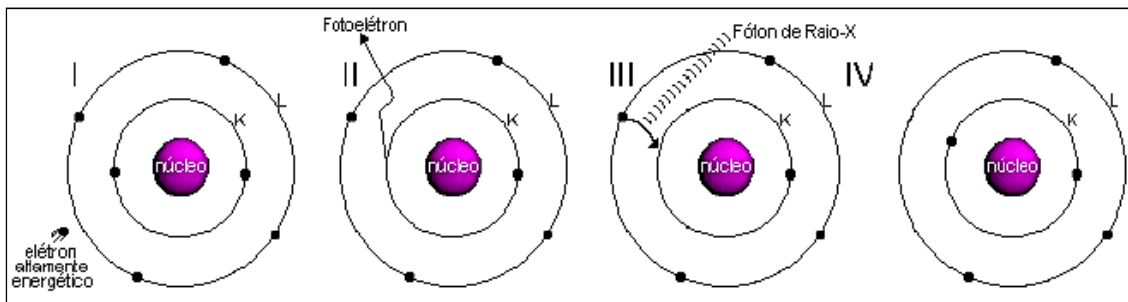


Figura 2.16 - Produção de raios X em nível atômico (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raios X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas, e é característico de cada elemento químico (BLEICHER; SASAKI, 2000; MEDEIROS, 2007).

Caso um elétron que ocupe a camada K procedente da camada L, que consistindo de três níveis de energia I, II e III, ele só poderá ser um elétron do nível II ou III (considerando as regras de seleção para as transições

atômicas) produzindo as linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Na Figura 2.17 são demonstrados os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação (BLEICHER; SASAKI, 2000; BORGES, 1996; MEDEIROS, 2007).

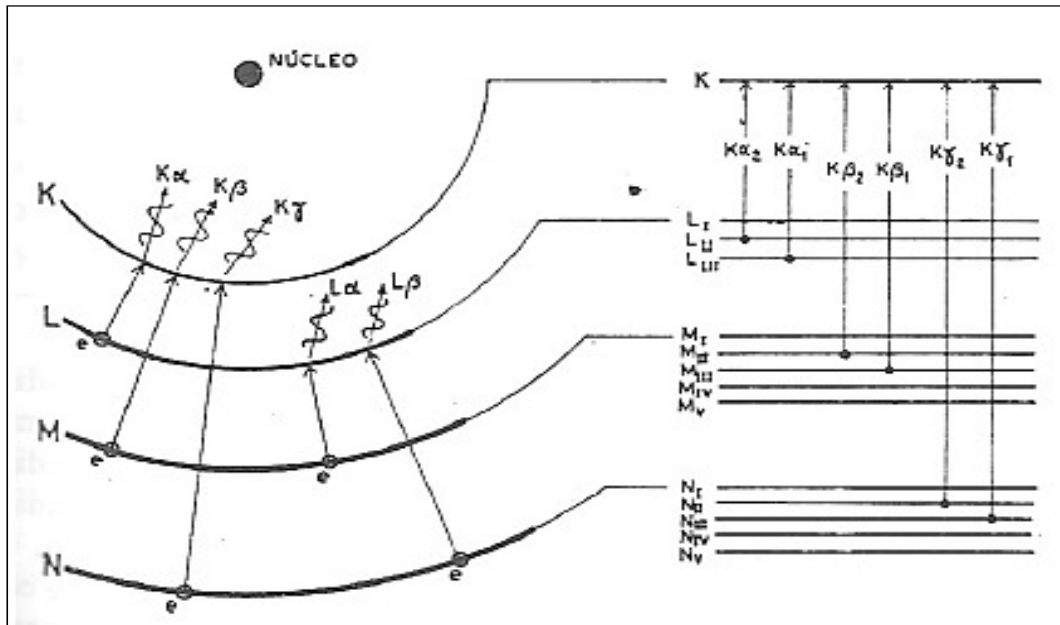


Figura 2.17 - Diagrama de transições de elétrons e correspondentes radiações características (BORGES, 1996).

Além de possuir radiação característica também são produzidos Raios X provenientes da rápida desaceleração dos elétrons ao se aproximarem dos núcleos atômicos do alvo. Essa radiação produzida pode ser chamada de radiação branca (*bremstrahlung*) e tem intensidade menor que a radiação característica (CULLITY; STOCK, 2001).

2.7.2 Lei de Bragg

A difração de Raios X por uma estrutura cristalina acontece quando a lei de Bragg é satisfeita. A lei de Bragg estabelece uma relação geométrica entre o comprimento de onda da radiação incidente, o ângulo desta incidência e a distância interplanar em um cristal. A Figura 2.18 ilustra que para ocorrer um pico de difração, a diferença de percurso que uma onda faz a fim de atingir uma camada mais profunda de átomos deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda (CASTRO, 2007; SALVI, 2011).

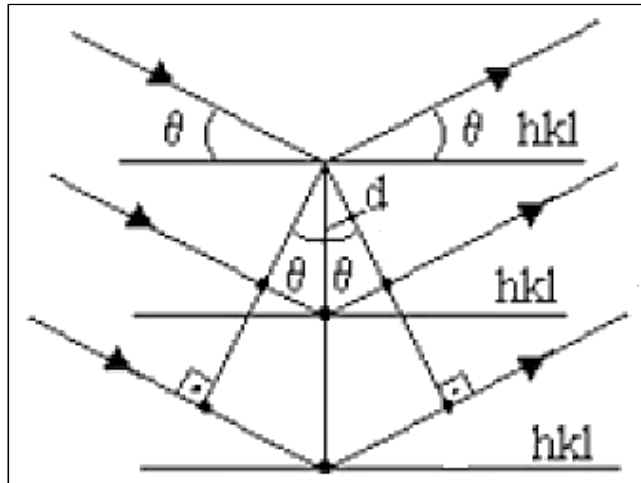


Figura 2.18 - Derivação da Lei de Bragg (SALVI, 2011).

Os Raios X interagem com a matéria principalmente através dos elétrons ligados aos átomos localizados na rede cristalina do material irradiado. No fenômeno da difração, as ondas eletromagnéticas são espalhadas pelos elétrons sem mudança no seu comprimento de onda (espalhamento coerente). Dependendo das posições atômicas na rede cristalina, haverá uma diferença de fase entre as diversas ondas espalhadas em certa direção. O espalhamento coerente é reforçado em certas direções e cancelado em outras devido aos efeitos de interferência. Caso ocorra o fenômeno de interferência construtiva, será observado nesta direção um máximo de espalhamento, denominado pico de difração de Bragg. Desta forma, a radiação resultante da interferência construtiva traz importantes informações sobre a estrutura cristalina da amostra analisada (BRAGG, 1992; MOTA, 2008).

A Figura 2.19 ilustra a condição necessária para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos átomos de um conjunto de planos cristalinos com espaçamento interplanar d . Um feixe monocromático e paralelo de Raios X com comprimento de onda λ incide com um ângulo θ sobre a superfície de uma amostra a ser analisada (BRAGG, 1992).

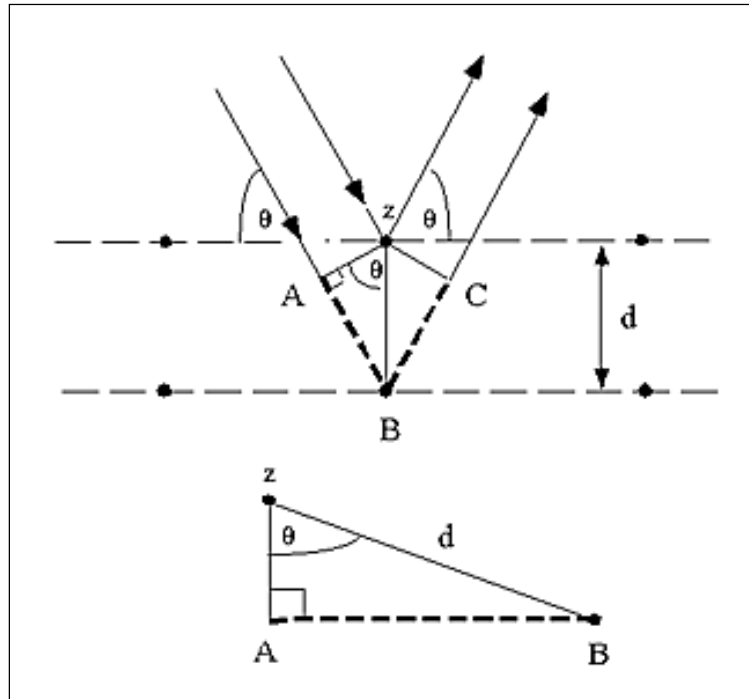


Figura 2.19 - Difração de Raios X por planos cristalinos com espaçamento interplanar d (BRAGG, 1992).

De acordo com a Figura 2.19, o raio difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $AB + BC$ a mais do que o raio difratado pelo primeiro plano de átomos. Só ocorrerá interferência construtiva se esta diferença de caminho óptico for igual a um múltiplo inteiro de λ . Assim, a condição para que ocorra interferência construtiva, é dada por $AB + BC = n\lambda$, onde n é um número inteiro positivo. Por outro lado, da construção geométrica da Figura 2.19 pode-se mostrar que: $AB + BC = 2d \sin \theta$ (BRAGG, 1992; CULLITY; STOCK, 2001; GOBBO, 2009).

Surge daí a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

A Equação (2.1) apresenta a lei de Bragg, em que:

- n representa a ordem de difração;
- λ corresponde ao comprimento de ondas dos raios X;
- d à distância interplanar do cristal;
- θ corresponde ao ângulo de incidência dos Raios X, conforme representado na Figura 2.20.

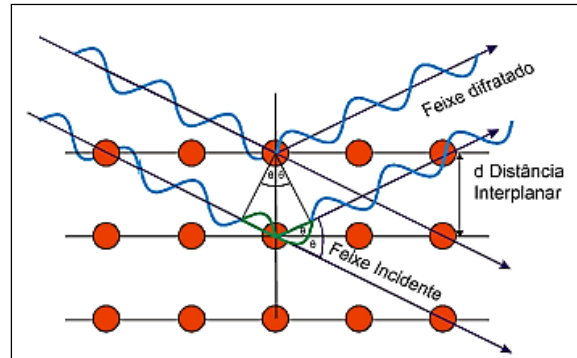


Figura 2.20 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de Raios X (Lei de Bragg) (GOBBO, 2009).

2.7.3 Aspectos Experimentais do Difratorômetro

O difratômetro é conhecido como o instrumento tradicional de medida com análises pelo método do pó ou com camadas de monocristais acopladas. Pode-se dizer que no difratômetro tradicional a captação do feixe difratado é realizada por meio de um detector (JENKINS, 1989).

O difratômetro é constituído principalmente por um tubo de raios X, uma porta amostra em que incide a radiação e um detector móvel, conforme apresenta a Figura 2.21. Nos equipamentos modernos a geometria parafocal Bragg-Brentano se mantém, com a diferença de que a amostra se mantém na posição horizontal, sendo movimentados o tubo e o detector no círculo do goniômetro (ANTONIASSI, 2010; GOBBO, 2009; JENKINS, 1989).

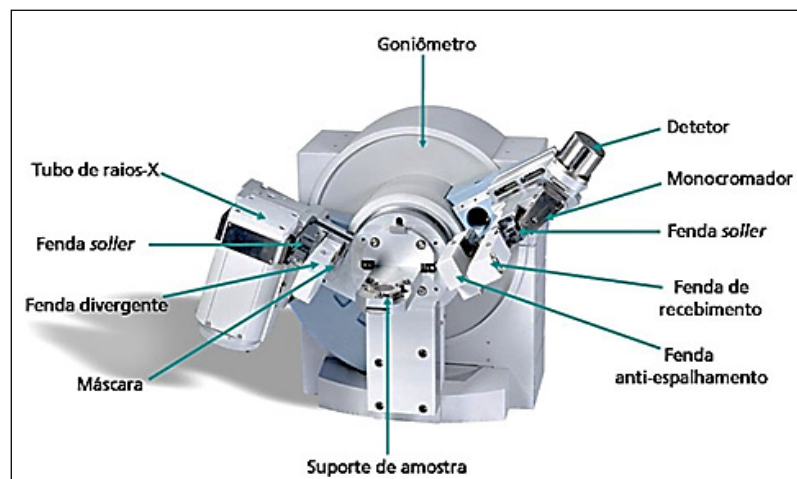


Figura 2.21 - Difratorômetro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Brentano (ANTONIASSI, 2010).

A radiação incidente na amostra que promove fenômenos de difração, espalhamento e fluorescência, como a técnica utiliza apenas as

radiações difratadas, devendo ser eliminada a interferência dos demais que pode promover ruídos no difratograma, para o que são aplicadas fendas, máscaras e monocromadores. A maior contribuição para o surgimento de linhas adicionais no difratograma é a natureza da fonte, sendo a emissão de $C_{U-k_{\alpha}}$ o tipo de radiação mais utilizado. Os métodos para obter uma radiação dicromática ($K_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$) são a utilização de um filtro para a radiação β ou também o uso de um monocromador no feixe difratado (ERDÓCIA, 2011; RIBEIRO, 2010).

A Figura 2.22 é uma representação esquemática do funcionamento de um difratômetro. Neste esquema verifica-se que o feixe de Raios X gerado pela fonte (A) sai do tubo passando pela janela de berílio em forma de uma linha. O mesmo passa pela fenda *soller*, de placas paralelas, passando em seguida pela fenda divergente e pela máscara, que controlam a área de Raios X que incide sobre a amostra (B). O feixe difratado passa pelas fendas anti-espalhamento, de recebimento e *soller*, incidindo no detetor (C) após passar por um monocromador (ANTONIASSI, 2010; GOBBO, 2009).

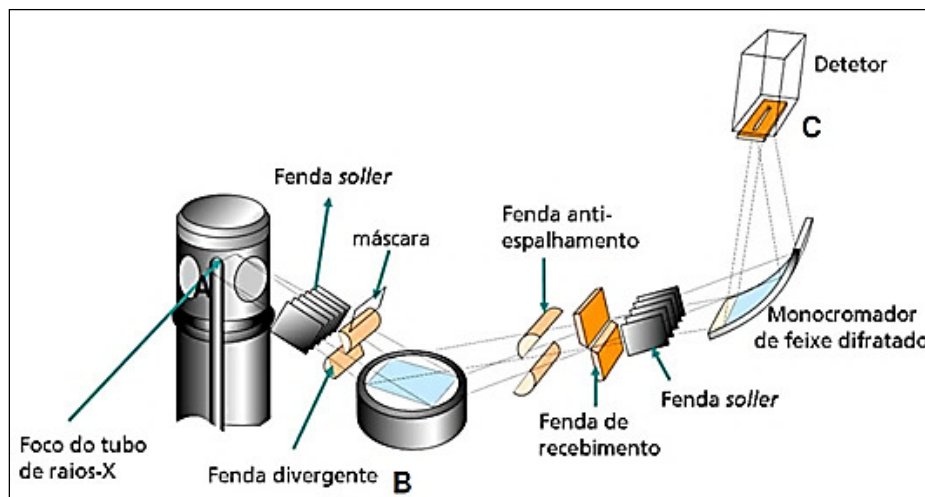


Figura 2.22 - Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios X desde a saída do tubo até o detetor (ANTONIASSI, 2010).

As fendas *soller* têm como função diminuir a divergência axial de um feixe de raios X. A fenda divergente é utilizada para limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e ao mesmo tempo a irradiação da porta amostra seja evitada. A máscara tem a função de limitar a área linear iluminada sobre a amostra (MOTA, 2008; POST; BISH, 1989).

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num difratograma de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d). As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (ACÁCIO, 2006; DIAS, 2011).

A identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD⁵, sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes.

A quantificação de fases a partir da difração de raios X se apoia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra. No entanto, além de padrões confiáveis dos elementos constituintes, tornam-se necessários cuidados especiais na preparação da amostra (MOURA, 2012; SILVA, 2008; TOLEDO, 2003).

Os fatores instrumentais mais importantes e seus efeitos sobre as posições, larguras e formas dos picos de difração na geometria de Bragg-Brentano são (HILL; MADSEN, 1987; THOMPSON; WOOD, 1983):

- Alinhamento e colimação do feixe, afetando a largura e simetria dos picos;
- Excentricidade da amostra, influenciando a largura e posição dos picos;

⁵ ICDD: Sigla de *International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*.

- Planaridade da superfície da amostra, produzindo assimetria dos picos em ângulos baixos;
- Absorção/transparência da amostra, causando deslocamento dos picos, alargamento e assimetria, principalmente em amostras com coeficientes de absorção;
- Tamanho das partículas que constituem a amostra e micro deformação da rede, causando variação na largura e forma dos picos;
- Perfil do feixe incidente (largura e forma do feixe direto).

Outros seis fatores instrumentais que influenciam o perfil dos picos de Bragg num difratômetro $\theta/2\theta$ são (KLUG; ALEXANDER, 1974):

- i. Geometria da fonte de raios X;
- ii. Deslocamento da amostra;
- iii. Divergência axial do feixe de raios X;
- iv. Transparência da amostra;
- v. Efeitos de espalhamento secundário nas fendas de divergência e recepção;
- vi. Desalinhamento do difratômetro.

2.8 MÉTODO DE RIETVELD

O difratograma um material cristalino em pó é construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma posição e largura de pico, bordas com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo e uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde k representa os índices de Miller h , k , e l (CARVALHO, 1996; FERRI, 2007; NETO, 2001).

Contudo, parte destas informações é afetada não apenas pelas sobreposições dos picos, mas também por efeitos físicos (fator de Lorentz e polarização), instrumentais (tubo de raios X, calibração do zero do equipamento e divergência axial, entre outros) e, ainda, os inerentes às

características de cada amostra (orientação preferencial, rugosidade, tamanho das partículas e micro deformação). O conjunto destes efeitos, por sua vez, modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos, necessários para a caracterização estrutural (BATISTA, 2008; FRANÇA, 2008; NETO, 2001).

Rietveld em 1969 procurando soluções analíticas no estudo de materiais por difração de nêutrons criou o primeiro programa de tratamento de dados para reduzir os efeitos anteriormente mencionados, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de cela unitária, tamanho das partículas, orientação preferencial e análise quantitativa de fases (BATISTA, 2008; FERRI, 2007; NETO, 2001; RIETVELD, 1969a, 1969b).

O Método de *Rietveld* baseia-se na simulação do difratograma de raios X a partir de um modelo envolvendo parâmetros instrumentais e da amostra (parâmetros da estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede). Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, portanto, são necessários programas especialmente desenvolvido para este fim (BATISTA, 2008; FERRI, 2007; NETO, 2001; RIETVELD, 1969a, 1969b; YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 1998).

Este método é um meio de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso de dados de difração de raios X. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real (KÖNIG; SIMÕES, 2002; LEITE, 2012; RIETVELD, 1969a, 1969b; YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 1998).

2.8.1 Princípio do Método de *Rietveld*

A maneira encontrada por *Rietveld* para quantificações é por comparação do difratograma real de uma amostra com difratogramas teóricos

simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (HANNICKEL, 2011; MOURA, 2012; SANTOS, 2013a).

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e diversos outros processos que envolvem muitas variáveis (CARVALHO, 1996; KINAST, 2000; PEREIRA, 2009; RODRIGUES, 2006; SANTOS, 2013a).

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de *Rietveld*. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual SY, apresentada na Equação (2.2) (ANTOLIN, 2012; HANNICKEL, 2011; SALVADOR, 2005):

$$SY = \sum W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

Em que:

- $W_i = 1/Y_i$ = intensidade observada no iésimo passo;
- Y_{ci} = intensidade calculada no iésimo passo;
- \sum_i = soma sobre todos os pontos.

O melhor ajuste será conseguido através dos mínimos quadrados para todo o Y_i simultaneamente. Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de *Rietveld* passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difratograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem sua intensidade Y_i (medida diretamente do detector) e uma posição angular $2\theta_i$. A variação de um ponto para outro é feita em passos Δ , determinados pelo operador (HANNICKEL, 2011; MOTA, 2008; RODRIGUES, 2006).

Um difratograma de difração de pó de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura, uma posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg, IK , em que K representa os índices de Miller, h , k e λ de um determinado plano cristalino de uma dada fase. IK é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $IFKl^2$, da referida fase (BATISTA, 2008; BINI, 2009; FERRI, 2007; MAIFREDE, 2011; NETO, 2001).

Diversas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade Y_i , que é observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão. As intensidades calculadas Y_{ci} são determinadas pelos valores de $IFKl^2$ calculados por um modelo estrutural e constituem a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais sua linha de base (*background*) (MAIFREDE, 2011; PAIVA-SANTOS, 2009).

2.8.2 Principais Parâmetros de Refinamento

Durante o refinamento pelo método de *Rietveld*, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são descritos detalhadamente a seguir (BASSO, 2007; CARVALHO, 1996; CUNHA, 2012; DUTRA, 2007; ERDÓCIA, 2011; GUARNIERI, 2005; MOTA, 2008; PEREIRA, 2009; SALVADOR, 2005; SANTOS, 2013a; YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 1998):

- Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.
- Linha de base (*background*): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

- Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como as equações Gaussiana, Lorenziana e de assimetria.
- Parâmetros de cela: Podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e , portanto, aos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de d , são manipulados conjuntamente com os das intensidades.
- Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
- Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.
- Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra. Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

2.8.3 Metodologia de Refinamento

Em 1989, foi apresentada uma sugestão para etapas de refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase identificada (MOTA, 2008; POST; BISH, 1989; SALVADOR, 2005).

Sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e

posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que se observe as diferenças entre os difratogramas dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de *background* e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças de difratogramas também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. O controle gráfico de refinamento é importante para verificação da qualidade do mesmo. Os indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente (GOBBO, 2009; MOTA, 2008; POST; BISH, 1989; SALVADOR, 2005; YOUNG, 1993).

Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do goniômetro pode ser refinado, dando-se início a refinamento de perfis de picos e assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros de cela para cada fase (GOBBO, 2009).

Um guia de refinamento pelo método de *Rietveld*, elaborado por Mccusker e colaboradores em 1999, apresenta as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. Este guia apresenta graficamente as características das diferenças entre o padrão calculado e o observado, permitindo através de análise visual identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Figura 2.23 apresenta alguns exemplos de características dos picos de difração gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra (GOBBO, 2009; MCCUSKER *et al.*, 1999).

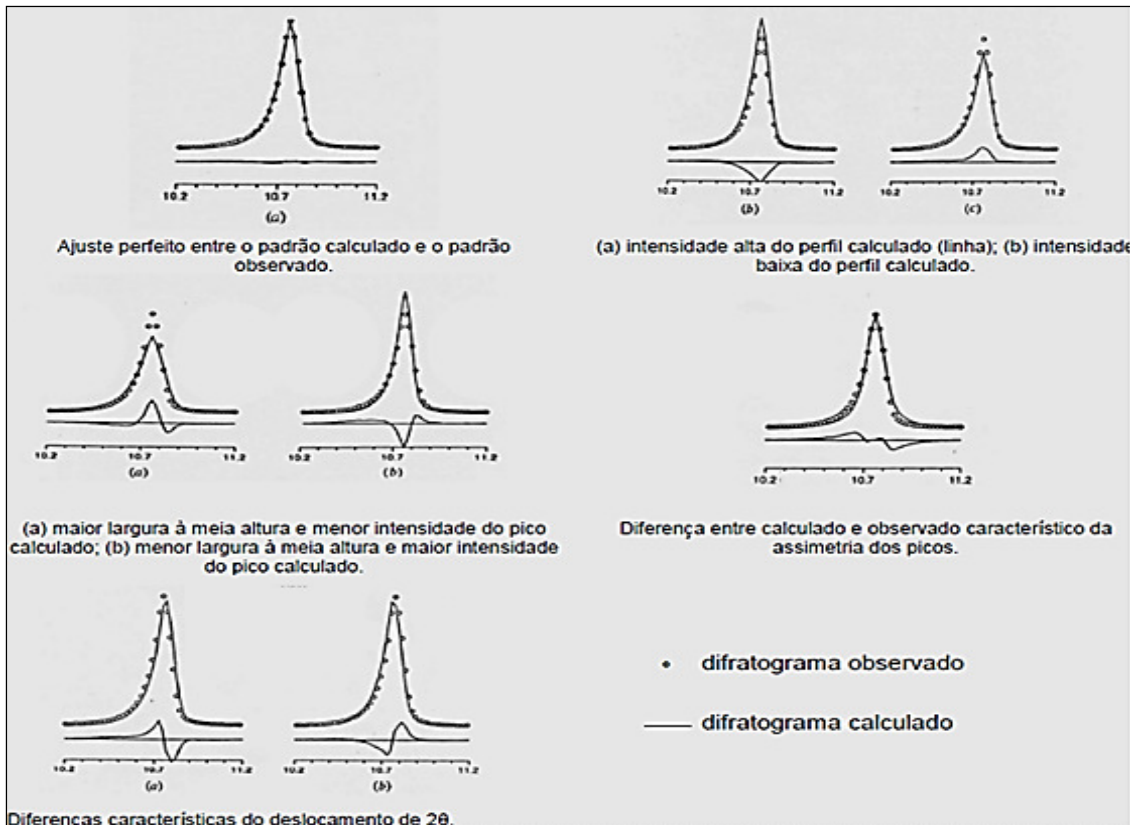


Figura 2.23 - Exemplos de características dos difratogramas refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra (MCCUSKER *et al.*, 1999).

A avaliação visual do gráfico resultante do ajuste, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações ou presença de fases cristalinas não consideradas no cálculo, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve sobrepor-se à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta horizontal. Através da ampliação de partes dos diagramas e do diagrama de diferença, podem-se obter informações mais detalhadas, nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados, conforme já ilustrado na Figura 2.23 (GOBBO, 2009; MOTA, 2008; SOUZA, 2006).

2.8.4 Indicadores Estatísticos

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está procedendo de modo satisfatório. A Figura 2.24 apresenta os indicadores

estatísticos mais frequentemente utilizados nos refinamentos através do método de *Rietveld* (GOBBO, 2009; MOTA, 2008; POST; BISH, 1989; *RIETVELD*, 1969a, 1969b; SALVADOR, 2005; SANTOS, 2013a; YOUNG, 1993).

| Equação | Indicador |
|--|---------------------------|
| $R_F = \frac{\sum (I_k(\text{"obs"})^{1/2} - (I_k(\text{calc}))^{1/2} }{\sum (I_k(\text{"obs"})^{1/2}}$ | R-fator estrutura |
| $R_B = \frac{\sum I_k(\text{"obs"}) - I_k(\text{calc}) }{\sum I_k(\text{"obs"})}$ | R-Bragg |
| $R_P = \frac{\sum y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) }{\sum y_i(\text{obs})}$ | R-perfil |
| $R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2}$ | R-perfil ponderado |
| $S = [S_y / (N-P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$ | Goodness of Fit = GOF = S |
| $R_e = [(N-P) / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$ | R-esperado |

Figura 2.24 - Indicadores estatísticos mais frequentemente utilizados nos refinamentos através do método de *Rietveld* (POST; BISH, 1989).

Na Figura 2.24, dos indicadores estatísticos, tem-se que (GOBBO, 2009; MOTA, 2008; POST; BISH, 1989; *RIETVELD*, 1969a, 1969b; SALVADOR, 2005; SANTOS, 2013a; YOUNG, 1993):

- I_k : é a intensidade da reflexão de Bragg κ no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões para R_F e R_B , o “obs” de observado, é colocado entre aspas, pois I_k é calculado conforme descrito nos estudos de *Rietveld* em 1969;
- N: é o número de parâmetros sendo refinados;
- P: é o número de observações.

Do ponto de vista matemático, R_{wp} é um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado, e o *Goodness Of Fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito. Na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado (GOBBO, 2009; MOTA, 2008).

2.9 SISTEMA NI-MN-C

Os equilíbrios de fase para o sistema Mn-Ni-C foram analisados experimentalmente por diversos pesquisadores (BUTLYLENKO; IGNATIEVA, 1977; PRIKHNA; MASLENKO; MIASNIKOV, 1975; TURKEVICH; KULIK, 1995).

Skury em 2001 realizou a comparação de parâmetros de síntese que utilizavam o sistema Ni-Mn-C em diversos trabalhos reportados na literatura. A Tabela 2.2 apresenta a lista destes trabalhos (SKURY, 2001).

Tabela 2.2 - Trabalhos reportados na literatura sobre síntese com o sistema Ni-Mn-C (SKURY, 2001).

| Legenda | Referência | Legenda | Referência |
|----------------|-----------------------|----------------|-------------------------------|
| 1 | (Norton, 1978) | 11 | (Fedoseev, 1979) |
| 2 | (Litvin, 1968) | 12 | (Yazu, 1985) |
| 3 | (Bogatyreva, 1978) | 13 | (Skury <i>et al.</i> , 2000a) |
| 4 | (Kotcherginsky, 1996) | 14 | (Skury <i>et al.</i> , 2000b) |
| 5 | (Fedoseev, 1979) | 15 | (Siqing, 1996) |
| 6 | (Prikhna, 1974) | 16 | (Shuda <i>et al.</i> , 1986) |
| 7 | (Bezrukov, 1976) | 17 | (Samoylovich, 1987) |
| 8 | (Ivakmenko, 1989) | 18 | (Skury, 2001) |
| 9 | (Cannon, 1971) | 19 | (Kindlein, 1999) |
| 10 | (Korolev, 1976) | | |

A Figura 2.25 apresenta um diagrama de equilíbrio com os pontos experimentais para síntese de diamantes, com os valores de Pressão (P) e Temperatura (T). Analisando este diagrama, todos os dados de P e T deveriam estar acima da linha de equilíbrio. No entanto, comparando os dados com as linhas de equilíbrio, tem-se que vinte e um dos pontos estão abaixo da linha de Kennedy e Kennedy, dezenove estão abaixo da linha de Berman e Simon e quinze estão acima de Bundy (BERMAN; SIMON, 1955; BUNDY *et al.*, 1996; KENNEDY; KENNEDY, 1976).

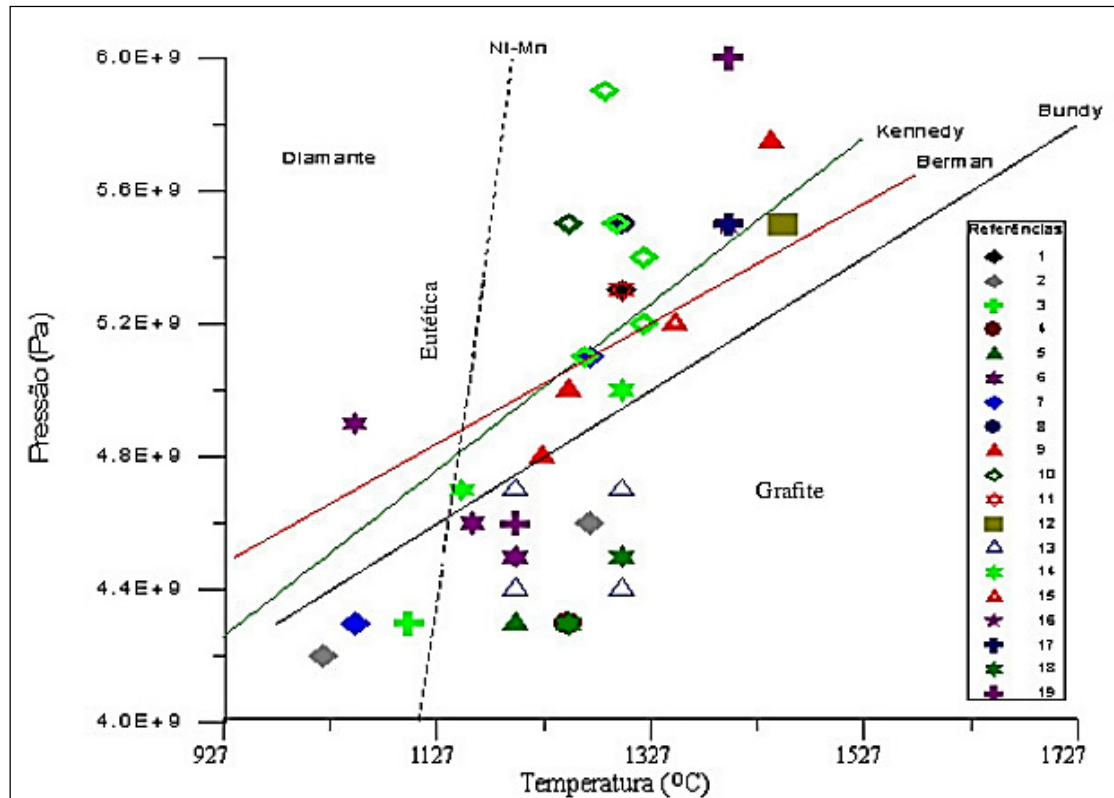


Figura 2.25 - Diagrama de equilíbrio mostrando diversos pontos experimentais (SKURY, 2001).

A discrepância de valores pode estar relacionada com a imprecisão na calibração; desconsideração dos gradientes de P e T, os quais podem chegar a 100 °C/mm. Também pode ter relação com a contaminação do material fonte de carbono; pouco controle dos parâmetros de P e T; aparelhos de medida com leitura imprecisa; diferentes tipos de DAP e alterações ocasionadas pelos parâmetros indiretos tais como: vazão e temperatura do fluido de refrigeração, eficiência do sistema de refrigeração, deformação nas superfícies de trabalho da bigorna, tipo de aquecimento, densidade da mistura reativa, tipo de montagem da cápsula deformável, proporção da mistura, propriedades do metal solvente/catalisador, propriedades do grafite, alterações dimensionais das cápsulas deformáveis, diferenças entre as montagens de uma operação para outra, temperatura e umidade ambiente, entre outras (SAMOYLOVITCH; SANJERLINSKII, 1987; VIANNA, 2006).

Uma parte significativa dos trabalhos analisados para a elaboração do gráfico da Figura 2.25, não mencionou o rendimento do processo, sendo confirmada somente a presença dos diamantes a partir da síntese com os parâmetros já citados. Também não foram observadas

informações sobre os parâmetros indiretos: temperatura inicial e final do DAP, deslocamento das partes móveis do DAP, vazão do fluido de refrigeração, entre outras. Não sendo também citados os métodos de controle da pressão e temperatura. Impedindo assim, uma análise mais detalhada sobre os resultados obtidos e sua relação com os parâmetros diretos e indiretos (VIANNA, 2006).

A partir destas informações, pode-se concluir que não existem dados precisos dos parâmetros de transformação do grafite em diamante. De modo geral, os intervalos de pressão e temperatura estão entre 4,3 e 6,5GPa e 1150 e 1600°C. Desta forma, para cada tecnologia a ser desenvolvida, devem ser pesquisados os parâmetros que serão utilizados no processo de síntese (VIANNA, 2006).

2.10 TECNOLOGIA PARA PRODUÇÃO DO DIAMANTE SINTÉTICO NO SISTEMA MN-NI-C

A partir do primeiro sucesso alcançado na síntese de diamantes, aumentou-se o interesse nos estudos na área de nucleação e crescimento. A síntese de diamantes, realizada em APAT, requer um ajuste delicado dos parâmetros de síntese, mantendo-os sempre próximos à linha de equilíbrio (SHULSHENKO; VARGA; HIDASI, 1992).

O processo de produção dos diamantes sintéticos utilizando altas pressões consiste essencialmente na construção de instalação capaz de gerar e sustentar, durante um determinado tempo, pressões superiores a 4,3GPa e temperaturas acima de 1200°C (WENDLAKE, 1979).

No entanto, o resultado do processo de síntese dependerá da precisão de outras etapas e subtecnologias utilizadas. A Figura 2.26 apresenta um fluxograma simplificado da tecnologia geral de síntese (SKURY, 2001; VIANNA, 2006).

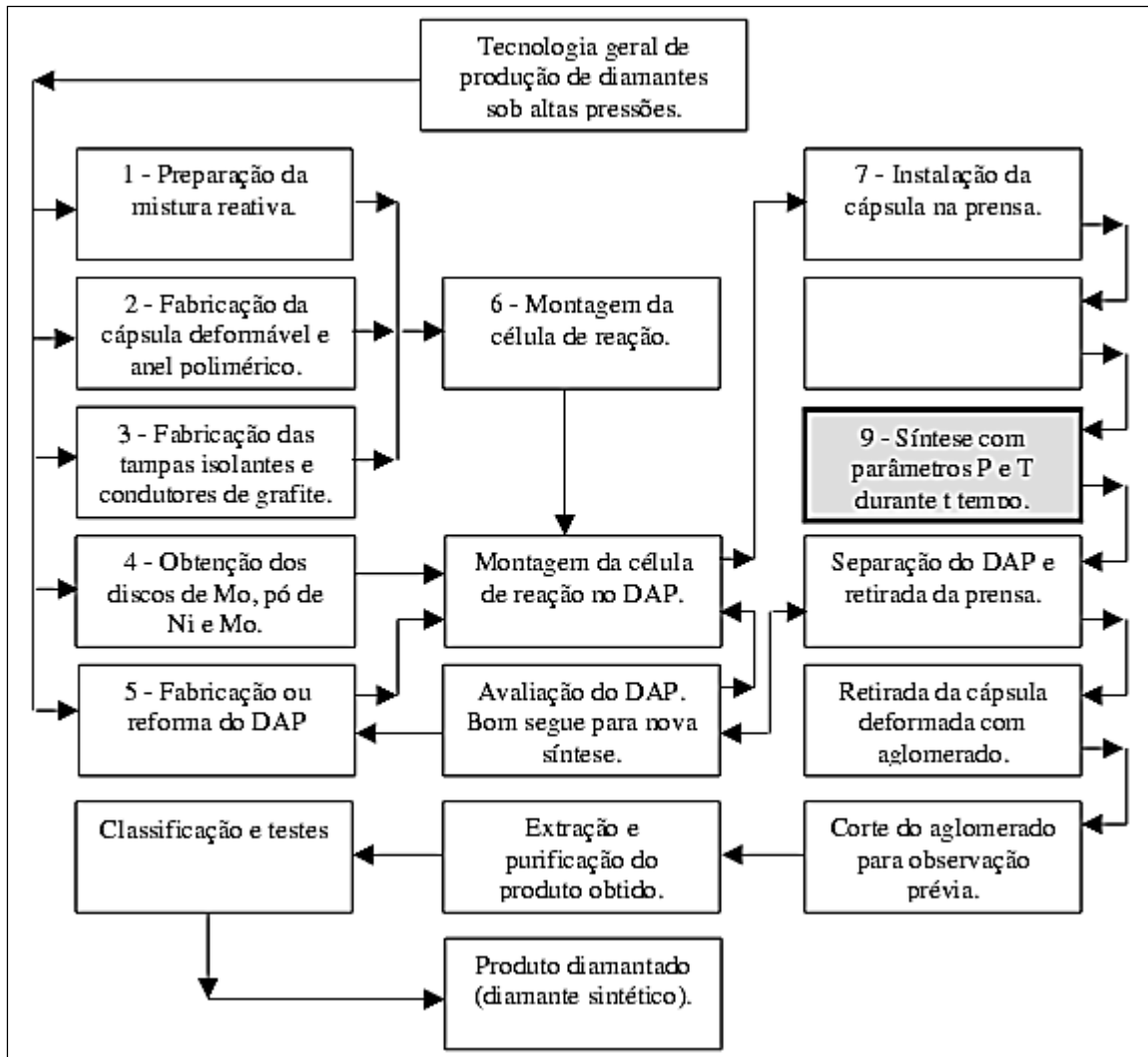


Figura 2.26 - Fluxograma simplificado da tecnologia em geral de produção de diamantes sob altas pressões no sistema Ni-Mn-C (VIANNA, 2006).

A mistura reativa é preparada a partir de grafite com determinadas propriedades, que podem variar entre lotes, liga metálica solvente/catalisador em pequenos pedaços (cavacos) que possuem granulometria variável ou em discos para arranjo em camadas alternadas. A precisão das proporções entre liga solvente/catalisadora e grafite gera mudanças nos parâmetros P e T necessários para síntese. As propriedades da cápsula dependem do pó preparado e ligante. A densidade vai depender da precisão de enchimento da matriz, do coeficiente de atrito durante a compressão que varia de uma operação para outra (VIANNA, 2006).

A montagem da célula de reação consiste na compactação da mistura reativa e transferência do material compactado para dentro da cápsula

com utilização de prensa e matriz de compactação construída para esta finalidade (ABREU, 2001; RAMALHO, 2003).

Os parâmetros básicos que irão determinar o crescimento dos cristais são a P e a T, assim como a quantidade de centros de cristalização que se formam durante o estágio de nucleação, dependendo do tipo de material carbonáceo que é utilizado como fonte de carbono. A composição de uma mistura reativa exerce significativa influência na agilidade do crescimento dos cristais (FEDOSEEV; DERIAGIN, 1978).

3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada na realização dos experimentos deste trabalho foi direcionada de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.1. Tal metodologia foi dividida em três etapas que são detalhadas respectivamente nas seções 3.1, 3.2 e 3.3.

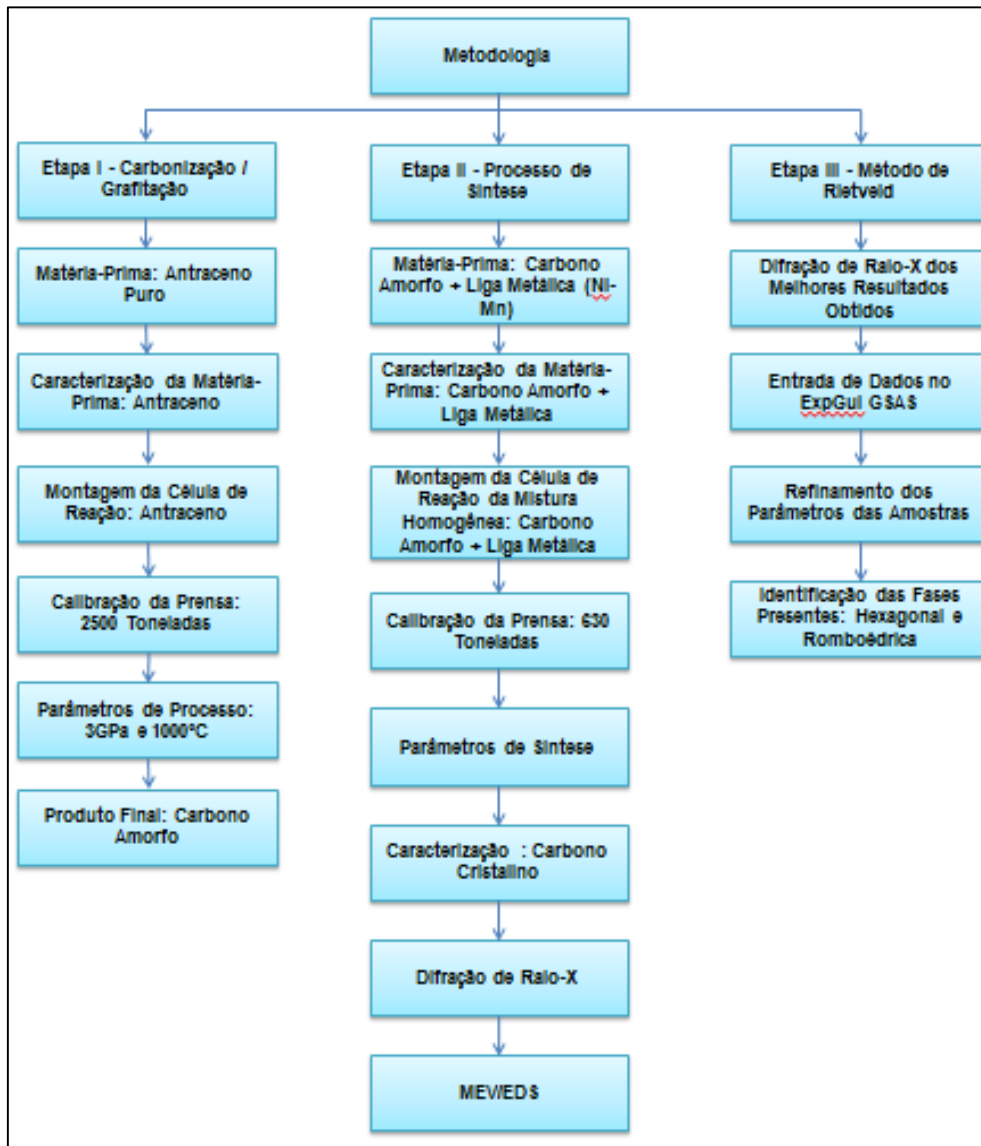


Figura 3.1 - Fluxograma dos experimentos do trabalho.

Na primeira etapa foram observadas as alterações estruturais e morfológicas do ANT durante o processo de carbonização/grafitação em APAT.

Já na segunda etapa, os parâmetros utilizados para a produção de diamantes sintéticos foram à incorporação de 50% (em peso) de liga (Ni-Mn),

com o material carbonáceo (50% em peso) produzido na primeira etapa. Neste foi analisado a influência do teor de fase romboédrica sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante.

Enquanto na terceira etapa, foi realizado um refinamento (análise quantitativa das fases presentes), através do programa EXPGUI GSAS (*General Structure Analysis System*), que faz o refinamento matemático por meio do método de *Rietveld* (LARSON; DREELE, 1994).

3.1 ETAPA I - CARBONIZAÇÃO/GRAFITAÇÃO

3.1.1 Matéria-Prima

Para a realização do estudo do processo de carbonização/grafitação foi utilizado o hidrocarboneto aromático ANT como fonte de carbono. A escolha do hidrocarboneto deu-se visto que a utilização da pressão sobre a carbonização/grafitação de hidrocarbonetos aromáticos favorece polimerizações e eleva a produção de carbono puro.

3.1.1.1 Caracterização da Matéria-Prima

A caracterização da matéria-prima foi realizada para determinar suas características originais, de acordo com as análises apresentadas nas seções 3.1.1.1.1, 3.1.1.1.2 e 3.1.1.1.3.

3.1.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A avaliação da morfologia foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na qual foi analisada a matéria-prima, sendo esta disposta sobre um suporte apropriado e observada sob diversos aumentos.

A análise do MEV investigou os detalhes da matéria-prima para identificar as transformações morfológicas. Já a análise quantitativa da pureza do material foi realizada por EDS⁶. Estas duas análises foram realizadas no

⁶ EDS: Sigla de *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* que significa Espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

equipamento de marca SHIMADZU, modelo Superscan SSX 550 com EDS acoplado, instalado no LAMAV/UENF, apresentado na Figura 3.2 (BORGES, 2007; SHIMADZU CORPORATION, 2015).

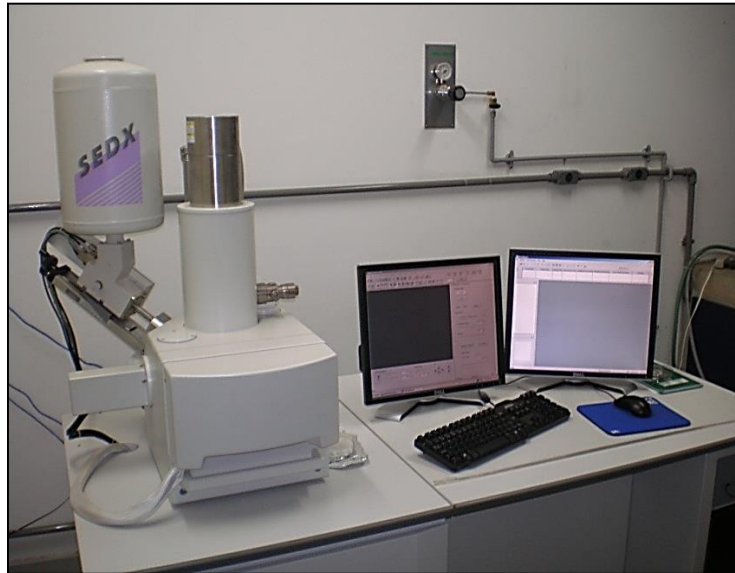


Figura 3.2 - MEV com EDS acoplado.

3.1.1.1.2 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica sensível aos defeitos apresentados pelos cristais e também uma análise não destrutiva que exige preparação da amostra. A identificação da composição de fases do segmento foi realizada através da análise de difração de raios X com radiação $Cu-K_{\alpha}$, em um equipamento marca SHIMADZU, modelo XRD 7000, instalado no LAMAV/UENF, exposto na Figura 3.3, para a faixa 2θ entre 5 e 100°, com passo de varredura de 2°/min, em temperatura ambiente (QUEIROZ *et al.*, 2012; SHIMADZU DO BRASIL, 2014).



Figura 3.3 – Difratorômetro de raios X - XRD 7000.

3.1.1.1.3 Microscopia Confocal

A microscopia confocal foi utilizada para aumentar o contraste da imagem microscópica. Para tanto foi utilizado o equipamento microscópio confocal, marca Olympus, modelo LEXT - 3D OLS 4000, instalado no LAMAV/UENF (SIDERIS JUNIOR, 2013).

3.1.2 Montagem da Célula de Reação

Na execução do processo de carbonização/grafitação foi utilizada a prensa hidráulica industrial de 2500 toneladas com Dispositivo de Alta Pressão (DAP) acoplado, marca *RayzanTyazhPressMash* e modelo D0044, instalada no LAMAV/UENF, exibido na Figura 3.4 (VIANNA, 2006).

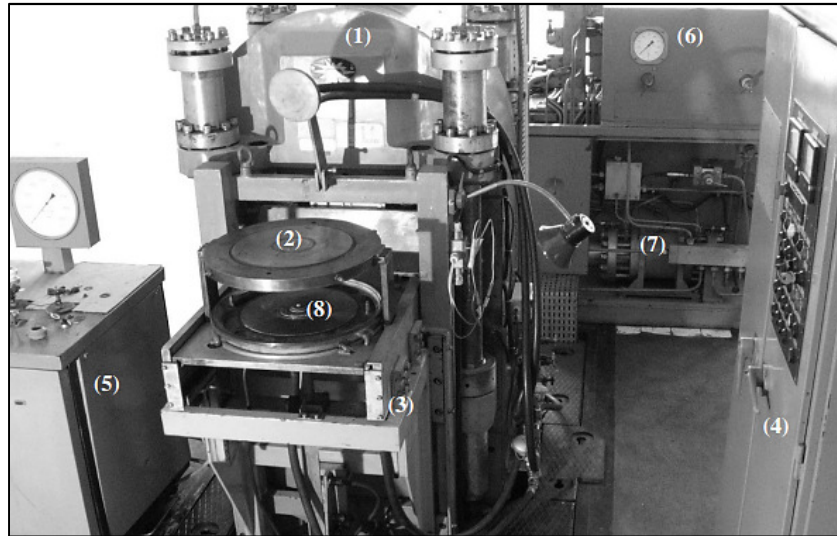


Figura 3.4 - Prensa hidráulica para a produção de materiais superduros com força de 2500 toneladas. 1 - Prensa; 2 - DAP; 3 - Mecanismo de carregamento; 4 - Painel de comando local; 5 - Bomba hidráulica auxiliar; 6 - Unidade hidráulica (2 bombas); 7 - Multiplicador de pressão; 8 - Cápsula deformável (VIANNA, 2006).

O ANT foi transferido para o interior da cápsula deformável, a cápsula foi fechada com os discos de proteção de calcita e condutor de grafite como pode ser examinado na Figura 3.5 (RODRIGUES, 2011).

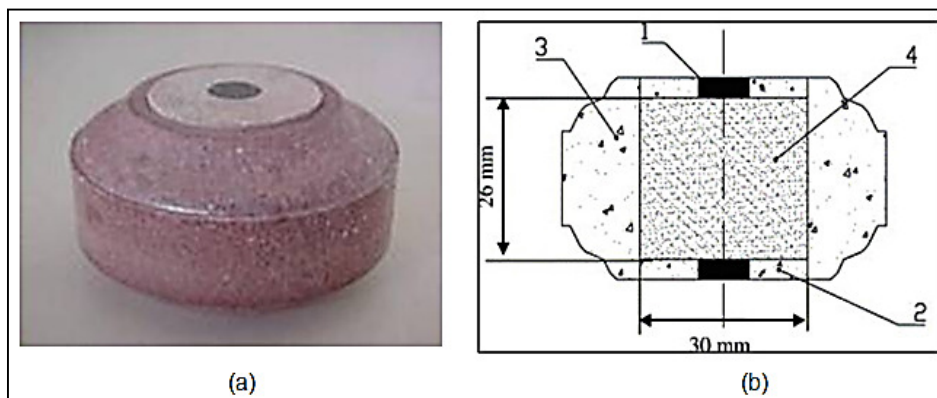


Figura 3.5 - (a) Cápsula montada. (b) Forma esquemática: 1 - Condutores de grafite; 2 - Discos de proteção; 3 - Cápsula deformável e 4 - Antraceno (RODRIGUES, 2011).

3.1.3 Calibração da Pressão

A mensuração da pressão dentro da câmara de compressão é uma tarefa complexa, não sendo possível realizá-la de forma direta. Para este fim são utilizados métodos indiretos fundamentados em sensores que apresentam transições de fase detectadas pela variação na resistência elétrica dos mesmos para determinados valores de pressão, tornando possível então à avaliação da pressão dentro da câmara de compressão. A Tabela 3.1 mostra valores de

transição de fase característicos para alguns metais e compostos que podem ser utilizados como sensores na calibração (KINDLEIN JÚNIOR, 1999; OLIVEIRA, 2010, 2010; RODRIGUES, 2011).

Tabela 3.1 - Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente (RODRIGUES, 2011).

| Calibrante | Pressão (GPa) |
|--------------------|-----------------|
| Bi I - II | $2,55 \pm 0,01$ |
| Bi II - II | 2,67 |
| Tálio | $3,6 \pm 0,03$ |
| Itérbio | 4,0 |
| Seleneto de Chumbo | $4,3 \pm 0,2$ |
| Telureto de Chumbo | $5,1 \pm 0,2$ |
| Bário | $5,5 \pm 0,1$ |
| Bi V - VII | $7,7 \pm 0,3$ |

Para a calibração, com base em trabalhos anteriores, foram utilizados o Bismuto (Bi I-II) que apresenta transição de fase em $2,55 (\pm 0,01)$ e o Seleneto de Chumbo (PbSe) em $4,3\text{GPa} (\pm 0,2)$. O esquema de montagem do sensor para a calibração da pressão está apresentado na Figura 3.6 (MEDEIROS, 2007; OLIVEIRA, 2010; RODRIGUES, 2011; SÁ, 2009; SKURY, 2001).

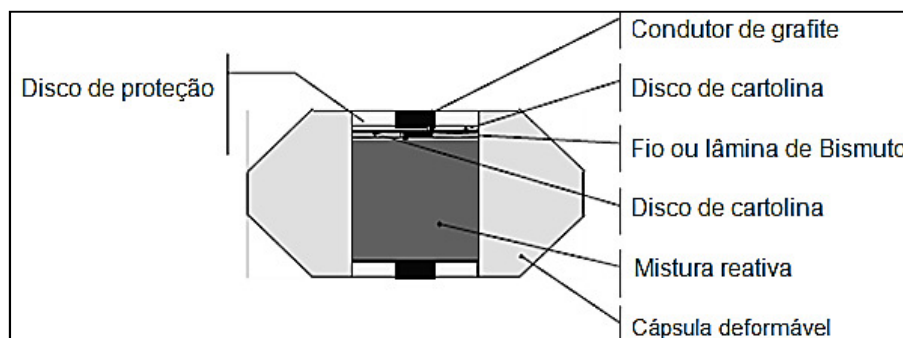


Figura 3.6 - Esquema de montagem do sensor para calibração da pressão (OLIVEIRA, 2010).

O princípio desta calibração consiste na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante. Sendo monitorada a queda de resistência elétrica, no momento da transição de fase do calibrante, em função da pressão no cilindro principal da prensa. Obtém-se, dessa forma, a curva de calibração pela função $P_2 = f(P_1)$, na qual P_1 é a pressão no cilindro principal da

prensa e P_2 no interior da câmara de compressão (KINDLEIN JÚNIOR, 1999; SÁ, 2009; SILVA, 2010).

3.1.4 Parâmetros de Processo

A escolha dos valores da primeira etapa do trabalho tem como finalidade observar as alterações estruturais e morfológicas do ANT durante o processo de carbonização/grafitação em APAT. A melhor carbonização ocorreu a uma pressão de 3Gpa, temperatura de 1000°C em um tempo de 30 segundos.

3.2 ETAPA II - PROCESSO DE SÍNTESE

3.2.1 Matéria-Prima

Para o processo de obtenção dos diamantes a partir do ANT grafitado via síntese catalítica, foi utilizada uma liga metálica de Ni-Mn em forma de tarugo, com composição 40% Ni - 60% Mn, em peso, comercialmente fornecido pela empresa SOMIPAL S/A, cujo ponto de fusão é em aproximadamente 1180°C sob pressão de 4,5GPa (SOMIPAL, 2015).

Esta liga foi obtida por fundição dos metais em forno de indução do tipo Stokes, com capacidade para 16Kg. Após a fusão, a liga foi vazada em moldes de areia verde no formato de tarugos. A análise dos metais de partida para fabricação da liga, sob a forma de certificado de análise foi fornecido pela SOMIPAL S/A, conforme Tabela 3.2, e a produção dos tarugos foi realizada no departamento Pirometalúrgico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) (IPT, 2015; SOMIPAL, 2015).

Tabela 3.2 - Análise dos metais Ni e Mn (SOMIPAL, 2015).

| Elementos | Níquel Eletrolítico 2"/2" | Manganês Eletrolítico (escamas) |
|------------------|----------------------------------|--|
| Ni | 99,95% | — |
| Mn | — | 99,90% |
| C | 0,002% | 0,005% |
| Fe | 0,003% | 0,002% |
| S | 0,004% | 0,021% |

A liga Ni-Mn permite a execução do processo de síntese com parâmetros menos severos em relação a outros catalisadores, sendo por isso

escolhida para este trabalho, e a adição de ANT grafitado como fonte de carbono.

3.2.2 Montagem da Célula de Reação e Preparação da Mistura Reativa

A mistura homogênea foi preparada da seguinte forma: ANT grafitado + liga Ni-Mn, sendo constituída de 50% (em peso) da liga (Ni-Mn) e do material carbonáceo (50% em peso) produzido na primeira etapa que apresentou o maior grau de grafitação (pressão de 3GPa e temperatura de 1000°C). Esta etapa teve como finalidade analisar a influência do teor de fase romboédrica sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante.

A escolha destes parâmetros foi feita com base nos dados reportados na literatura. Além disso, a região escolhida refere-se aos parâmetros de pressão e temperatura em que se torna possível a obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C. Neste caso, também foi avaliado o efeito da temperatura sobre o rendimento do processo de síntese de diamantes (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2001, 2003).

A Figura 3.7 apresenta o esquema de montagem da célula de reação para esta etapa. A compactação dos pós da mistura carbono amorfo/liga metálica foram realizadas no interior da cápsula deformável manualmente com o auxílio de um pistão de aço. Em cada célula de reação foi colocado em média, 0,500 gramas de pó das matérias-primas.

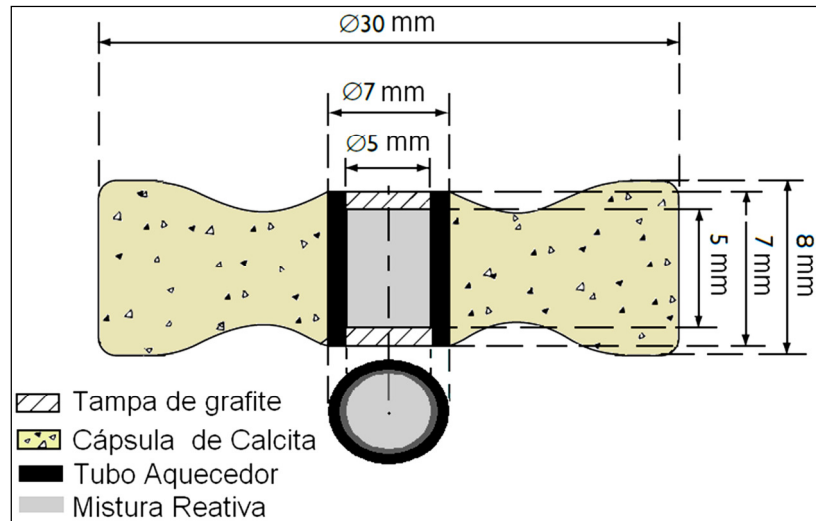


Figura 3.7 - Montagem da célula com mistura homogênea dos pós.

Para a execução de síntese foi utilizada a prensa industrial de 630 toneladas, marca *RayzanTyazhPressMash*, modelo DO 138B, instalada no LAMAV/UENF, apresentado na Figura 3.8 (BORGES, 2007).



Figura 3.8 - Prensa industrial de 630 toneladas (BORGES, 2007)

3.2.3 Calibração

3.2.3.1 DAP do Tipo Bigorna com Concavidade

Essa etapa é normalmente realizada com a utilização de determinados materiais, que apresentam transições de fase em pressões conhecidas, as quais podem ser detectadas em função da variação da resistividade elétrica. Esses materiais, também conhecidos como calibrantes,

podem ser o bismuto (Bi) que apresenta transição de fase em 2,4 e 7,7GPa e o seleneto de chumbo (PbSe) o qual apresenta transição de fase em 4,3GPa. Os calibrantes que foram utilizados no presente trabalho são: seleneto de chumbo e o bismuto.

A calibração consiste basicamente na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante. Em função da força aplicada é monitorada a variação de tensão elétrica no momento da transição de fase do calibrante. Obtém-se dessa forma a curva de calibração, ou seja, a relação entre a pressão dentro da câmara de compressão e a pressão no cilindro principal da prensa.

3.2.3.2 Temperatura do DAP

Para a calibração da temperatura foi utilizado um par termoeletrico tipo k (Termopar), localizado ao centro da cápsula deformável, protegido por um tubo de alumina, com a função de medir as temperaturas atingidas de acordo com a variação da potência elétrica aplicada.

As extremidades livres do termopar foram ligadas a um potenciômetro a partir do qual é registrada a milivoltagem gerada, fornecendo assim uma leitura direta da temperatura.

A temperatura registrada depende da tensão elétrica aplicada em dado momento e da condutividade do grafite testado. Para a calibração é estabelecida então uma correlação entre a tensão elétrica aplicada e a temperatura na região central da amostra, na qual está inserido o termopar.

3.2.4 Parâmetros de Síntese

Todos os experimentos, independente da temperatura utilizada (T900, T1000, T1100, T1200, T1300), foram executados sob pressão de 4,5GPa, com duração de 30 segundos, contados a partir do alcance da temperatura de síntese. Esses parâmetros estão demonstrados na Figura 3.9 e foram escolhidos com base em outros trabalhos já realizados no LAMAV/UENF (MEDEIROS, 2005; SÁ, 2009; SKURY, 2001).

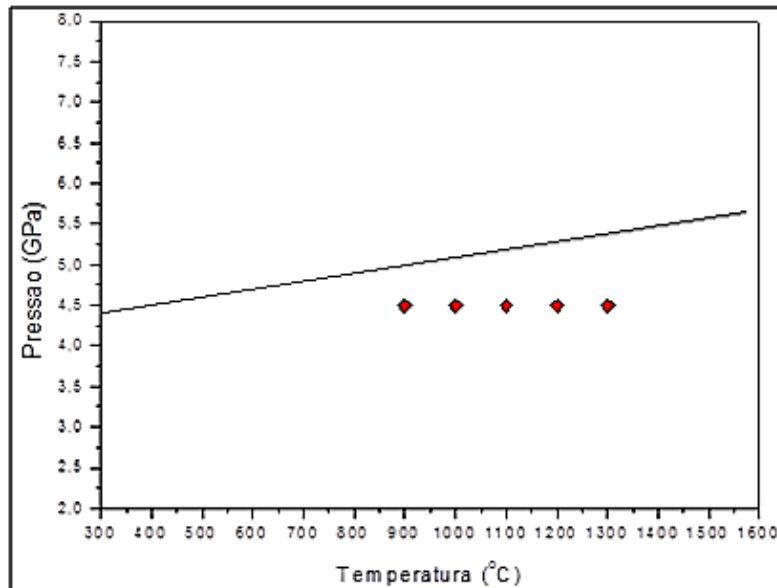


Figura 3.9 - Diagrama de equilíbrio do carbono mostrando pontos experimentais do trabalho.

Para as análises, as amostras foram diametralmente fraturadas e colocadas em suportes específicos e posteriormente metalizadas. Após cada ciclo de aplicação de pressão e temperatura, as cinco amostras foram quebradas transversalmente ao meio, sendo uma metade utilizada na microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a outra metade triturada e colocada em suportes apropriados para a realização de DRX.

Os parâmetros foram inseridos no comando computadorizado da prensa e os mesmos foram registrados pelo programa de supervisão e armazenados automaticamente para análises posteriores.

3.2.5 Caracterização

A avaliação da morfologia foi realizada por meio de análise do MEV, sendo estas dispostas de forma aleatória sobre suportes apropriados e observadas sob diversos aumentos. A análise de MEV teve como objetivo obter os detalhes morfológicos das amostras. Para esta análise foi utilizado o mesmo equipamento citado na seção 3.1.1.1.1.

3.2.5.1 Difração de raios X

As estruturas cristalinas das amostras foram verificadas em pó no difratograma de raios X (XRD 7000) com radiação $Cu-K\alpha$ em temperatura ambiente e com uma variação de 5 a 100° a uma velocidade de análise de

2º/min. A determinação dos parâmetros estruturais foi obtida a partir dos resultados analisados de DRX, todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições de operação do equipamento.

A utilização da análise de difração de raios X neste trabalho foi de extrema importância, pois através dela foram observados os parâmetros de estrutura cristalina das amostras estudadas e a análise de qualificação e quantificação das fases cristalinas através do método de *Rietveld*. Para esta análise o aglomerado obtido após o tratamento termobárico foi analisado. As interpretações qualitativas de difratograma foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados DD View PDF02 do programa Bruker Diffrac (GUIMARÃES, 2013).

A partir do difratograma foi calculado o grau de transformação do grafite em diamante e os parâmetros estruturais presente nas amostras.

3.2.5.1.1 Cálculo do Grau de Transformação do Grafite em Diamante

Para determinação do grau de transformação do grafite em diamante foi utilizada a equação (3.1) (FEDOSEEV; DERYAGIN; VARCHAVSKAJA, 1984):

$$G_T = \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Em que:

- G_T : grau de transformação do grafite em diamante;
- $I_{D_{111}}$: intensidade do pico do diamante na direção [111];
- $I_{G_{002}}$: intensidade do pico do grafite na direção [002].

Os valores de $I_{D_{111}}$ e $I_{G_{002}}$ são obtidos a partir dos difratogramas de Raios X.

3.2.5.1.2 Determinação dos Parâmetros Estruturais

A partir das observações e dos resultados obtidos foi proposta então uma nova forma para a caracterização da tendência de formação dos diamantes, em APAT, a partir do grafite através da equação (3.2) (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2003):

$$\text{PHP} = \frac{I_{112} \cdot 100}{I_{110} \cdot 1,5} \quad (3.2)$$

Em que:

- PHP: percentual da estrutura hexagonal perfeita;
- I_{112} : intensidade das linhas no difratograma de raios X na direção [112];
- I_{110} : intensidade das linhas no difratograma de raios X na direção [110].

O tamanho dos cristalitos ao longo dos eixos c (L_c) e a (L_a) é calculado a partir dos picos (002) e (100), respectivamente, usando a equação de Scherrer (3.3) (GONZÁLEZ *et al.*, 2002):

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad e \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

Em que:

- λ : 1,5405Å (comprimento de onda da radiação característica do cobre);
- β : é a largura do pico a meia altura.

A dimensão efetiva dos cristalitos (L) pode ser calculada a partir da equação de Emmerich (3.4) (EMMERICH, 1995):

$$L = \left[\left(\frac{\pi}{4} \right) (L_a)^2 \cdot L_c \right]^{1/3} \quad (3.4)$$

A distância interplanar (d_{002}), será calculada a partir da posição do pico (002) nos difratogramas de cada uma das amostras, através da equação de Bragg (3.5), sendo θ o ângulo no qual um feixe de Raios X incide sobre os planos (CALLISTER, 2000):

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.5)$$

A tensão estrutural ao longo do eixo c (ϵ_c), a qual, de acordo com os estudos de Iwashita e Inagaki, é um dos fatores que provocam a alteração da distância interplanar, foi avaliada a partir da equação (3.6) (IWASHITA; INAGAKI, 1993):

$$\frac{1}{L_c} = L_c \cdot \frac{\epsilon_c}{2 \cdot d_{002}} \quad (3.6)$$

Esta equação é baseada na suposição de que o alargamento dos picos consiste na combinação de dois componentes: alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e devido às tensões provenientes pela flutuação no valor da distância interplanar (BOWMAN, 1956).

De acordo com estudos de Ergun as tensões estruturais surgem a partir de falhas e defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos (ERGUN, 1976).

O número médio de camadas por empilhamento \bar{n}_s é obtido pela relação entre o parâmetro (L_c) e a distância interplanar, d_{002} através da equação de Scherrer (3.7) (SHARMA *et al.*, 2002):

$$\bar{n}_s = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (3.7)$$

A densidade relativa pode ser estimada pela equação (3.8) (JIN *et al.*, 2000):

$$\rho = \frac{7,267}{d_{002}} \quad (3.8)$$

A variação do volume relativo, também denominado fator de compressibilidade, é calculado através da equação (3.9) (WANG *et al.*, 2003):

$$-\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{\rho - \rho_i}{\rho} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Em que:

- ρ : densidade relativa do grafite sem tratamento;
- ρ_i : densidade relativa do grafite com tratamento.

3.3 ETAPA III - MÉTODO DE RIETVELD

Os resultados encontrados nas etapas anteriores foram refinados matematicamente através do método de *Rietveld* com auxílio do programa EXPGUI GSAS (LARSON; DREELE, 1994; *RIETVELD*, 1969b).

Tal programa foi utilizado, pois permite que todos os parâmetros de refinamento citados na revisão bibliográfica sejam utilizados, tornando possível a verificação da qualidade do refinamento por meio do índice de refinamento (Rwp) acompanhado por visualização gráfica das plotagens dos difratogramas, além de dar maior flexibilidade à escolha dos parâmetros de refinamento e também de ser aberto às universidades e amplamente difundido no meio acadêmico internacional.

O EXPGUI GSAS necessita da entrada de alguns dados para a realização dos cálculos do refinamento, entre os quais parâmetros da cela unitária, ângulos entre os eixos e espaçamento de grupo atômico de cada uma das fases, a serem refinadas (Hexagonal e Romboédrica), a ficha correspondente às fases podem ser obtidas pelo *Crystallography Open Database*, e depois inseridas no Expgui Gsas, como pode ser observado na Figura 3.10.

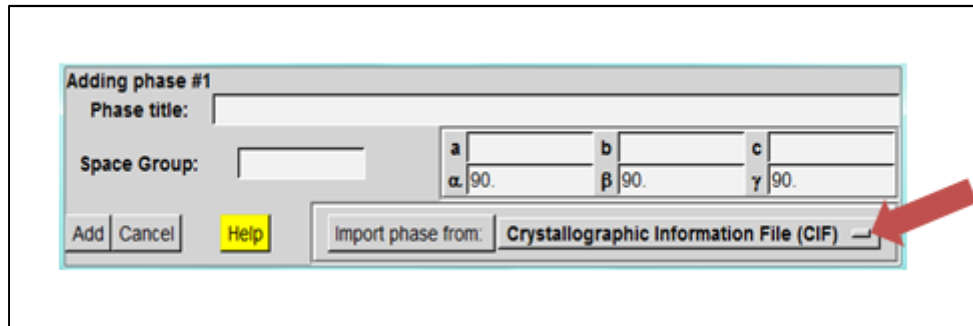


Figura 3.10 - Programa ExpGUI Gsas - Fases presentes.

Em outra tela deste programa, exibida na Figura 3.11, são necessários os dados de difração e os parâmetros do difratômetro que foram obtidos utilizando o equipamento marca Seifert, modelo URD 65 com radiação $Cu-K\alpha$ e 2θ varrendo de aproximadamente 20 até 80° (PINTO; SOUSA; HOLANDA, 2005).

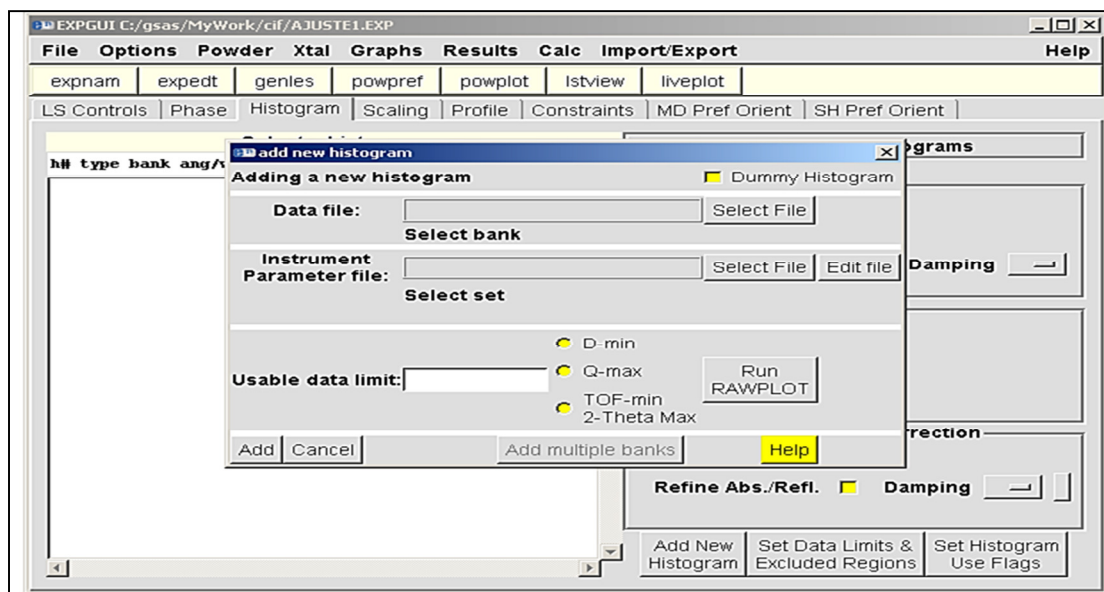


Figura 3.11 - Programa ExpGUI Gsas - Dados de difração e parâmetros do difratômetro.

Posteriormente, iniciou-se o refinamento da primeira etapa, que consistiu em refinar a linha de base (*background*), através da função *Chebychev* com cinco termos, ao mesmo tempo refinou-se o fator escala que corresponde à proporcionalidade entre o padrão calculado e o observado.

Em seguida, ajustou-se a função de deslocamento (zero), que corresponde aos parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro. Após as correções relacionadas à coleta dos difratogramas, começou-se o refinamento da cela unitária da primeira fase,

normalmente escolhida a de maior proporção, o que no caso correspondeu a fase hexagonal.

Com o parâmetro de cela refinado, partiu-se para o perfil de pico, através das funções Gaussiana, Lorenziana e de assimetria, como pode ser verificado na Figura 3.12, sendo o mesmo procedimento realizado para as demais fases.

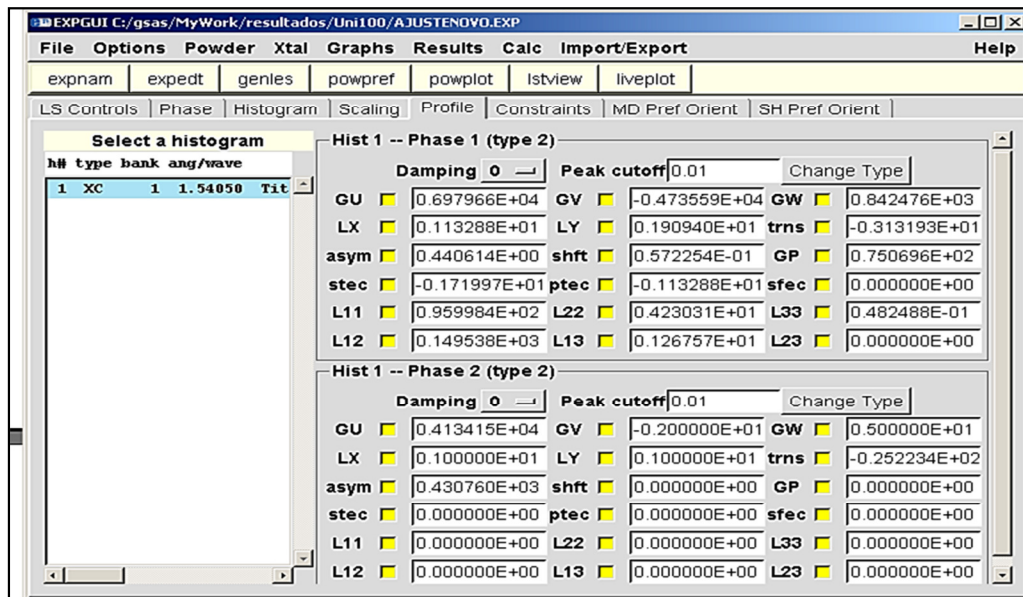


Figura 3.12 - Programa Expgui Gsas - Parâmetros para o perfil de pico.

Além dos indicadores estatísticos Rwp, Qui-quadrado e outros, o refinamento deve ser acompanhado pela análise visual dos difratogramas, linha de base e a linha que corresponde à diferença entre os difratogramas calculado e observado, a fim de averiguar a conformidade de tais valores com o sucesso do refinamento. Na Figura 3.13 podem ser observados os difratogramas observados e calculados.

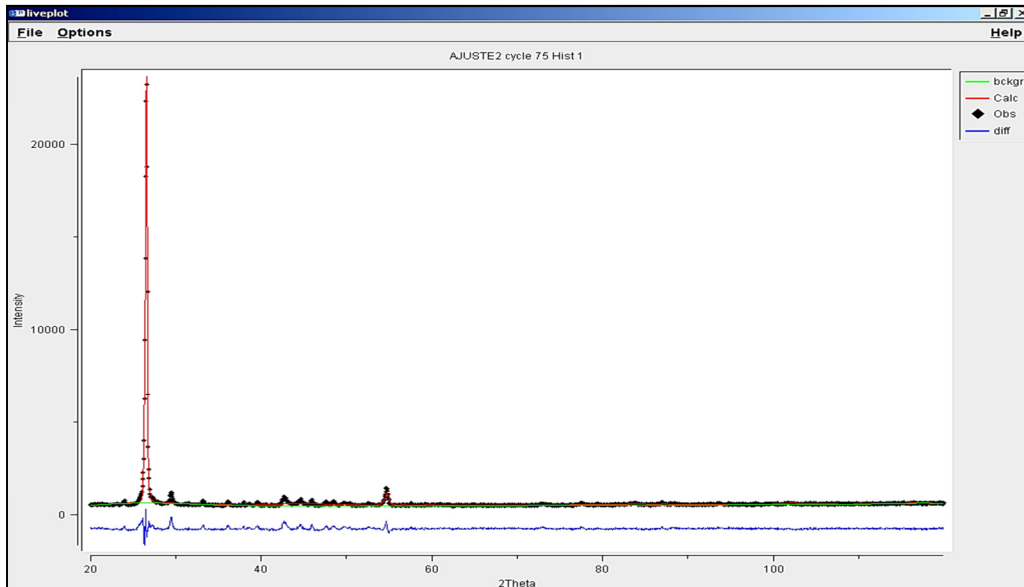


Figura 3.13 - Programa ExpGui Gsas - Difratomogramas observado e calculado.

Na etapa final do refinamento a linha de cor vermelha corresponde ao difratograma calculado e deve sobrepor e acompanhar o máximo possível o difratograma observado cuja linha está representada por “x” de cor preta na Figura 3.13. Quanto menor à diferença entre os difratogramas, que é representada pela linha azul na Figura 3.14, mais preciso é o resultado.

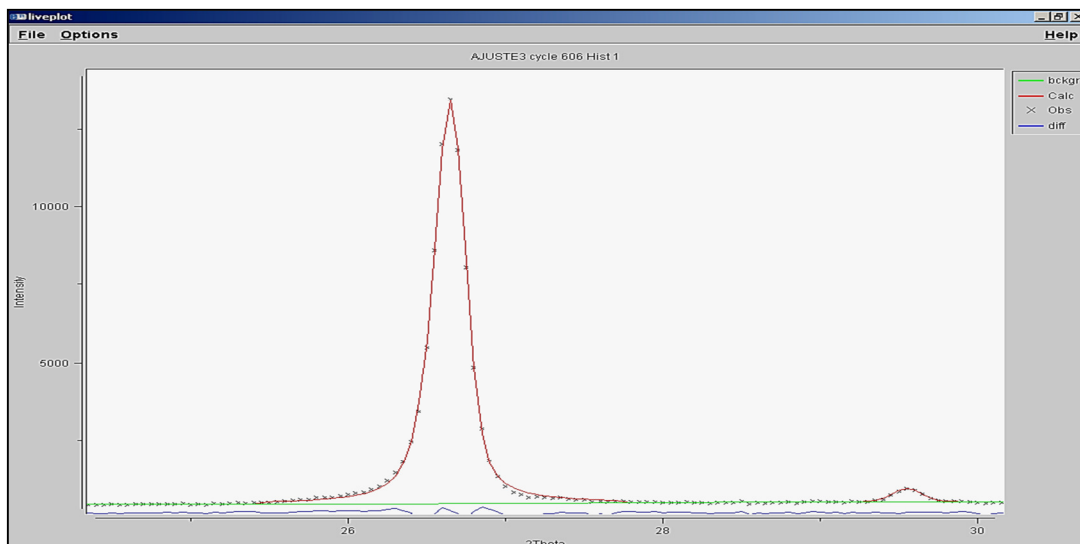


Figura 3.14 - Programa ExpGui Gsas - Difratomogramas observado e calculado, mostrando o aspecto do gráfico completando o refinamento para o pico de maior intensidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ETAPA I - CARBONIZAÇÃO/GRAFITAÇÃO DO ANTRACENO

4.1.1 Caracterização da Matéria-Prima

Conforme descrito na metodologia, este trabalho foi dividido em três etapas. Esta etapa teve como finalidade transformar a estrutura do material orgânico (ANT) através de tratamento térmico. A Figura 4.1 e Figura 4.2 apresentam respectivamente a caracterização estrutural e a morfologia do ANT.

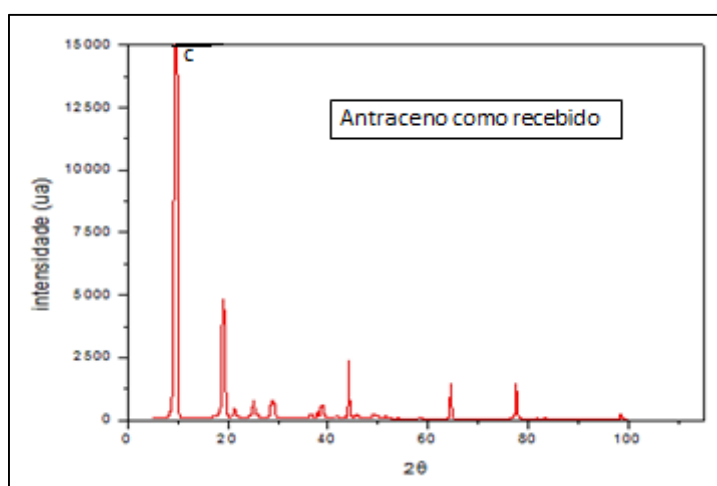


Figura 4.1 - Difratograma de raios X do ANT puro.

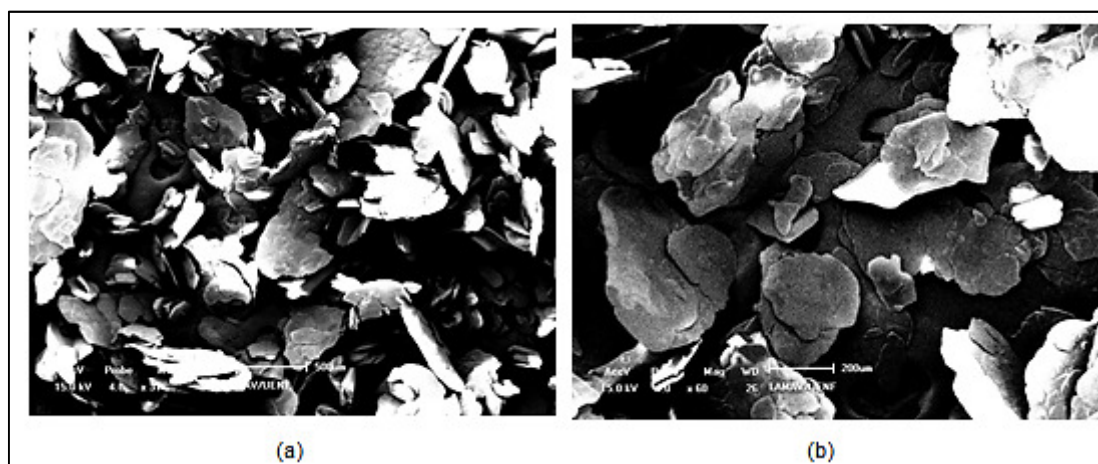


Figura 4.2 - Morfologia característica do ANT: (a) Aumento de 31x e (b) Aumento de 60x.

A morfologia das partículas, mostrada na Figura 4.2 (a) e (b), consiste de pequenas escamas e placas. Na Figura 4.3 (a) foi destacada uma região onde foi realizada análise por EDS, apresentada na Figura 4.3 (b). Nesta

figura o ANT não apresenta impurezas, o ouro (Au) encontrado na análise pontual, pode ser explicado pela fase de metalização da amostra, derivado da preparação para a análise do MEV/EDS.

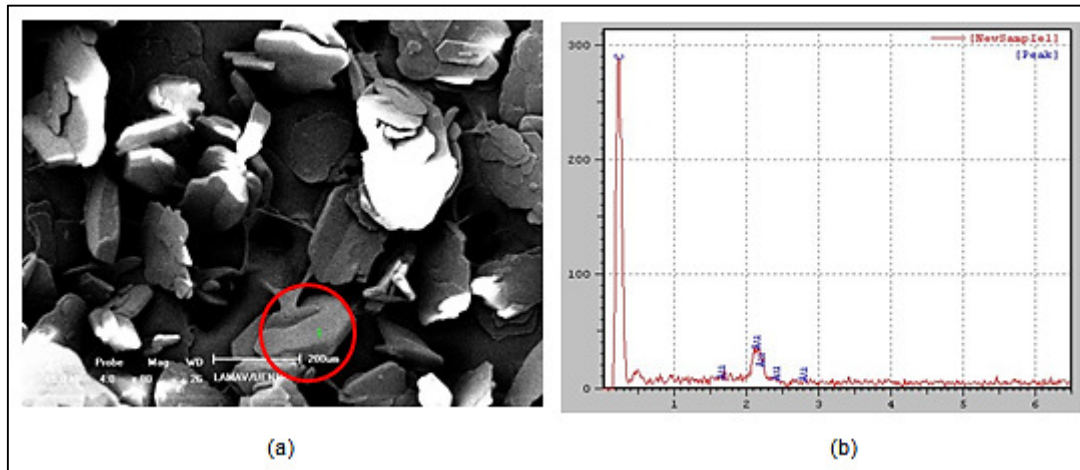


Figura 4.3 - (a) Micrografia e (b) análise de EDS por área da Região 1 apresentada na matéria-prima.

A Figura 4.4 apresenta a micrografia por microscopia confocal, onde a morfologia da matéria-prima, conforme já analisada por MEV, observa-se nesta figura que a mesma é constituída por lâminas.

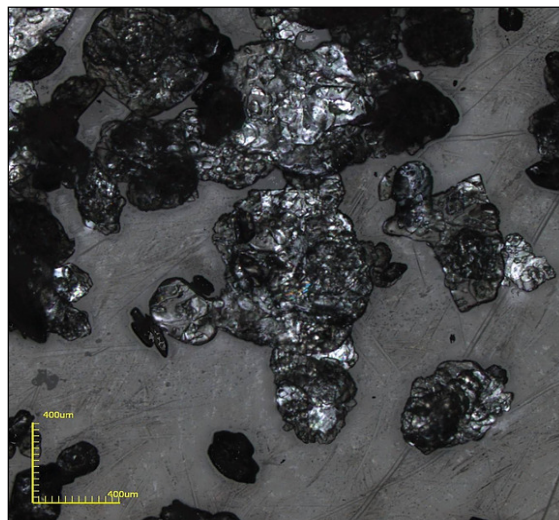


Figura 4.4 - Micrografia obtida por confocal mostrando as partículas da matéria-prima.

A utilização da pressão sobre a carbonização e grafitação de hidrocarbonetos aromáticos favorece polimerizações e aumenta a produção de C puro. Já a pressão torna possível a formação de uma fase sólida de C através de compostos orgânicos, de modo que a aplicação de altas pressões acelera o processo de grafitação e resulta consideravelmente a redução da

temperatura de formação de grafite, situação que pode ser confirmada nesta tese. Após este processo os materiais tratados, adquirem melhores propriedades, como resistência química, condutividade térmica e condutividade elétrica.

Objetivou-se observar as alterações estruturais e morfológicas do ANT durante o processo de carbonização/grafitação em APAT, fixando a pressão em 3Gpa, temperatura em 1000°C e tempo de 30 segundos nesta primeira etapa do trabalho.

4.2 ETAPA II - PROCESSO DE SÍNTESE

Esta etapa consiste no processo de síntese através da grafitação do C amorfo obtido na primeira etapa deste trabalho, com a liga Ni-Mn como solvente catalizador. A mistura reativa de base composta por C amorfo (50% em peso) obtido da primeira etapa do trabalho e liga Ni-Mn (50% em peso), foi realizada no interior da cápsula deformável com um diâmetro de 7mm e por sua vez foi inserido um tubo aquecedor de grafite.

A síntese ocorreu com os seguintes parâmetros: a pressão foi fixada a 4,5GPa e a temperatura variou entre 900°C e 1300°C, com um tempo de síntese de 30 segundos exposta à temperatura e pressão final, e à duração total de análise de aquecimento e resfriamento de 90 segundos. Após a realização do processo termobárico as amostras foram identificadas de APT_n, em que n é igual à temperatura de sinterização. A caracterização estrutural e a morfológica do C cristalino são apresentadas respectivamente nas Figura 4.5 e Figura 4.6.

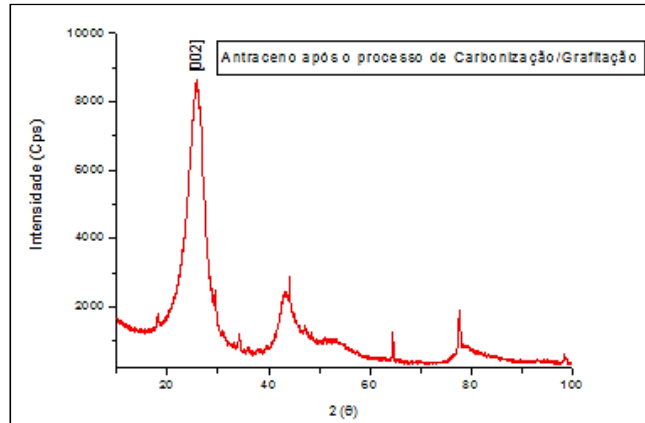


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do ANT após do processo de carbonização/grafitação.

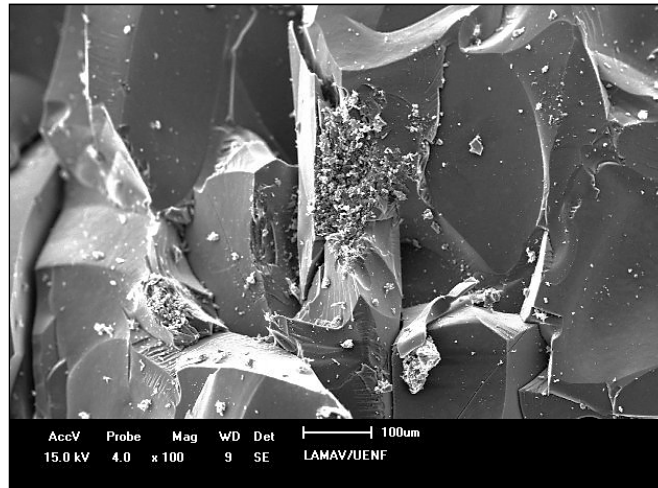


Figura 4.6 - Morfologia característica do C amorfo.

Já a caracterização estrutural e a morfológica da liga Ni-Mn podem ser observadas correspondentemente nas Figura 4.14 e Figura 4.15.

Na Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 são apresentadas as micrografias e análise de EDS da amostra do C amorfo, em três regiões, após ter sido submetido ao processo de carbonização/grafitação, no entanto, estas figuras representam a posição axial da amostra.

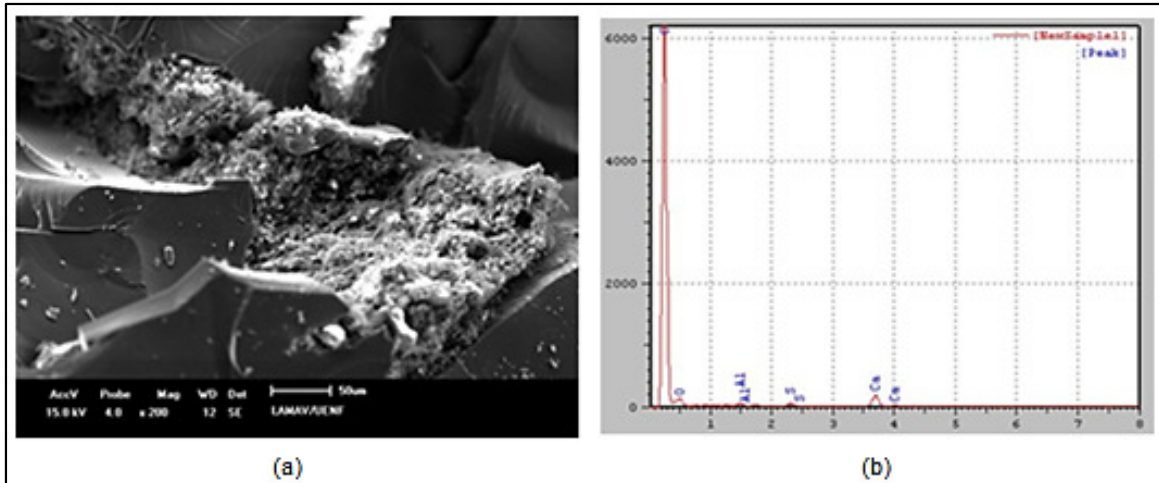


Figura 4.7 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 1 (axial).

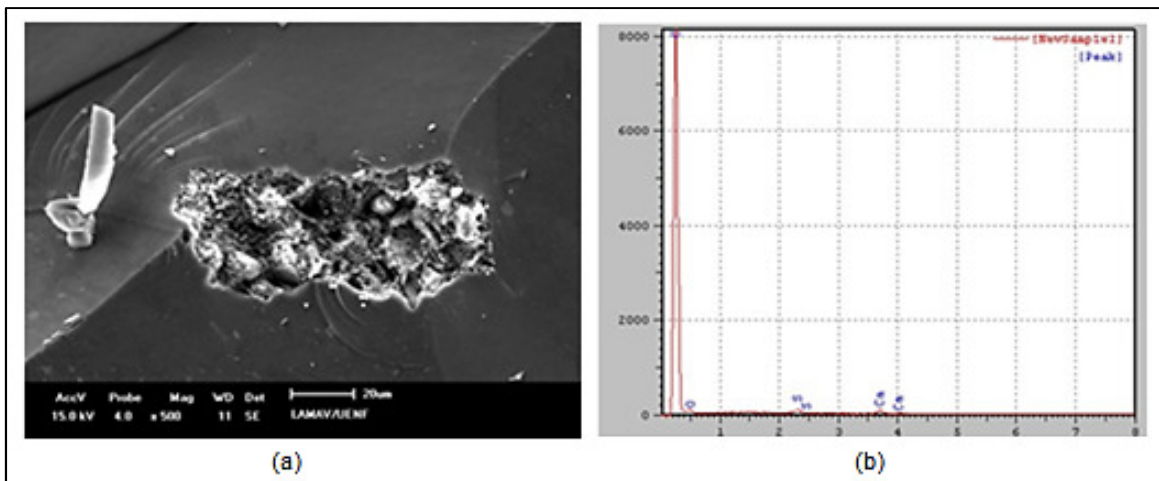


Figura 4.8 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 2 (axial).

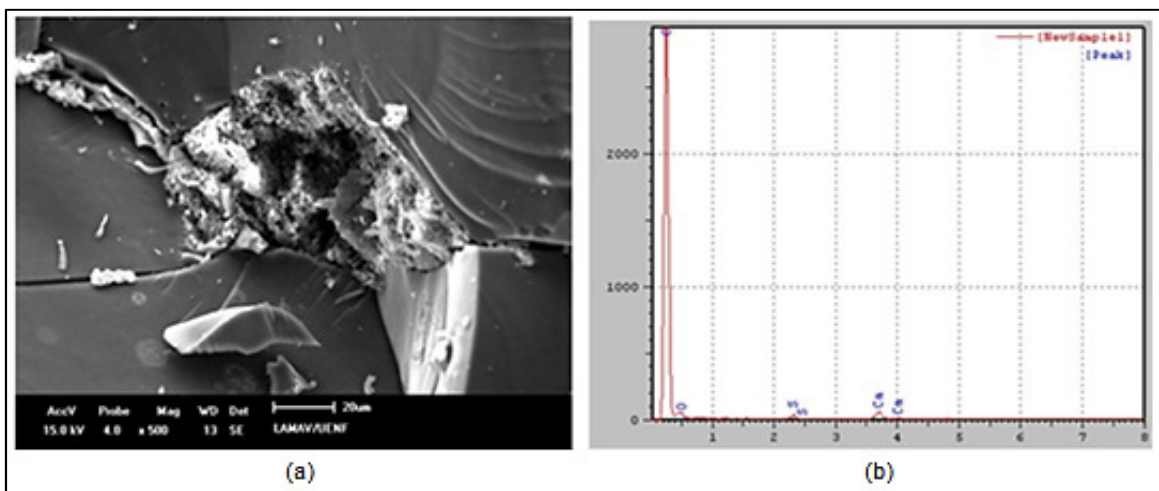


Figura 4.9 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 3 (axial).

A análise de EDS das três regiões expostas anteriormente apresenta o pico principal que é o carbono. No entanto, algumas impurezas foram

identificadas, como Cálcio e o Alumínio, referente à cápsula utilizada. Na Figura 4.10 e Figura 4.11 podem ser visualizadas as imagens de regiões da amostra em questão na posição diametral.

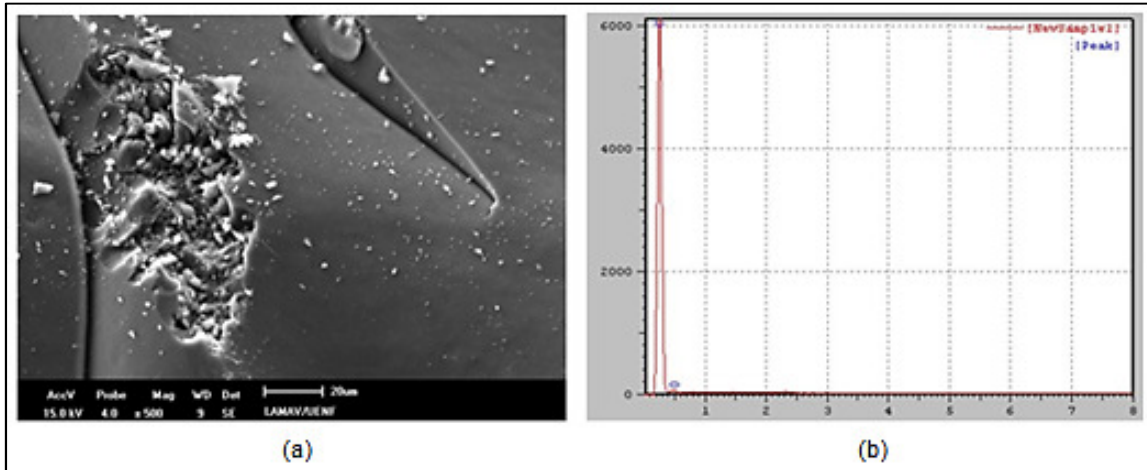


Figura 4.10 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 1 (diametral).

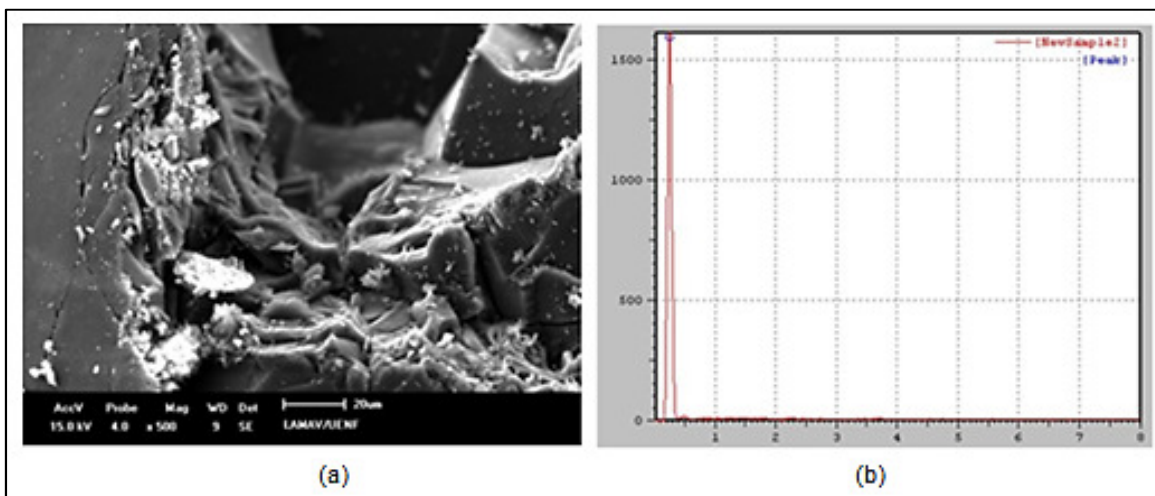


Figura 4.11 - Micrografia (a) e Análise de EDS por área (b) da Região 2 (diametral).

Para facilitar a visualização e identificação dos elementos químicos, foram realizadas análises de MEV/EDS, para isso foi escolhida a região 2, ilustrada na Figura 4.11, por apresentar diferentes contrastes e irregularidades. A Figura 4.12 demonstra dois pontos a serem analisados, sendo o EDS apresentado na Figura 4.13.

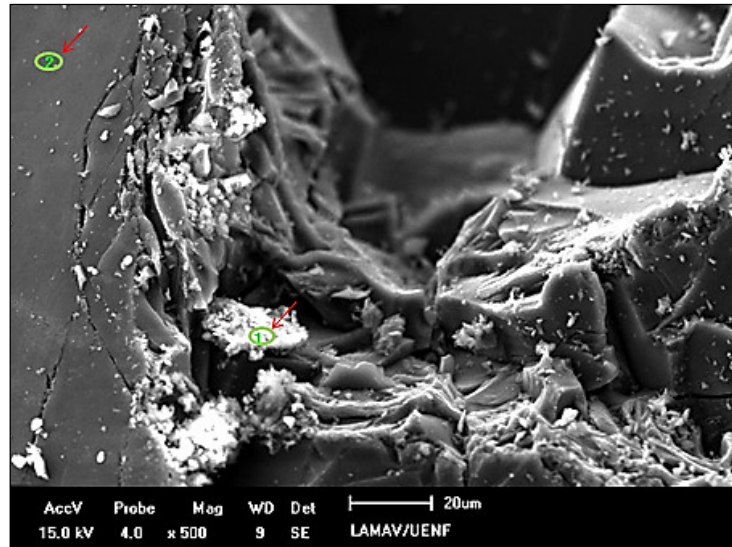


Figura 4.12 - Amostra diametral da região 2 após o processo de grafitação, com identificação de dois pontos para análise.

Como pode ser observado a Figura 4.12 apresenta uma morfologia tipicamente cristalina, sendo evidenciado uma superposição de camadas, comportamento típico do grafite.

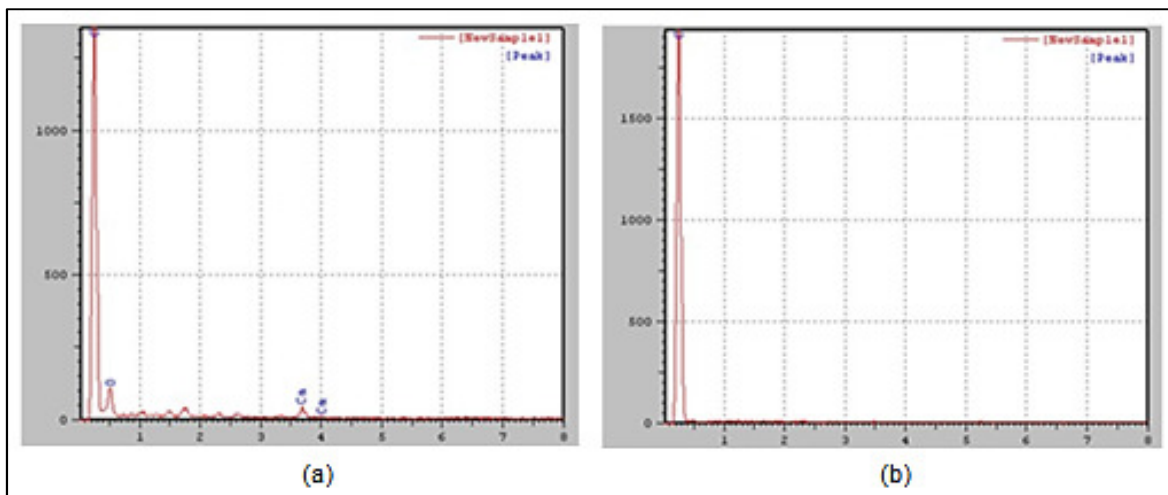


Figura 4.13 - Análise de EDS, na região 2, dos pontos identificados: (a) Ponto "1" e (b) Ponto "2".

Conforme pode ser observado na Figura 4.13 a região 2 é basicamente constituída por C. Em todas as análises realizadas foram feitas as mesmas observações. Interessante notar que o ponto 2 é somente rico em C.

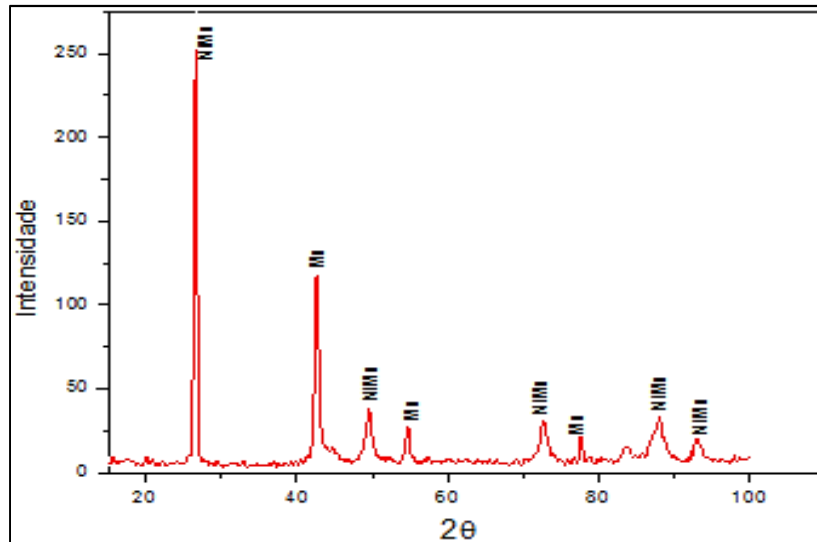


Figura 4.14 - Difratoograma de raios X da liga Ni-Mn.

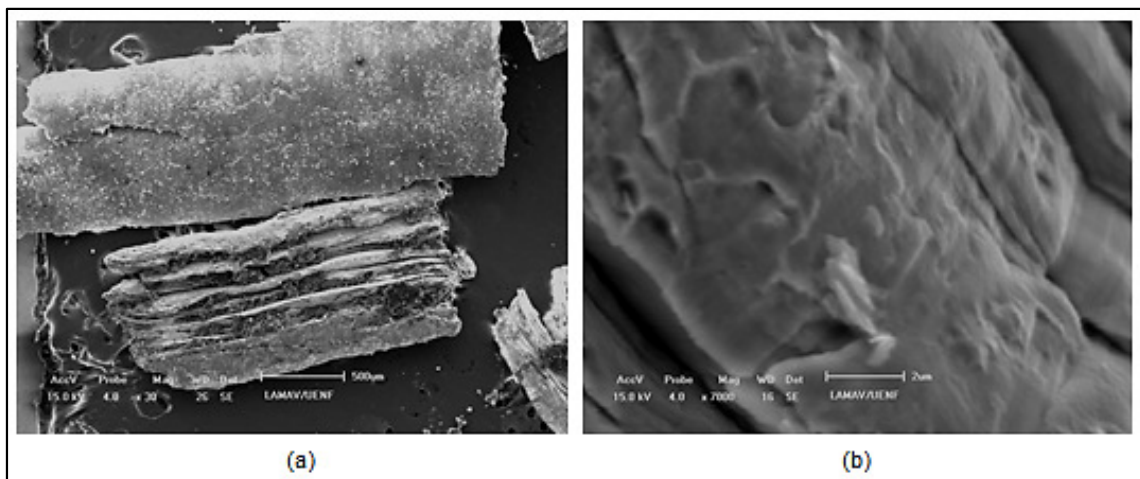


Figura 4.15 - Morfologia característica da liga Ni-Mn: (a) Aspecto geral; (b) detalhe da microestrutura.

Como pode ser observado na Figura 4.16, a liga Ni-Mn é constituída por cavacos de forma retangular com tamanho das partículas variando de 0,35 a 2,5mm².

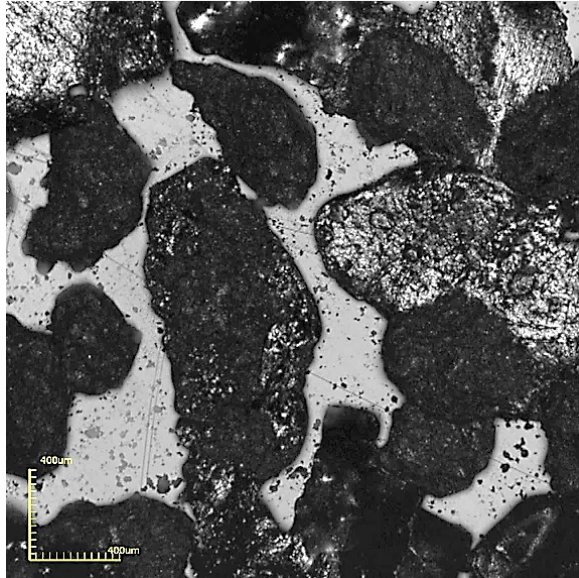


Figura 4.16 - Micrografia obtida por confocal mostrando as detalhes da liga Ni-Mn.

4.2.1 Comportamento dos Parâmetros Indiretos do Processo de Síntese

Como descrito na metodologia, cada ciclo do processo de síntese foi automaticamente monitorado via registro dos parâmetros indiretos do processo, ou seja, potência, corrente elétrica e tensão. Os diagramas típicos destes parâmetros foram traçados para as amostra APT900, APT1000, APT1100, APT1200, APT1300 e estão apresentados correspondentemente na Figura 4.17, Figura 4.18, Figura 4.19,

Figura 4.20 e Figura 4.21.

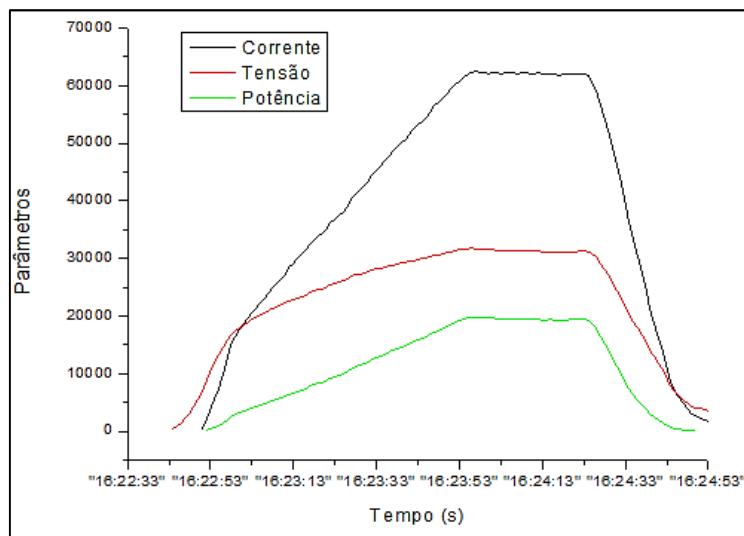


Figura 4.17 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT₉₀₀).

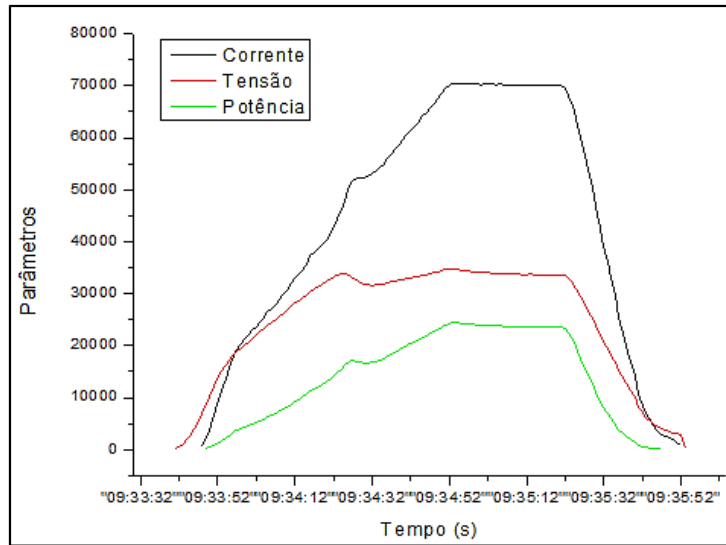


Figura 4.18 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT₁₀₀₀).

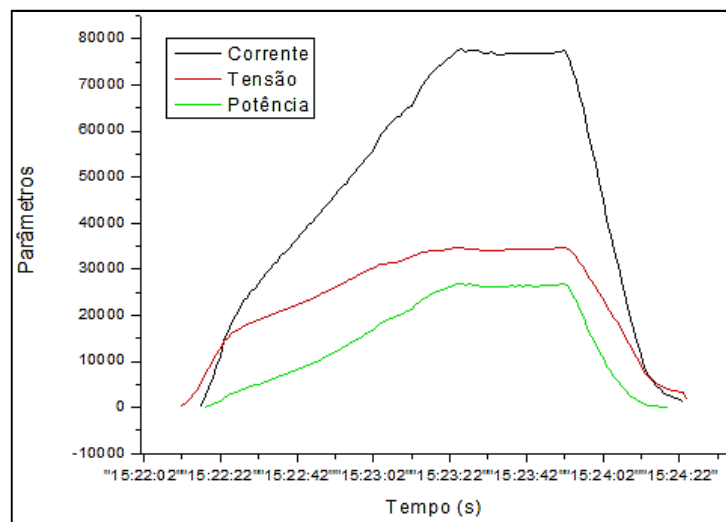


Figura 4.19 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT₁₁₀₀).

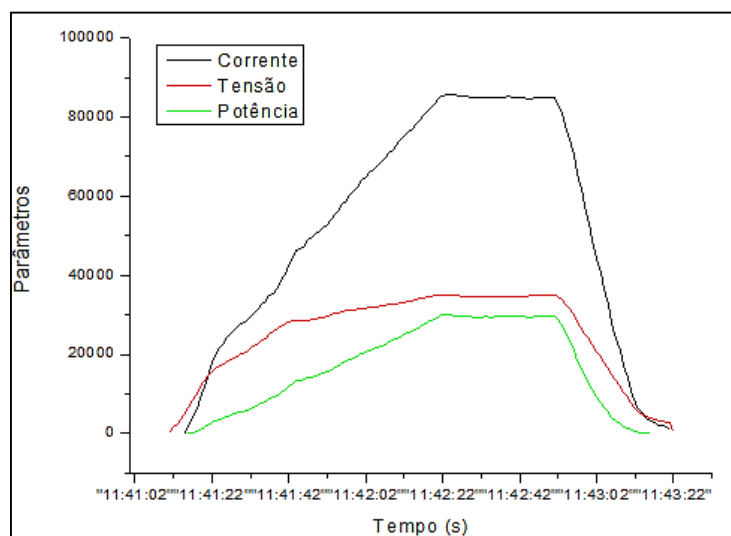


Figura 4.20 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT₁₂₀₀).

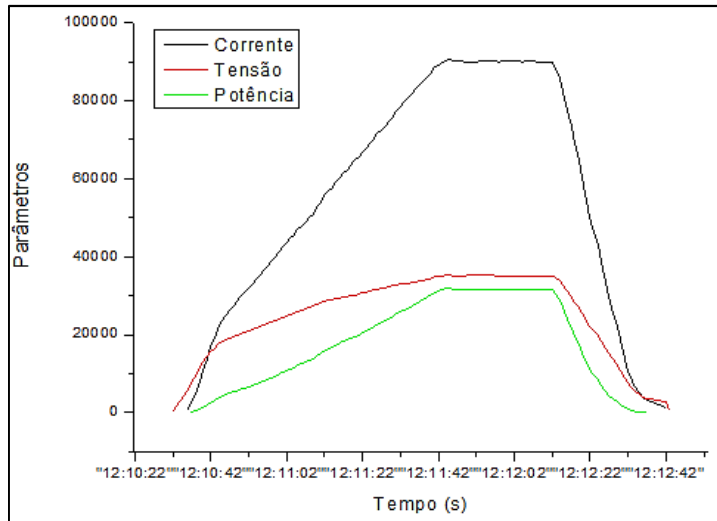


Figura 4.21 - Variação dos parâmetros em função do tempo (amostra APT₁₃₀₀).

Os parâmetros da tensão exibiram alterações sensíveis às modificações de temperatura. Já os parâmetros de potência e corrente foram mais afetados, como pode ser visualizado na Figura 4.22 e Figura 4.23. Fato esse que pode ter sido derivado de uma queda de eletricidade no momento da experiência.

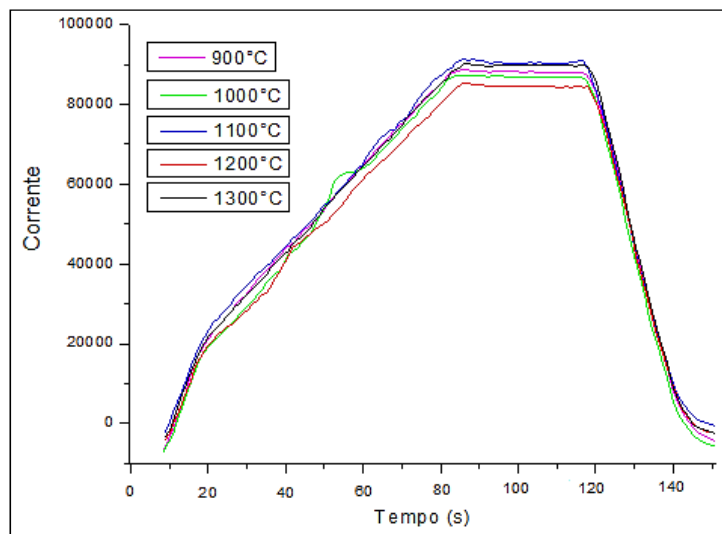


Figura 4.22 - Comportamento da corrente durante a execução do processo de síntese nas amostras estudadas.

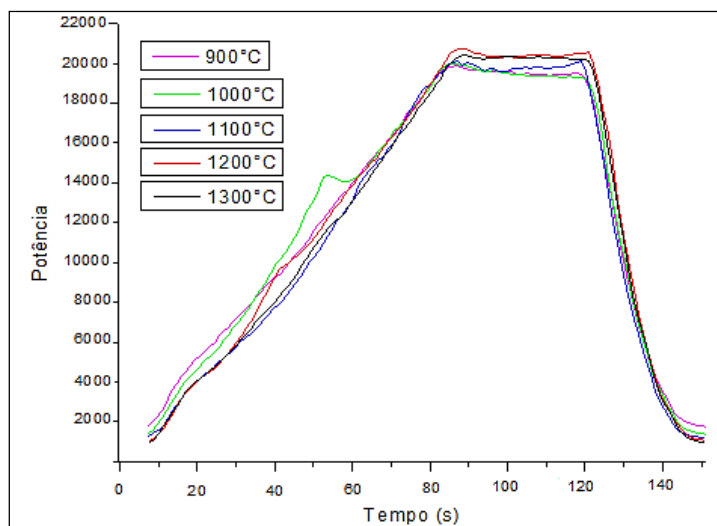


Figura 4.23 - Comportamento da potência durante a execução do processo de síntese nas amostras estudadas.

Fazendo uma análise na Figura 4.22 e Figura 4.23, pode-se observar que todas as amostras apresentam o mesmo comportamento, independente da temperatura utilizada. Nota-se um aumento da potência somente na amostra APT₁₀₀₀, mas após alguns segundos a mesma segue o comportamento das demais amostras.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos a partir dos dados das análises de DRX para as amostras durante o processo de síntese. A partir destes, foram construídos os gráficos relacionando a variação dos parâmetros estruturais em função da variação da temperatura.

Tabela 4.1 Parâmetros estruturais das amostras obtidas a partir do C amorfo.

| Amostra | $d(002)$ (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | L (nm) | ϵ_c | ns | $\rho(\text{g/cm}^3)$ |
|---------|---------------|------------|------------|----------|--------------|------|-----------------------|
| APT900 | 0,3393 | 10,64 | 28,24 | 18,82 | 0,0033891 | 31 | 2,142 |
| APT1000 | 0,3346 | 10,86 | 28,52 | 19,07 | 0,0032309 | 32 | 2,172 |
| APT1100 | 0,3339 | 8,76 | 20,49 | 14,24 | 0,0053536 | 26 | 2,176 |
| APT1200 | 0,3346 | 8,60 | 17,48 | 12,73 | 0,0061156 | 26 | 2,172 |
| APT1300 | 0,3351 | 8,90 | 32,08 | 19,30 | 0,0039015 | 27 | 2,169 |

A distância interplanar (d_{002}) foi determinada a partir da posição do pico (002) e apresentou os valores próximos a distância interplanar do grafite perfeito que corresponde a 0,3354nm, como pode ser visualizado na Figura 4.24.

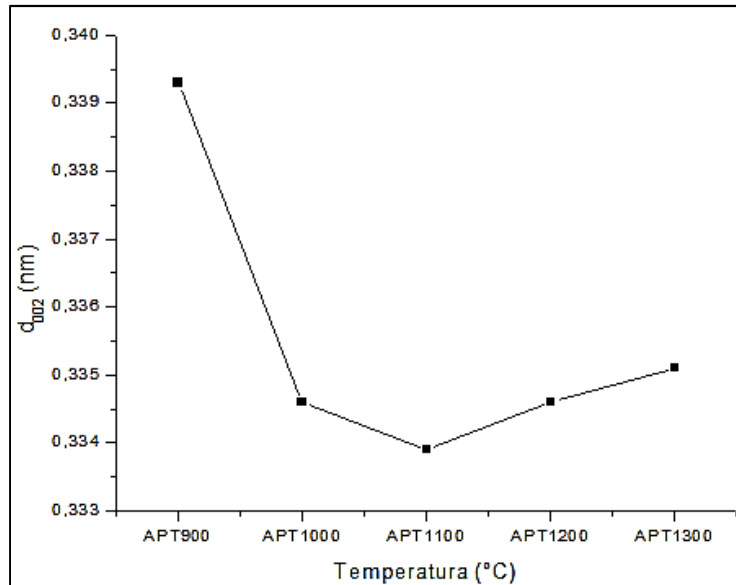


Figura 4.24 - Distancia interplar das amostras APTn.

Na Figura 4.25 estão apresentados os difratogramas obtidos a partir da análise das amostras após o tratamento termobárico. Nesta figura pode ser observado que os picos principais do grafite apareceram em todas as análises. O ANT nestas amostras já perdeu a sua individualidade inicial sendo retirado o hidrogênio da estrutura cristalina, havendo o rearranjo do novo composto.

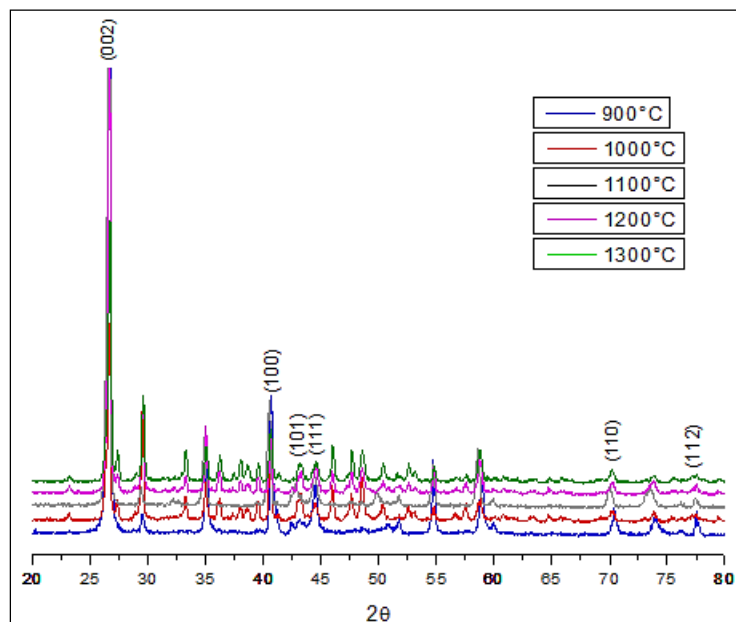


Figura 4.25 - Difração de raios X das amostras obtidas com o resultado da síntese.

A tensão estrutural apresentou poucas variações, sendo a maior em torno de $6,2 \times 10^{-3}$. Esta tensão está relacionada a falhas e/ou defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos.

Nota-se, na Figura 4.26, que o tamanho relativo dos cristalitos (L) tende a aumentar na amostra APT_{1300} , no entanto nas amostras APT_{1100} e APT_{1200} houve redução, percebe-se ainda que o aumento ocorre principalmente na direção basal, ou seja, aparentemente os cristalitos estão crescendo devido ao processo de coalescência.

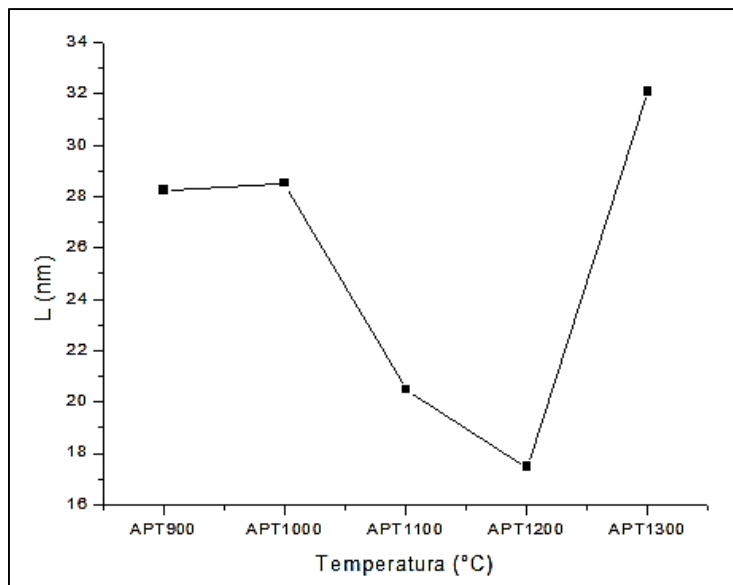


Figura 4.26 - Aumento no tamanho efetivo dos cristalitos (L).

O tamanho efetivo na direção do eixo c (L_c), apesar de ter aumentado nas APT_{900} e APT_{1000} , foi reduzido nas demais temperaturas e manteve-se praticamente estável nas APT_{1100} , APT_{1200} e APT_{1300} , ou seja, variou pouco. Já a dimensão no plano basal (L_a) possui tendência de aumento na amostra APT_{1300} . Para Emmerich, o aumento do parâmetro L_a pode estar associado ao chamado crescimento por coalescência dos cristais na direção do plano basal, os parâmetros estruturais podem ser observados na Figura 4.27 (EMMERICH, 1995).

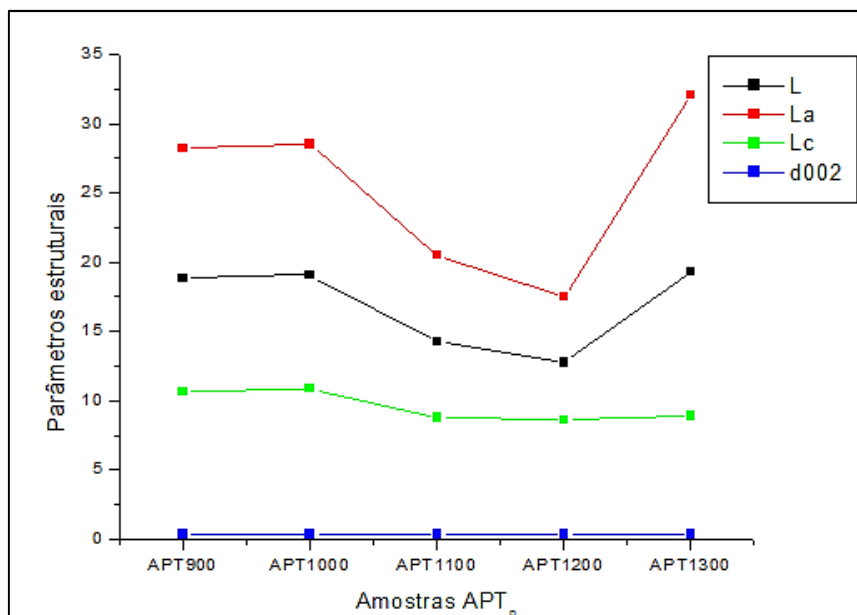


Figura 4.27 - Parâmetros estruturais dos materiais carbonáceos adquiridos em pressão de 4,5GPa com um tempo de 30s.

Os aumentos observados para L_c , nas amostras APT₉₀₀ e APT₁₀₀₀, podem ser atribuídos à coalescência dos cristalitos ao longo da direção do eixo c, conforme esquematizado na Figura 4.28. Sendo este um processo termicamente ativado que usualmente ocorre em temperaturas entre 1000 e 1200°C. Neste processo ocorre uma superposição de dois diferentes grupos de camadas de grafite adjacentes ao longo do eixo c. Esta coalescência resulta no aumento de L_c (EMMERICH, 1995; OLIVEIRA, 2010).

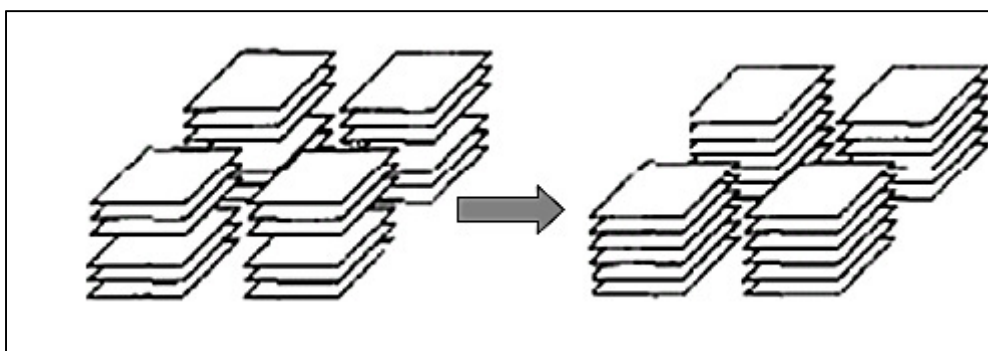


Figura 4.28 - Esquema mostrando o crescimento por coalescência no eixo c (Adpatado de OLIVEIRA, 2010).

Segundo dados obtidos na literatura, a tendência para diminuição dos parâmetros L_c e d_{002} é observada em função do aumento da pressão e da temperatura. No entanto, considerando-se que todas as amostras foram processadas sob a mesma pressão e variando as temperaturas utilizando a liga Ni-Mn como solvente-catalisador, as variações encontradas para os

parâmetros estruturais só podem ser atribuídas à influência da estrutura do ANT inicial sobre a conversão térmica dos produtos finais (SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO, 2003, 2004; WANG *et al.*, 2003).

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos é interessante analisar o estado de compressibilidade do grafite e o grau de ordenação estrutural em APAT. Wang e colaboradores relataram em seu estudo que a compressibilidade ($\Delta V/V_0$), ou melhor, a variação de volume relativo, de materiais carbonáceos pode ser avaliada através da densidade relativa, conforme Figura 4.29, a qual por sua vez pode ser calculada a partir dos dados dos difratogramas de Raios X como descrito na metodologia.

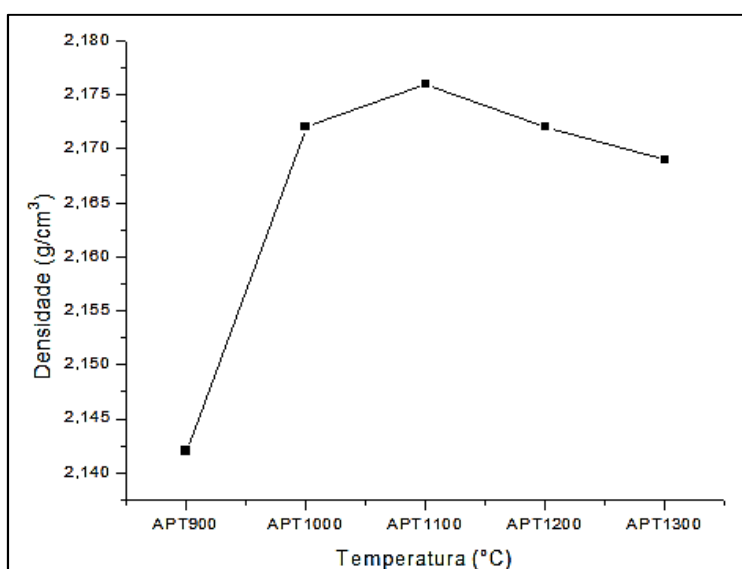


Figura 4.29 Densidade das amostras APTn.

O grau de grafitação (GG) das amostras variou pouco, no entanto somente as amostras APT₁₁₀₀ e APT₁₂₀₀ obtiveram um rendimento próximo a um, ou seja, são as amostras em que torna-se mais provável encontrar diamantes. O GG das amostras pode ser visualizado na Figura 4.30.

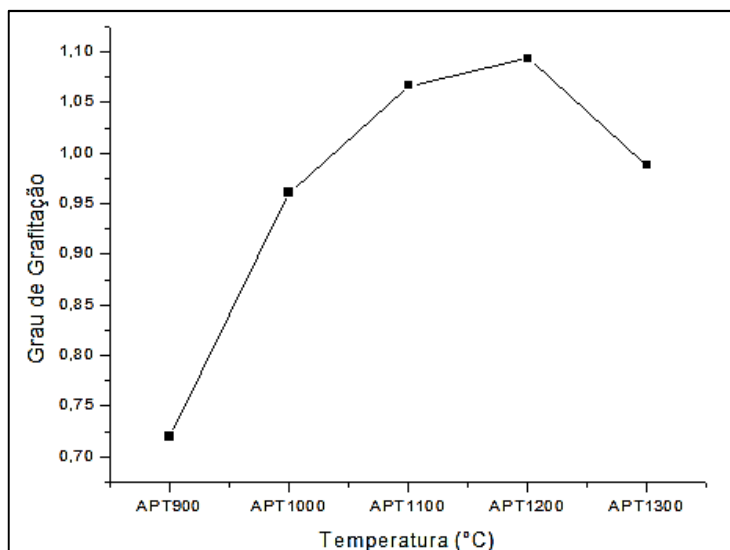


Figura 4.30 Grau de grafitação das amostras APTn.

Analisando a Figura 4.31, pode-se verificar uma significativa variação dos parâmetros estruturais, verifica-se que o PHP tendeu a diminuir com o aumento da temperatura. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da desordem introduzida pelo tratamento termobárico e pelo aumento da fase romboédrica (EMMERICH, 1995).

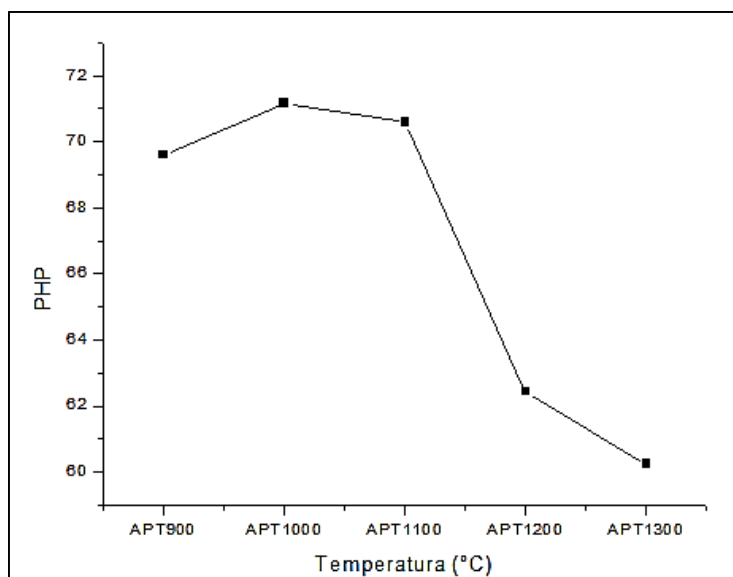
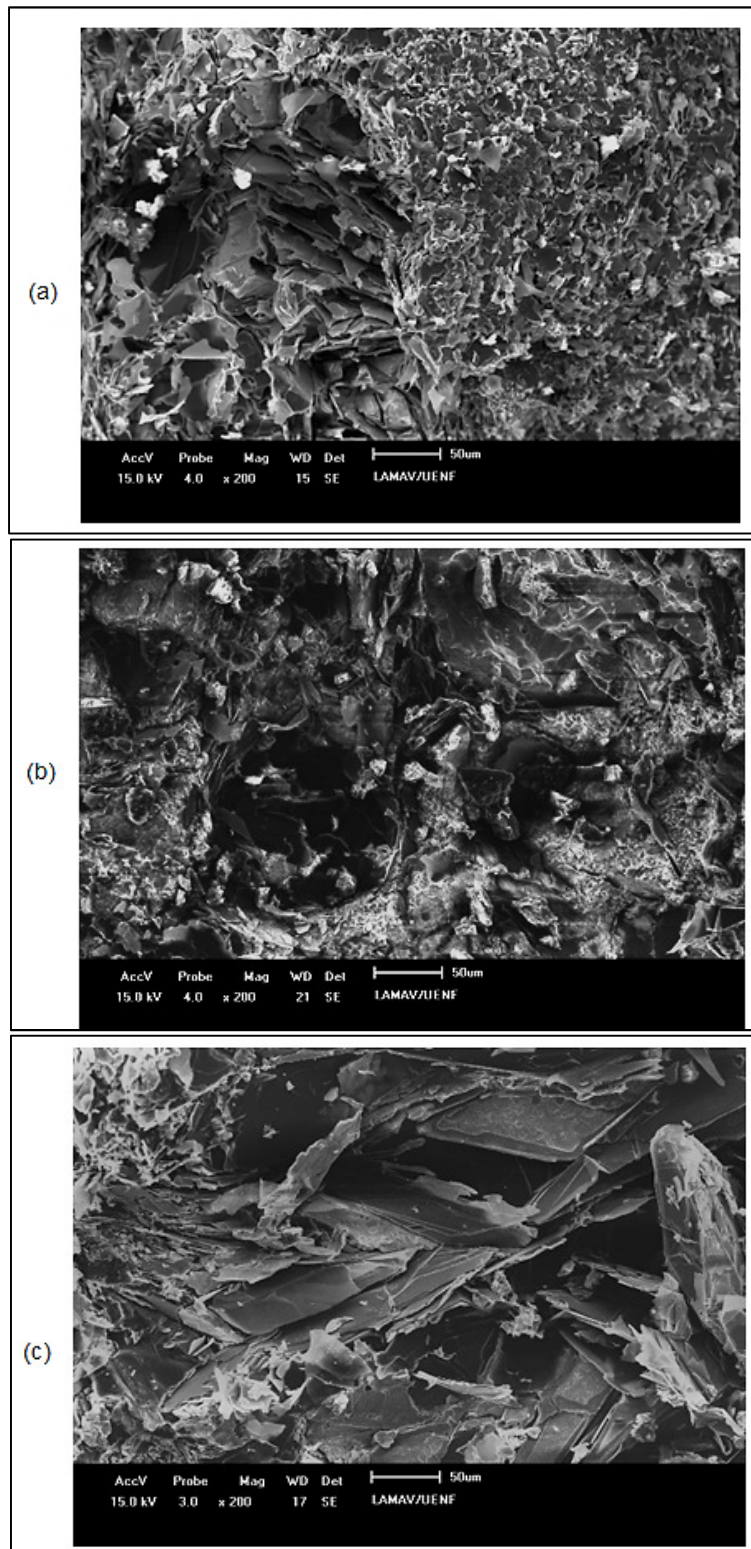


Figura 4.31 Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita.

As imagens da Figura 4.32 apresentam a ligação da morfologia com a distribuição da temperatura. A amostra APT₉₀₀, exibida na Figura 4.32(a), apresenta a formação de placas de grafite em volta da liga que foi utilizada como catalizador/solvente, as plaquetas de grafite são frequentemente orientadas perpendicularmente às faces do diamante em crescimento. A

evolução microestrutural pode ser observada na amostra de APT₁₂₀₀, ilustrada na Figura 4.32(d), em que se observa uma possível formação de diamantes.



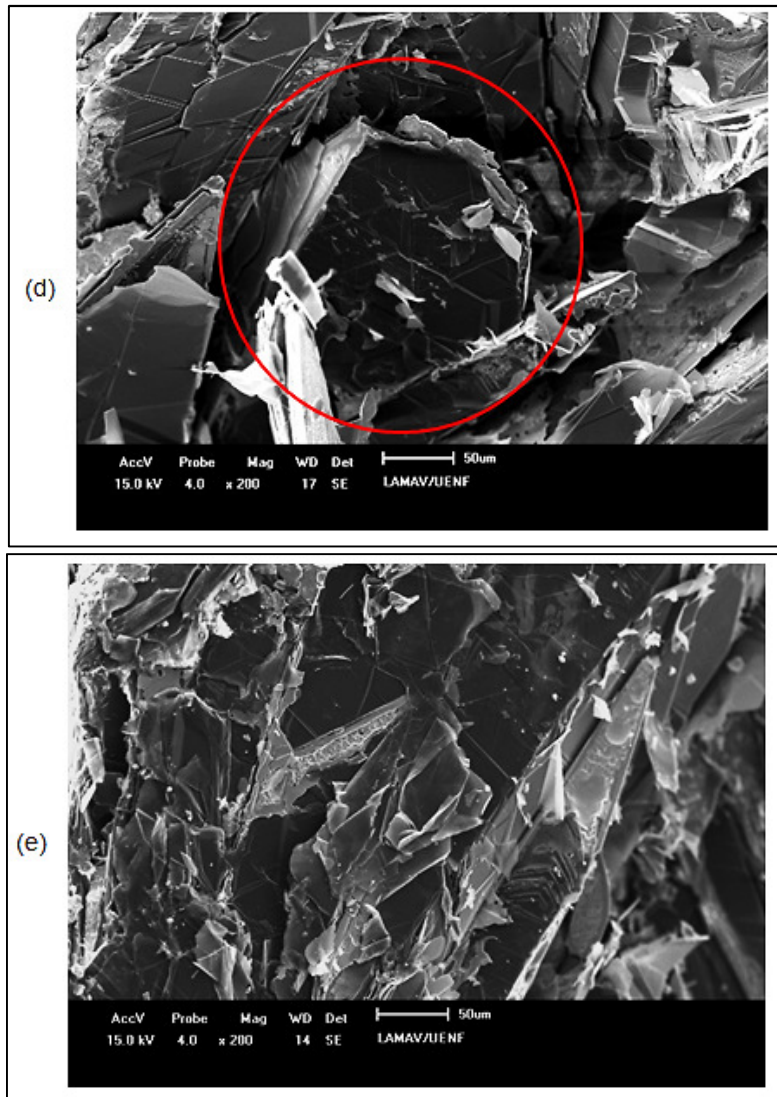


Figura 4.32 Imagens de MEV das amostras sintetizadas: (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C; (e) 1300°C.

Para fins de análise da influência dos parâmetros estruturais sob o processo de síntese, foram observadas as mudanças ocasionadas pelo tratamento termobárico nas amostras. Segundo a hipótese levantada por Nunes para ocorrer à formação de cristais de diamantes, torna-se necessário que o grafite satisfaça a três condições ao mesmo tempo (NUNES, 2003):

- $PHP > 50\%$;
- $55 < L < 80\text{nm}$;
- $L_c > 55\text{nm}$.

Mediante tal suposição e analisando a Tabela 4.1 verifica-se que apenas a primeira condição foi atendida, no entanto houve uma possível

formação de cristal na amostra APT₁₂₀₀, isso se deve ao fato da amostra estar na zona de estabilidade termodinâmica do diamante e também indica que a formação de diamante pode estar relacionada com o aumento do teor da fase romboédrica. A partir dos resultados obtidos, não se pode afirmar que esta dependência entre os parâmetros estruturais e o processo de síntese de diamantes seja uma regra geral. Provavelmente não pode ser aplicada a todos os materiais carbonáceos.

4.3 ETAPA III - REFINAMENTO DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO DE *RIETVELD*

O método de *Rietveld* tem sido amplamente empregado na determinação de estruturas cristalinas e análise quantitativa de fases. O programa utiliza um algoritmo baseado no ajuste por mínimos quadrados para refinar um modelo estrutural teórico em relação à difratogramas reais. Este método foi aplicado para o refinamento de dados das amostras APT₁₁₀₀, APT₁₂₀₀ e APT₁₃₀₀, amostras que obtiveram os melhores valores na Etapa II, segundo uma rotina estabelecida. Foi também, realizada a Análise Quantitativa de Fases (AQF), para comparar o percentual de fase romboédrica e hexagonal das amostras.

A primeira etapa do refinamento é a análise qualitativa que consiste na identificação de fases e seleção das estruturas cristalinas. Os arquivos gerados pelo difratômetro são convertidos para o formato binário (XY). Posteriormente, estes arquivos são carregados no programa Powder 4, dentro deste é selecionada a opção CW-STD (comprimento de onda constante - *standard*), que habilita a opção de salvar o arquivo no formato GSA. Cabe ressaltar que este arquivo deve possuir exatamente 81 colunas, de acordo com a Figura 4.33, caso contrário o programa GSAS não funcionará corretamente (DRAGOE, 2015).

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|------|-----|-------|------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| BANK | 1 | 4000 | 400 | CONST | 2000 | 2 | 0 | 0 | STD | | | | | | |
| | 84 | 66 | 74 | 64 | 80 | 70 | 88 | 54 | 68 | 76 | 70 | 74 | 80 | 66 | 86 |
| | 54 | 82 | 64 | 80 | 70 | 88 | 54 | 68 | 76 | 70 | 74 | 80 | 66 | 86 | 68 |
| | 72 | 72 | 72 | 74 | 76 | 64 | 72 | 50 | 70 | 74 | 76 | 70 | 74 | 80 | 76 |
| | 80 | 88 | 70 | 84 | 74 | 66 | 60 | 76 | 80 | 76 | 76 | 80 | 76 | 76 | 76 |
| | 64 | 82 | 60 | 78 | 46 | 74 | 68 | 74 | 60 | 76 | 76 | 60 | 76 | 76 | 76 |
| | 62 | 78 | 80 | 70 | 80 | 74 | 74 | 80 | 68 | 72 | 72 | 68 | 72 | 72 | 72 |
| | 76 | 90 | 74 | 64 | 68 | 78 | 54 | 58 | 76 | 70 | 70 | 76 | 70 | 70 | 70 |
| | 48 | 78 | 64 | 70 | 60 | 68 | 70 | 66 | 76 | 70 | 70 | 76 | 70 | 70 | 70 |
| | 68 | 66 | 62 | 78 | 78 | 56 | 70 | 76 | 68 | 80 | 72 | 58 | 68 | 80 | 80 |
| | 70 | 84 | 64 | 76 | 76 | 80 | 72 | 72 | 58 | 68 | 72 | 58 | 68 | 80 | 80 |
| | 78 | 64 | 70 | 70 | 70 | 70 | 76 | 64 | 72 | 64 | 72 | 72 | 68 | 80 | 86 |
| | 62 | 52 | 64 | 76 | 74 | 70 | 54 | 68 | 82 | 70 | 70 | 82 | 70 | 70 | 70 |
| | 66 | 66 | 68 | 86 | 70 | 76 | 66 | 66 | 68 | 60 | 66 | 68 | 60 | 60 | 60 |
| | 56 | 72 | 78 | 74 | 82 | 76 | 68 | 62 | 78 | 80 | 76 | 78 | 80 | 80 | 80 |
| | 100 | 100 | 92 | 96 | 80 | 98 | 92 | 108 | 104 | 124 | 124 | 124 | 124 | 124 | 124 |

Figura 4.33 - Formato aceito pelo programa GSAS.

Na Figura 4.33 podem ser observadas algumas informações do refinamento do carbono cristalino. Na primeira linha, BANK 1 4000 400, representa o número de pontos, CONST 2000 2 0 0 STD, significa que 2000 é o início do difratograma em $2\theta/100$ e 2 (passo/100).

O programa GSAS necessita de dois arquivos de entrada. O primeiro é o de dados de raios X (GSA). Já o segundo é o instrumental com o formato PRM, que contém informações iniciais sobre o comprimento de onda utilizado e alguns parâmetros de perfil. O arquivo utilizado foi o do difratômetro DRX 7000, os dados deste arquivo podem ser visualizados na Figura 4.34.

```

123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
INS  BANK      1
INS  HTYPE    PXCR
INS  1 IRAD    3
INS  1 ICONS  1.540500 1.544300 0.0 0 0.7 0 0.5
INS  1I HEAD  DUMMY INCIDENT SPECTRUM FOR X-RAY DIFFRACTOMETER
INS  1I ITYP  0 0.0000 180.0000 1
INS  1PRCF1  2 6 0.001
INS  1PRCF11 0.000000E+00 0.000000E+00 5.000000E+00 0.000000E+00
INS  1PRCF12 0.000000E+00 0.000000E+00
INS  1PRCF2  3 8 0.001
INS  1PRCF21 0.000000E+00 0.000000E+00 5.000000E+00 0.000000E+00
INS  1PRCF22 0.000000E+00 0.000000E+00 0.150000E-01 0.150000E-01
INS  1PRCF3  4 12 0.001
INS  1PRCF31 0.000000E+00 0.000000E+00 5.000000E+00 0.000000E+00
INS  1PRCF32 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
INS  1PRCF33 0.000000E+00 0.150000E-01 0.150000E-01 0.750000E+00
    
```

Figura 4.34 - Arquivo instrumental utilizado no refinamento.

Alguns dados sobre o arquivo instrumental utilizado podem ser observados no Quadro 4.1, sendo que quanto menor estes valores mais larga será a base do pico.

| Parâmetros instrumentais | Valores |
|--|----------|
| Comprimentos de onda das radiações | 1,540500 |
| Razão entre as intensidades dessas radiações | 0,5 |
| Tipo da função de perfil utilizada | 2 |
| Largura da base do pico de difração | 0,001 |

Quadro 4.1 - Parâmetros do arquivo instrumental utilizado.

A escolha dos dados de estruturas cristalinas dos compostos envolvidos é importante para a precisão dos resultados quantitativos. Através de pesquisa ao banco de dados Crystallography Open Database (COD) foi realizada a escolha destes dados. Uma súmula pode ser visualizada nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3, com os parâmetros de cela, volume, sistema cristalino e grupo espacial utilizados na cela unitária (COD, 2015).

Tabela 4.2 - Parâmetros de cela das estruturas dos compostos utilizadas nas análises das amostras.

| Fórmula | a(Å) | b(Å) | c(Å) | β (Å) | Referência |
|---|--------|-------|-------|-------------|------------------------------------|
| C | 2,47 | 2,47 | 6,79 | 90 | (HASSEL, 1924) |
| C | 2,46 | 2,46 | 33,45 | 90 | (NIXON; PARRY; UBBELOHDE, 1966) |
| C ₁₄ H ₁₀ MnN ₆ Ni | 15,684 | 7,459 | 7,067 | 104,93 | (HOSOYA; SEKIYA; NISHIKIORI, 2006) |

Tabela 4.3 - Volume, sistema cristalino e grupo espacial das estruturas dos compostos utilizadas nas análises das amostras.

| Fórmula | Volume | Sistema cristalino | Grupo espacial | Referência |
|---|--------|--------------------|----------------|------------------------------------|
| C | 35,9 | Hexagonal | P63mc | (HASSEL, 1924) |
| C | 175,3 | Romboédrica | R - 3 m: H | (NIXON; PARRY; UBBELOHDE, 1966) |
| C ₁₄ H ₁₀ MnN ₆ Ni | 798,8 | - | C12/m1 | (HOSOYA; SEKIYA; NISHIKIORI, 2006) |

A divergência maior vem do refinamento dos parâmetros de perfil antes do ajuste da radiação de fundo, do fator de escala, e do posicionamento do pico calculado exatamente sobre o observado. Desta forma, torna-se necessário seguir uma ordem adequada para um bom refinamento. A Figura 4.35 ilustra um pico de um difratograma básico, em que o "x" (cor preta) representa a parte do difratograma observado (y_{obs}), a linha contínua (cor azul) representa a diferença entre os difratogramas observado e calculado ($y_{obs} - y_{calc}$). Já a linha contínua (cor verde) sobrepondo a radiação de fundo é a própria radiação de fundo.

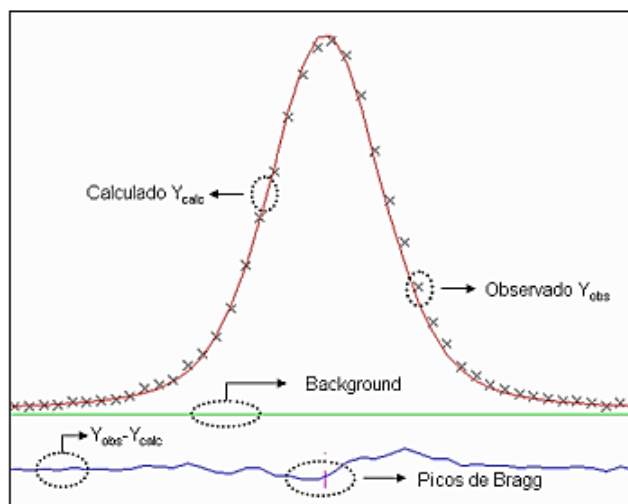


Figura 4.35 - Componentes básicos do gráfico de *Rietveld*.

A Figura 4.36 ilustra o início do refinamento sem nenhum parâmetro sendo refinado. Pode-se observar que a diferença ($y_{obs} - y_{calc}$) está praticamente igual ao observado, ou seja, a intensidade calculada está extremamente baixa e requer o refinamento do fator de escala.

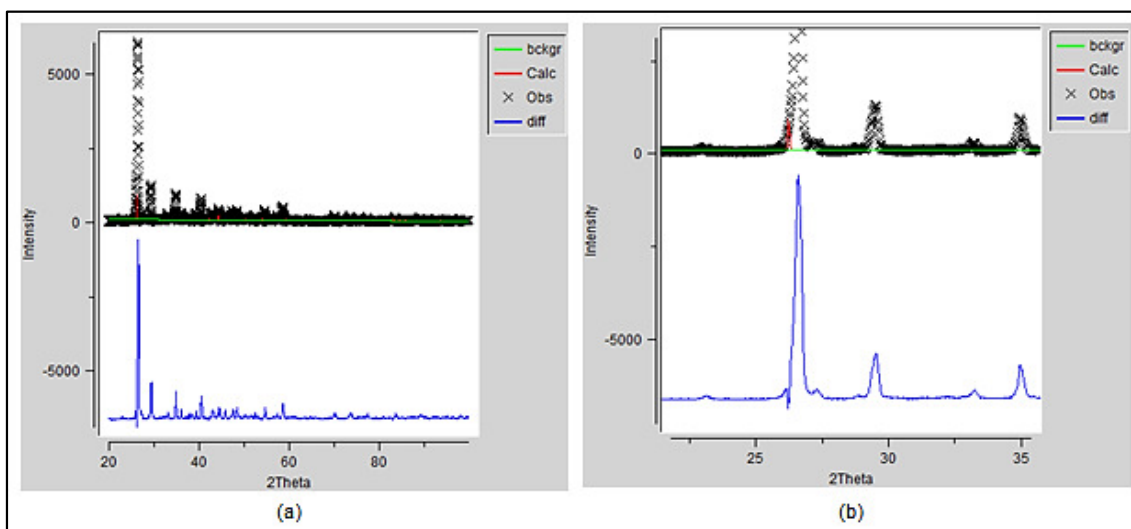


Figura 4.36 - Início do refinamento de *Rietveld* para APT₁₁₀₀. (a) Gráfico de *Rietveld*. (b) Ampliação do pico principal.

Na Figura 4.37 pode-se observar o refinamento do fator de escala e da radiação de fundo. Devendo ambos serem refinados simultaneamente, pois caso a radiação de fundo estiver fora, o fator de escala pode convergir para valores até negativos, o que não possui sentido físico.

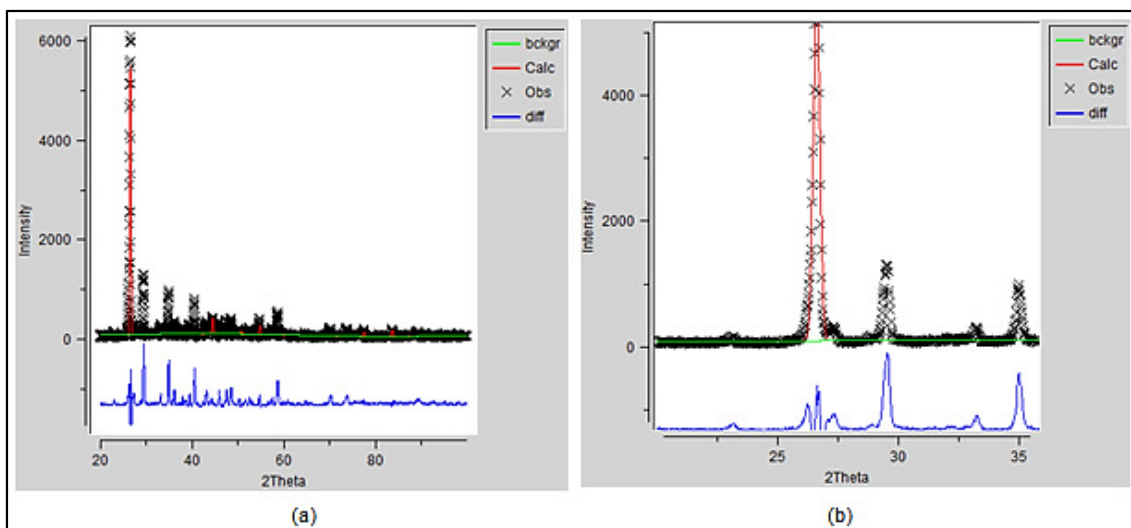


Figura 4.37 - Refinamento do fator de escala e do background para ATP₁₁₀₀. (a) Gráfico de *Rietveld*. (b) Ampliação do pico principal.

Ainda pode-se observar na Figura 4.37, o deslocamento do pico calculado em relação ao pico observado do difratograma. Para esta correção foi necessário refinar os parâmetros da cela unitária e o deslocamento da amostra. Logo após foi realizado o refinamento dos parâmetros relacionados ao perfil do pico. É perceptível na Figura 4.38 que o y_{calc} está mais próximo do y_{obs} .

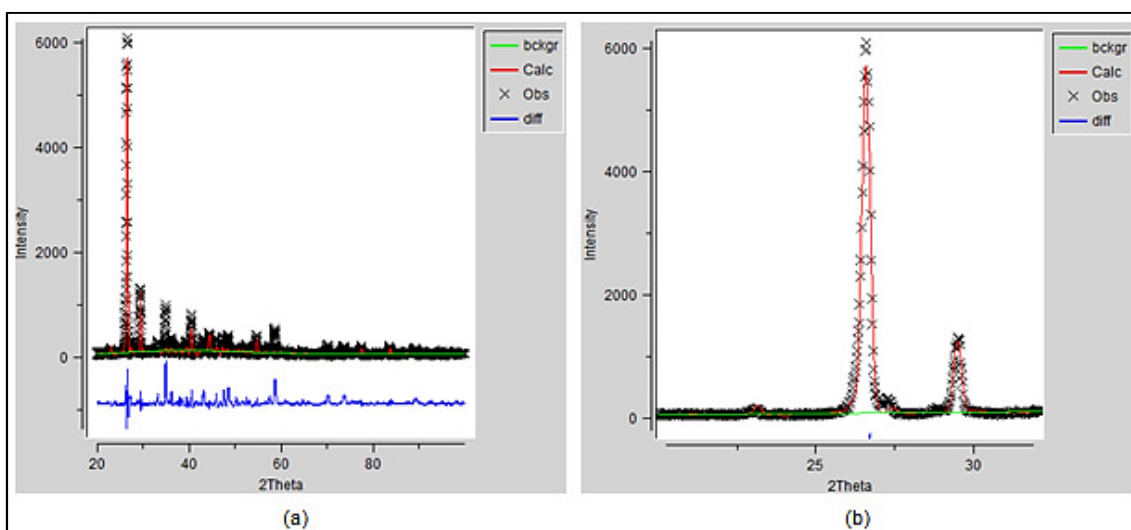


Figura 4.38 - Refinamento da rugosidade superficial para ATP₁₁₀₀. (a) Gráfico de *Rietveld*. (b) Ampliação do pico principal.

Ainda na Figura 4.38, observa-se que as intensidades não estão concordando, mesmo com picos em $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$ acima e abaixo de zero. Esse não é mais um problema de rugosidade superficial. Desta forma, é importante o

refinamento do deslocamento atômico individual (UISO). Essa alteração pode ser visualizada na Figura 4.39.

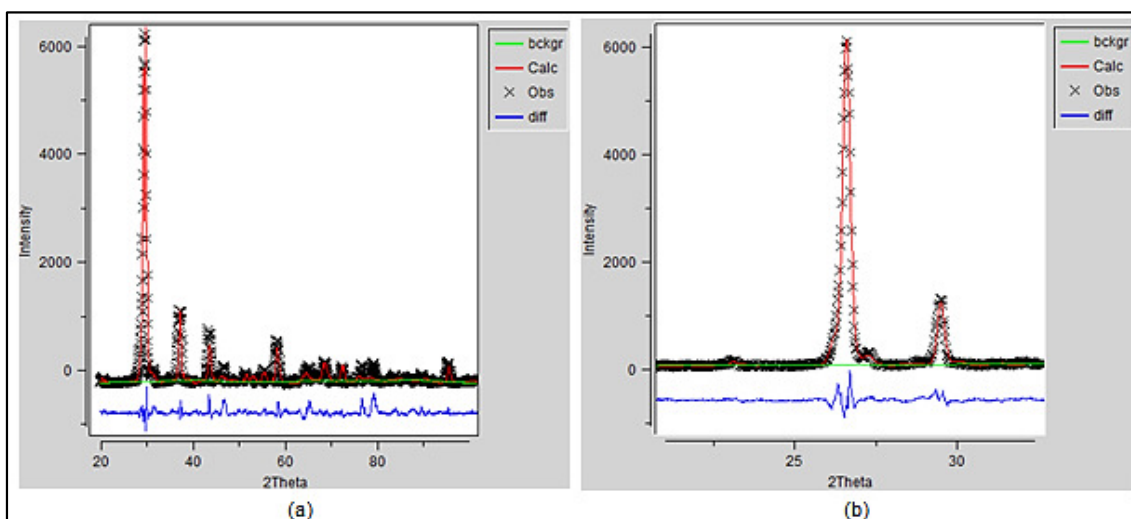


Figura 4.39 - Gráfico de *Rietveld* final. (a) Gráfico de *Rietveld*. (b) Ampliação do pico principal.

A Tabela 4.4 exibe os resultados obtidos, como parâmetros de rede, coordenadas atômicas e parâmetros relacionados ao alargamento das linhas de difração, bem como os critérios de qualidade para cada refinamento, tais como R_{wp} , R_p , CHI^{**2} e $R(F^{**2})$.

Tabela 4.4 - Resultados do refinamento obtidos utilizando o método *Rietveld* para as amostras APT_{1100} , APT_{1200} e APT_{1300} .

| <i>Rietveld</i> | 1100 °C | 1200 °C | 1300 °C |
|-----------------|------------|------------|------------|
| WRP % | 31,95 | 31,97 | 31,90 |
| RP % | 23,89 | 23,90 | 23,84 |
| CHI**2 % | 14,15 | 14,12 | 14,07 |
| R(F**2)% | 95,92 | 91,59 | 89,84 |
| Hexagonal % | 65,21 | 64,83 | 64,24 |
| Romboédrica % | 34,79 | 35,17 | 35,76 |
| a e b (Å) | 2,4655 | 2,4654 | 2,4654 |
| c (Å) | 6,7131 | 6,7131 | 6,7131 |
| Volume Å | 35,339 | 35,34 | 35,338 |
| GU | 1.129E+01 | 1.1228E+02 | 1.127E+03 |
| GV | -2.000E+00 | -2.000E+01 | -2.000E+02 |
| GW | 7.160E+01 | 7.100E+02 | 7.0540E+03 |
| GP | 0.000E+00 | 0.000E+01 | 0.000E+02 |

Após as interações durante os novos ajustes no refinamento, foi obtida a Tabela 4.5 que apresenta um novo resultado do refinamento e observa-se que,

como era esperado, o ajuste da intensidade melhorou, assim como, os índices de refinamento ficaram mais baixos.

Tabela 4.5 - Resultados do refinamento obtidos utilizando-se o método *Rietveld*, após algumas modificações nos parâmetros de refinamento, para as amostras APT₁₁₀₀, ATP₁₂₀₀ e APT₁₃₀₀.

| <i>Rietveld</i> | 1100 °C | 1200 °C | 1300 °C |
|-----------------|------------|------------|------------|
| WRP % | 29,91 | 27,69 | 27,03 |
| RP % | 22,14 | 20,59 | 19,77 |
| CHI**2 % | 12,35 | 10,58 | 10,13 |
| R(F**2)% | 98,99 | 83,97 | 93,55 |
| Hexagonal % | 60,406 | 60,381 | 59,78 |
| Romboédrica % | 39,504 | 39,619 | 40,22 |
| a e b (Å) | 2,4670 | 2,4666 | 2,46669 |
| c (Å) | 6,71088 | 6,71088 | 6,7143 |
| Volume Å | 35,371 | 35,361 | 35,387 |
| GU | 1.315E+03 | 1.315E+03 | 0.000E+00 |
| GV | -6.721E+01 | -9.522E+01 | 1.637E+02 |
| GW | 7.286E+01 | 7.266E+01 | 7.9360E+01 |
| GP | 1.812E+00 | 1.714E+00 | 1.021E+01 |

O refinamento foi realizado a fim de detectar duas fases do grafite romboédrica (R) e hexagonal (H). Percebe-se que ao aumentar o percentual da fase R, o padrão correspondente a essa fase aumenta e o da fase H reduz. A intensidade relativa de R ira aumentar e da fase H diminuir. Por outro lado, aumentando o tempo de medição, todo o difratograma teve a intensidade aumentada, mas a intensidade relativa entre os dois padrões não foi alterada. Devido a estas características que Hill e Howard desenvolveram o método implementado em todos os programas de refinamento de estruturas cristalinas pelo método de *Rietveld* (HILL; HOWARD, 1987).

Na Figura 4.40 as fases foram plotadas em função da temperatura utilizada, e demonstra que o aumento de uma fase está ligado a diminuição da outra.

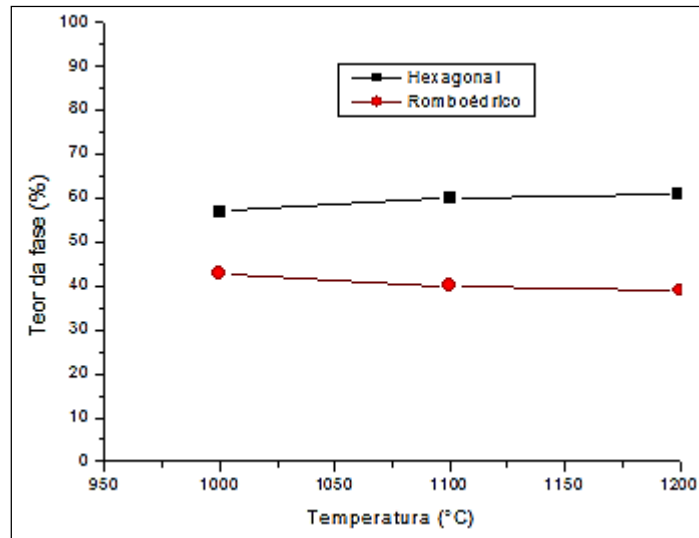


Figura 4.40 - Variação do teor das fases Hexagonal e Romboédrica em função da temperatura nas amostras APT1100, APT1200 e APT1300.

Apesar de alguns dos gráficos terem apresentado diferença entre a curva do difratograma calculado (y_{calc}) e a curva do difratograma observado (y_{obs}), nota-se que o maior pico (002) possui intensidade maior que a intensidade dos demais picos.

Desta forma, o pico de maior intensidade corresponde a maior parte do difratograma e como em todas as amostras ele foi muito bem refinado, essa diferença não acarretou em grandes divergências entre os valores calculados e os valores reais.

5 CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados e dos resultados obtidos neste trabalho, relativos à análise do processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C, foi possível concluir que a presença do carbono amorfo, obtido a partir do antraceno, utilizado para a transformação do carbono cristalino, promoveu alterações significativas, tanto nas fases formadas (hexagonal e romboédrica), quanto na morfologia.

Ao analisar as morfologias das amostras, foi observada a relação entre as alterações morfológicas e a distribuição da temperatura. Na amostra APT₉₀₀, observou-se a formação de placas de grafite em volta da liga. A evolução microestrutural seguiu pelas demais amostras. No entanto, na amostra APT₁₂₀₀, identificou-se a formação de diamantes.

Em relação aos valores de L_a , a partir da amostra APT₁₁₀₀ houve redução e na amostra APT₁₃₀₀ um crescimento exponencial, evidenciando um aumento na direção “a”. Comportamento este que se repete na dimensão (L), para esta mesma amostra. A altura dos cristalitos (L_c) manteve-se praticamente constante durante os experimentos, caracterizando que não ocorreu aumento expressivo do cristalito na direção “c”.

Com o aumento da temperatura, o percentual de estrutura hexagonal perfeita reduziu. A amostra APT₁₃₀₀ obteve os mais baixos valores de percentual de estrutura hexagonal perfeita e o maior valor de grau de grafitação, fato este associado ao aumento da fase romboédrica e, eventualmente à formação de diamantes.

No refinamento realizado pelo método de *Rietveld* constatou-se que na amostra APT₁₃₀₀ houve aumento do teor da fase romboédrica e redução da fase hexagonal, sugerindo que a fase romboédrica contribui para a formação dos cristais de diamante.

Neste refinamento realizou-se a quantificação das fases presentes nas amostras APT₁₁₀₀, APT₁₂₀₀ e APT₁₃₀₀. Esta última amostra apresentou melhores desempenhos durante todo processo de refinamento, tanto no

percentual de fase romboédrica (40,22%), quanto nas variáveis qualitativas. Pode-se identificar que ao aumentar a temperatura dos experimentos, o percentual de fase romboédrica também tendeu ao aumento.

Conclui-se que o refinamento pelo método de Rietveld é eficaz e contribui expressivamente na compreensão das variáveis que influenciam a transformação das fases de materiais carbonáceos.

5.1 QUANTO AOS TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que os experimentos sejam realizados com intervalo maior dos parâmetros aplicáveis, ou seja, para valores de pressão e temperatura alternados, a fim de se obter uma correlação mais precisa entre o teor da fase romboédrica e o grau de transformação do carbono amorfo em diamante a partir do antraceno.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABREU, A. M. M. Aplicação da Simulação Computacional Para Avaliação da Temperatura Durante a Síntese do Diamante Sintético Usando as Camadas Alternadas do Grafite e Metal Solvente. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2001.

ACÁCIO, M. A. Estudo dos Processos de Nucleação e Cristalização em Vidros Boratos. Dissertação de Mestrado em Física da Matéria Condensada-Ilha Solteira - SP: Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2006.

ACHESON, E. G. Process of making graphite, out. 1902. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US711031>>

AGUIAR, A. L. Estudo da Interação da Benzonitrila com Nanoestruturas de Carbono (Grafeno, Nanotubos e Fullerenos). Dissertação de Mestrado em Física-Fortaleza - CE: Universidade Federal do Ceará - UFC, 2008.

ALMEIDA, L. L. P. *et al.* Influence of Rhombohedral Graphite Phase on the Diamond Nucleation. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1364-1368, ago. 2012.

ANTOLIN, G. D. C. Efeito do Tratamento Térmico com CdCl₂ na Interdifusão entre as Camadas de Cds e CdTe Em Células Solares de CdS/CdTe. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais-Rio de Janeiro - RJ: Instituto Militar de Engenharia - IME, 2012.

ANTONIASSI, J. L. A difração de raio X com o método de Rietveld Aplicada a Bauxitas de Porto de Trombetas, PA. Dissertação de Mestrado em Ciência-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2010.

AUGUIE, D. *et al.* Microtexture of mesophase spheres as studied by high resolution conventional transmission electron microscopy (CTEM). *Carbon*, v. 18, n. 5, p. 337-346, jan. 1980.

AUSTERMAN, S. B.; MYRON, S. M.; WAGNER, J. W. Growth and characterization of graphite single crystals. *Carbon*, v. 5, n. 6, p. 549-557, dez. 1967.

AZERO, E. G. Química Orgânica: Hidrocarbonetos aromáticos. Publicação da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.angelfire.com/un/egazero/aula_4.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2014

BASSO, R. L. DE O. Efeito do Carbono no Processo de Nitrocarburação com Plasma Pulsado da Liga Metálica AISI H13. Tese de Doutorado em Física-Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2007.

BATISTA, A. C. Caracterização Química e Estrutural de Quartzos. Dissertação de Mestrado em Física-Cuiabá - MT: Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT, 2008.

BERGOLI, R. DA S. Nanotubos de Carbono Interagindo com Selênio: Uma Simulação de Primeiros Princípios. Dissertação de Mestrado em Física da Matéria-Santa Maria - RS: Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, 2009.

BERMAN, R.; SIMON, F. E. The graphite-diamond equilibrium. *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemi*, v. 59, p. 333, 1955.

BINDER, C. Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais-Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2009.

BINI, M. F. Preparação e Caracterização de Composto Fe-Al-O pelo Processo Sol-Gel. Dissertação de Mestrado em Química Aplicada-Guarapuava - PR: Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO-PR, 2009.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raio-X em cristais. Publicação da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2000.

BOBROVNITCHII, G. S.; VIANNA, W. DA S. Métodos para medição da temperatura no dispositivo de alta pressão com grande volume usado na síntese de diamantes^{60°} ABM. Anais... In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS. Belo Horizonte - MG: 2005

BORGES, F. S. Elementos de cristalografia. 2. ed. Lisboa - Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

BORGES, L. H. DE F. Sinterização Termobárica E Por Fase Líquida Da Liga De Metal Duro Wc-10%Pco Usando Pós Nanométricos De Wc. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2007.

BOWMAN, J. C. Proceedings of the 1st and 2nd Conference on Carbon. Anais... In: CONFERENCE ON CARBON. New York: Buffalo University, 1956

BRAGG, W. L. The development of X-ray analysis. New York - United States: Dover, 1992.

BROOKS, J. D.; TAYLOR, G. H. The formation of graphitising carbons from the liquid phase. *Carbon*, v. 3, p. 185-193, 1965.

BROOKS, L. Method of production high purity graphite, fev. 1956. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US2734799>>

BRUICE, P. Y. Química orgânica. 4. ed. São Paulo - Brasil: Pearson Education do Brasil, 2006.

BUENO, J. E. Caracterização do Diamante Cvd Depositado Sob Atmosfera Com Adição de Baixa Concentração De N2. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica-Guaratinguetá - SP: Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2007.

BUNDY, F. P. *et al.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, v. 34, n. 2, p. 141-153, jan. 1996.

BUTLYLENKO, A. K.; IGNATIEVA, I. I. The influence of pressure up to 60 kilobars on the fusion diagram the system Mn-Ni-C [in Russian]. *DAN USSR*, A. n. 2, p. 168-171, 1977.

CABRAL, S. C. Influência do uso de revestimentos em diamantes nas propriedades de compósitos diamantados obtidos via metalurgia do pó. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2009.

CALLISTER, W. D. *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive etext*. 5. ed. New York: Wiley, 2000.

CARVALHO, F. M. DE S. Refinamento da Estrutura Cristalina de Quartzo, Coríndon e Criptomelana Utilizando o Método de Rietveld. Dissertação de Mestrado em Mineralogia e Petrologia-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 1996.

CASTRO, A. C. DE. Determinação Quantitativa de Fases em ZrO₂ - MgO - Y₂O₃ Utilizando o Método de Rietveld. Dissertação de Mestrado em Ciências-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2007.

CASTRO, K. M. DE. Reatividade de Intermediários Inseridos em Matriz de Carbonos, Reação com Nucleófilos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química-Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2008.

CHAGAS, V. M. DAS. Influência do Revestimento de Tic Sobre a Resistência a Danos Térmicos em Diamantes. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2012.

CHANG, R. *Físico-química para as ciências químicas e biológicas*. 3. ed. São Paulo - SP: McGraw-Hill, 2010. v. 2

CHOI, J.-Y. *et al.* Effect of carbon crystallinity on the nucleation and growth of diamond under high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*, v. 7, n. 8, p. 1196-1200, ago. 1998a.

CHOI, J.-Y. *et al.* Effect of carbon crystallinity on the nucleation and growth of diamond under high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*, v. 7, n. 8, p. 1196-1200, ago. 1998b.

COD. Crystallography Open Database - COD. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/search.html>>. Acesso em: 1 dez. 2015.

CONSTANTINO, M. G. *Química Orgânica: Curso Básico Universitário*. São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2005. v. 1

COSTA, A. DE F. Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHS): 1-Hidroxipireno Urinário. Dissertação de Mestrado

em Saúde Pública-Rio de Janeiro - RJ: Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, 2001.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of x-ray diffraction. New Jersey - United States: Prentice Hall, 2001.

CUNHA, C. Á. DA. Desenvolvimentos de Revestimentos Nanoestruturados de Cr₃C₂-25(Ni₂₀Cr). Tese de Doutorado em Ciências-São Paulo - SP: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2012.

DANESE, L. C.; CARLOTTO, M. B. DE M. Diamante. Publicação do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2014. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3990>. Acesso em: 22 ago. 2014

DAVIS, J. The diamond wars have begun. *Wired*, v. 31, n. 2, p. 96, 2003.

DAVYDOV, V. A. *et al.* Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. *Carbon*, v. 42, n. 2, p. 261-269, jan. 2004a.

DAVYDOV, V. A. *et al.* Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. *Carbon*, v. 42, n. 2, p. 261-269, jan. 2004b.

DAVYDOV, V. A.; KASHEVAROVA, L. S.; REVIN, O. G. Kinetics of the initial stages of naphthalene pyrolytic conversion at high pressures [in Russian]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, v. 70, n. 6, p. 1012-1015, 1996.

DE FONTON, S.; OBERLIN, A.; INAGAKI, M. Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure. *Journal of Materials Science*, v. 15, n. 4, p. 909-917, abr. 1980a.

DE FONTON, S.; OBERLIN, A.; INAGAKI, M. Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure. *Journal of Materials Science*, v. 15, n. 4, p. 909-917, abr. 1980b.

DIAS, A. R. DE P. Avaliação de Transformações Microestruturais em um Aço Inoxidável Superdúplex UNS S32760 sob Diferentes Condições de Resfriamento e Usos da Técnica do Ruído Barkhausen como Ferramenta de Inspeção. Monografia de Bacharelado em Engenharia de Materiais-Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2011.

DRAGOE, N. Powder 4. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/ndragoe/html/software.html#powder4>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego - United States: Academic Press, 1996.

DUTRA, L. M. Síntese de Pós de BiFeO₃. Monografia de Bacharelado em Engenharia de Materiais-Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2007.

ELSEVIER, B. V. Scopus. Disponível em: <<http://www-scopus-com.ez24.periodicos.capes.gov.br/>>. Acesso em: 29 dez. 2014.

EMMERICH, F. G. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. Carbon, v. 33, n. 12, p. 1709-1715, jan. 1995.

ERDÓCIA, F. A. B. Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld. Dissertação de Mestrado em Física-Belém-PA: Universidade Federal do Pará - UFPA, 2011.

ERGUN, S. Carbon, analysis of coherence, strain, thermal vibration and preferred orientation in carbons by X-ray-diffraction. Acta Crystallographic, n. 14, p. 139-150, 1976.

FAPERJ. Uenf lança tecnologia para síntese de diamantes. Disponível em: <http://www.faperj.br/boletim_interna.phtml?obj_id=1138>.

FEDOSEEV, D. V.; DERIAGIN, B. V. A. Diamond Nucleation [in Russian]. DAN USSR, v. 238, n. 1, p. 91-94, 1978.

FEDOSEEV, D. V.; DERYAGIN, B. V.; VARCHAVSKAJA, I. G. The Crystallization of Diamond. Moscow - Russia: Nauka, 1984.

FERRI, E. A. V. Óxidos Magnetoelétricos De Bi³⁺ E Fe³⁺ Preparados Pelo Método Sol-Gel. Dissertação de Mestrado em Química-Maringá - PR: Universidade Estadual De Maringá - UEM, 2007.

FISCHBACH, D. B. Chemistry & Physics of Carbon: The kinetics and mechanism of graphitization. New York - United States: Marcel Dekker, 1968. v. 7

FITZER, E. *et al.* Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). Pure and Applied Chemistry, v. 67, n. 3, p. 473-506, 1 jan. 1995.

FITZER, E.; MUELLER, K.; SCHAEFER, W. Chemistry & Physics of Carbon: The Chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. New York - United States: Marcel Dekker, 1971. v. 7

FOGAÇA, J. Introdução a Química Orgânica: Ressonância. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/quimica/ressonancia-compostosquimicos.htm>>. Acesso em: 7 jan. 2015.

FRANÇA, L. A. Caracterização Química E Estrutural De Turmalinas. Dissertação de Mestrado em Física-Cuiabá - MT: Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT, 2008.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Royal Society of London, v. 209, p. 196-218, 17 fev. 1951.

FREITAS, J. C. C. DE. Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. Tese de Doutorado em Física-Rio de Janeiro - RJ: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, 2000.

FURLAN JÚNIOR, O. Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Solos na Região da Serra Catarinense • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental. Dissertação de Mestrado em Química-Blumenau - SC: Universidade Regional de Blumenau - URB, 2006.

GILLOT, J. *et al.* Changement de structure lors de la desulfuration de coke de petrole. Carbon, v. 6, n. 3, p. 389-395, jun. 1968.

GOBBO, L. DE A. Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland. Tese de Doutorado em Recursos Mineirais e Hidrogeologia-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2009.

GONZÁLEZ, D. *et al.* Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite. Fuel Processing Technology, v. 79, n. 3, p. 245-250, dez. 2002.

GUARNIERI, A. A. Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos $K_2MoxW(1-x)O_4$. Tese de Doutorado em Ciências-Belo Horizonte - MG: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2005.

GUIMARÃES, L. M. Estudo Do Processo Síntese Do Nitreto Cúbico De Boro - Cbn Utilizando Mg Como Catalisador. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2013.

HANNICKEL, A. Estudo De Nanopartículas De Magnetita Obtidas Pelos Métodos De Coprecipitação, Biossíntese E Moagem. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais-Rio de Janeiro - RJ: Instituto Militar de Engenharia - IME, 2011.

HARRIS, P. J. F.; TSANG, S. C. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. Philosophical Magazine A, v. 76, n. 3, p. 667-677, set. 1997.

HASSEL, O. Ueber die Kristallstruktur des Graphits. Zeitschrift fuer Physik, n. 25, p. 317-337, 1924.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. Journal of Applied Crystallography, v. 20, n. 6, p. 467-474, 1 dez. 1987.

HILL, R. J.; MADSEN, I. C. Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis. Powder Diffraction, v. 2, n. 03, p. 146-162, set. 1987.

HOSOYA, K.; SEKIYA, R.; NISHIKIORI, S. A Hofmann pyridine complex: poly[tetra- μ -cyano-dipyridinemanganese(II)nickel(II)]. *Acta Crystallographica Section E*, n. 62, p. 1627-1629, 2006.

HOUSKA, C. R.; WARREN, B. E. X-Ray Study of the Graphitization of Carbon Black. *Journal of Applied Physics*, v. 25, n. 12, p. 1503, 1954.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. Brasil produz primeiros 10 mil quilates de diamantes sintéticos. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160040518#.VHNOOYvF-So>>.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP: Soluções Tecnológicas. Disponível em: <http://www.ipt.br/metallurgia_e_siderurgia#div73>. Acesso em: 5 jan. 2015.

IWASHITA, N.; INAGAKI, M. Relations between structural parameters obtained by X-Ray powder diffraction of various carbon materials. *Carbon*, v. 31, n. 7, p. 1107-1113, jan. 1993.

JENKINS, R. *Modern powder diffraction: Instrumentation*. Washington - United States: Mineralogical Society of America, 1989. v. 20

JIN, W. *et al.* Fabrication of La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} mesoporous membranes on porous supports from polymeric precursors. *Journal of Membrane Science*, v. 170, n. 1, p. 9-17, 15 maio 2000.

J.MENDO CONSULTORIA. Relatório Técnico 50: Perfil do Diamante (Gema e Diamante Industrial). Publicação de Ministério de Minas e Energia (MME), 2009a. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_br_asileira/P28_RT50_Perfil_do_Diamante_xGema_e_Diamante_Industrialx.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2014

J.MENDO CONSULTORIA. Relatório Técnico 73: Perfil de Abrasivos. Publicação de Ministério de Minas e Energia (MME), 2009b. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_transformacao_mineral_no_brasil/P47_RT73_Perfil_de_Abrasivos.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2014

J.MENDO CONSULTORIA. Relatório Técnico 50: Perfil do Diamante (Gema e Diamante Industrial). Publicação de Ministério de Minas e Energia (MME), 2009c. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_br_asileira/P28_RT50_Perfil_do_Diamante_xGema_e_Diamante_Industrialx.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2014

KENNEDY, C. S.; KENNEDY, G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research*, v. 81, n. 14, p. 2467-2470, 10 maio 1976.

KINAST, É. J. Refinamento Estrutural com o Método de Rietveld: Implementação e Ensaio com o Programa Fullprof*. Dissertação de Mestrado em Física-Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2000.

KINDLEIN JÚNIOR, W. Estudo da síntese e caracterização de pó de diamante obtido por altas pressões. Tese de Doutorado em Engenharia-Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul -UFRGS, 1999.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2. ed. New York - United States: John Wiley and Sons, 1974.

KÖNIG, H. P. U.; SIMÕES, A. R. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. Rem: Revista Escola de Minas, v. 55, n. 2, 2002.

KRÄTSCHMER, W. *et al.* Solid C60: a new form of carbon. Nature, v. 347, n. 6291, p. 354-358, 27 set. 1990.

KREVELEN, D. W. VAN. Coal: typology, physics, chemistry, constitution. 3. ed. New York - United States: Elsevier, 1993.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. General Structure Analysis System (GSAS). Publicação de Los Alamos National Laboratory (ANL), 1994. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>. Acesso em: 23 ago. 2014

LEITE, W. C. Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo. Dissertação de Mestrado em Ciência-Ponta Grossa - PR: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, 2012.

LIMA, D. B. DE. Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais. Tese de Doutorado em Ciências-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2012.

LÓPEZ, G. D. V. P. Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO₂ y Fe/SiO₂. Tese de Doutorado em Física-Córdoba - Argentina: Universidad Nacional de Córdoba - UNC, 2008.

LÓPEZ VILLANUEVA, A. E. Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões. Dissertação de Mestrado em Física-Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2003.

LUZ, A. B. DA; LINS, F. F. (EDS.). Rochas & minerais industriais: usos e especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2008.

MAESTRO, L. F. Aperfeiçoamentos na Obtenção de Nanotubos de Carbono com Paredes Simples (NTCPS) e possíveis Aplicações na Estocagem de Energia. Dissertação de Mestrado em Física-Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2005.

MAIFREDE, E. B. Estudo das fases de pedras de rins de oxalato de cálcio monohidratado e determinação de uma nova forma polimórfica. Dissertação de

Mestrado em Ciências Físicas-Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2011.

MALLAKIN, A.; GEORGE DIXON, D.; GREENBERG, B. M. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, v. 40, n. 12, p. 1435-1441, jun. 2000.

MANTELL, C. L. Carbon and graphite handbook. New York - United States: Wiley, 1968.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Sciences of carbon materials. Alicante - Spain: Universidad de Alicante, 2000.

MAZERA, É. Benzeno e compostos aromáticos. Disponível em: <http://www.eebfmazzola.pro.br/wiki/index.php/Ensino_M%C3%A9dio/Qu%C3%ADmica/v3/cap1/benzeno_e_compostos_aromaticos>. Acesso em: 7 jan. 2015.

MCCUSKER, L. B. *et al.* Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1 fev. 1999.

MCENANEY, B. Carbon materials for advanced technologies. Amsterdam; New York: Pergamon, 1999.

MEDEIROS, A. M. DE L. Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Fortaleza - CE: Universidade Federal do Ceará - UFC, 2007.

MEDEIROS, L. I. DE. Obtenção de Nanocompósitos, Nanodiamante Sobre Fibra de Carbono e Nanotubo de Carbono Sobre Fibra de Carbono. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores-São José dos Campos - SP: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2009.

MEDEIROS, G. D. S. Influência da Impregnação da Mistura Reativa com Doluentes sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes via Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Ni-Mn-C. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2005.

MICHELENA, I. Modificação de Superfície em Nanotubos de Carbono para a Utilização em Nanocompósitos Poliméricos. Monografia de Graduação em Engenharia de Materiais-Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2008.

MITCHEL, J. S.; THOMAS, C. R. Crystalline parameter correlations for various polymer carbons. *Carbon*, v. 9, p. 253, 1971.

MOORE, A. W.; UBBELOHDE, A. R.; YOUNG, D. A. An induction furnace for operations up to 3400 C using well oriented graphite. *British Journal of Applied Physics*, v. 13, n. 8, p. 393-398, ago. 1962.

MOREIRA, J. S. Preparação e Caracterização de Materiais Carbonosos Contendo Compostos de Silício Obtidos a Partir da Casca de Arroz. Dissertação de Mestrado em Física-Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2002.

MOTA, E. V. Análise Quantitativa E Refinamento De Estruturas Cristalinas Pelo Método De Rietveld Para Minerais Presentes Em Solo Argiloso E Suas Frações. Dissertação de Mestrado em Ciências Naturais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2008.

MOURA, F. N. Síntese e Caracterização de Recobrimentos de Monetita e Hidroxiapatita Parcialmente Substituída com Zinco. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais-Rio de Janeiro - RJ: Instituto Militar de Engenharia - IME, 2012.

NETO, S. M. Caracterização Cristaloquímica da Incorporação de Íons Cobre (II) e Goethita (α -FeOOH) Sintética. Tese de Doutorado em Ciências-Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2001.

NIXON, D. E.; PARRY, G. S.; UBBELOHDE, A. R. Order-disorder transformations in graphite nitrates. Proceedings of the Royal Society of London, A: Mathematical and Physical Sciences. n. 291, p. 324-339, 1966.

NOSSOL, E. Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono. Dissertação de Mestrado em Química-Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2009.

NUNES, E. N. Estudo do processo de recristalização do grafite e sua relação com o processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2003.

OBERLIN, A.; BONNAMY, S.; ROUXHET, P. G. Chemistry and physics of carbon. a series of advances. New York - United States: Dekker, 1999. v. 26

OBERLIN, A.; OBERLIN, M. Graphitizability of carbonaceous materials as studied by TEM and X-ray diffraction. Journal of Microscopy, v. 132, n. 3, p. 353-363, dez. 1983.

OBERLIN, A.; ROUCHY, J. P. Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de fer. Carbon, v. 9, p. 39-46, 1971.

OCARIS, E. R. Y. Caracterização por Difratoescopia Ramando Endocarpo de Babaçu Tratado Termicamente. Tese de Doutorado em Física-Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2014.

OLIVEIRA, I. R. DE *et al.* Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. Cerâmica, v. 46, n. 300, p. 186-195, dez. 2000.

OLIVEIRA, L. M. DE. Adsorção de Cromo VI em Carvão Ativado Granular. Monografia de Bacharelado em Química Industrial-Anápolis-GO: Universidade Estadual de Goiás - UEG, 2011.

OLIVEIRA, S. S. DA S. Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2010.

ONODERA, A.; HIGASHI, K.; IRIE, Y. Synthesis of Diamond from Amorphous Carbon under Static High Pressure. *Science and Technology of New Diamond*, p. 235-238, 1990a.

ONODERA, A.; HIGASHI, K.; IRIE, Y. Synthesis of Diamond from Amorphous Carbon under Static High Pressure. *Science and Technology of New Diamond*, p. 235-238, 1990b.

ONODERA, A.; SUITO, K. Synthesis of diamond from carbonaceous materials. Hyderabad - India: University Press, 2000.

OSIPOV, O.; BOBROVNITCHII, G.; FILGUEIRA, M. Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado sólido do diamante. *Cerâmica*, v. 49, n. 311, set. 2003.

OTHMER, D. F.; MCKETTA, J. J. *Encyclopedia of chemical technology*. 2. ed. New York - United States: John Wiley & Sons, 1964.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicação do Método de Rietveld. Publicação do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo, 2009. Disponível em: <http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Acesso em: 29 dez. 2014

PARKER, W. E.; MAREK, R. W.; WOODRUFF, E. M. Use of additives for graphite densification and improved neutron radiation stability. *Carbon*, v. 2, n. 4, p. 395-406, abr. 1965.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico: Carbono. [s.l.] *Química Nova na Escola*, 1997. v. 5

PEREIRA, F. M. M. Estudo das Propriedades Dielétricas e Magnéticas da Hexaferrita Tipo M (Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉) Para uso em Dispositivos Eletrônicos. Tese de Doutorado em Química Orgânica e Inorgânica-Fortaleza - CE: Universidade Federal do Ceará - UFC, 2009.

PEREIRA JÚNIOR, N.; GOMES, E. DE B.; SORIANO, A. U. Biodegradação de Hidrocarbonetos. Rio de Janeiro - RJ: Escola de Química UFRJ; FAPERJ; CNPQ; Petrobras, 2009. v. 3

PERUCH, M. D. G. B. Mecanismo da Redução de So₂ Utilizando Carvão Vegetal Ativado e Grafite. Tese de Doutorado em Química-Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2002.

PIERSON, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications*. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications, 1993.

PINTO, M. F.; SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica vermelha para revestimento poroso. *Cerâmica*, v. 51, n. 319, set. 2005.

POLIAKOV, V. P.; SIQUEIRA, C. J. DE M.; POTEMKIN, A. Fundamentos Científicos e Tecnológicos de Produção de Materiais Superduros I COBEF. Anais... In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO. Curitiba - PR: 2001 Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/cobef/2001/tcob091.pdf>>. Acesso em: 29 dez. 2014

POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 20, p. 277-308, 1989.

PRIKHNA, A. I.; MASLENKO, I. S.; MIASNIKOV, E. P. Distribution of pressure in the high pressure chamber to an anvil type concavity (in Russian). *Sinteticheskie almazy*, v. 6, p. 5-11, 1975.

PROQUEST, L. ProQuest: Engineered Materials Abstracts. Disponível em: <<http://search.proquest.ez24.periodicos.capes.gov.br/engineeringmaterialsabstracts/>>. Acesso em: 29 dez. 2014.

QUEIROZ, J. R. C. DE *et al.* Métodos de caracterização de materiais para pesquisa em odontologia. *Revista da Faculdade de Odontologia - Universidade de Passo Fundo*, v. 17, n. 1, p. 106-112, 2012.

RAMALHO, A. M. Elaboração de Metodologia e Tecnologia de Seleção de Materiais e Fabricação das Cápsulas Deformáveis Processos de Síntese/Sinterização dos Materiais Superduros. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2003.

RANGEL, J. J. DE A. Análise Através de Simulação Computacional do Perfil de Temperatura Durante a Síntese do Diamante Policristalino do Tipo Carbonado. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 1998.

RIBEIRO, G. DA S. Crescimento de Cristais de Coríndon e Esmeralda Pela Método de Evaporação por Fluxo. Dissertação de Mestrado em Geociência-Cuiabá - MT: Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT, 2010.

RIETVELD, H. M. Research Report RCN-104. Reactor Centrum Nederland, 1969a.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. Reactor Centrum Nederland, Petten (N-H.), The Netherlands, p. 65-71, 1969b.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, 24 maio 2002.

RODRIGUES, M. F. Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro Wc-10%pCo. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2006.

RODRIGUES, Q. DE F. S. F. Estudo do processo de síntese de diamantes utilizando o sistema Ni-Mn-C com adição de ferro. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2011.

ROMERO SALES, C. M.; SKURY, A. L. D.; SALES, D. DA S. Analysis in the synthesis of diamonds from aromatic hydrocarbons XIII SBPMAT. Anais... In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS. João Pessoa-PB: 2014

RUSSELL, J. B. Química geral. São Paulo - Brasil: Pearson - Makron Books, 2004. v. 1

SÁ, L. A. Obtenção dos diamantes no sistema NI-MN-C com adição de ZN como diluente em condições de altas pressões e altas temperaturas. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2009.

SALVADOR, V. L. R. Separação de Efeitos de Sobreposição de Difractogramas Obtidos por Wdxf Usando o Método de Rietveld. Tese de Doutorado em Ciências-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2005.

SALVI, S. T. B. Salvi, S. T. B. Polimorfismo em medicamentos genéricos e similares. Universidade Estadual Paulista, UNESP. Dissertação de Mestrado. 2011. 121p. Polimorfismo em medicamentos genéricos e similares. Dissertação de Mestrado em Química-Araraquara - SP: Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2011.

SAMOYLOVITCH, M. I.; SANJERLINSKII, N. G. The particularities of the direct transition from graphite to diamond and diamond crystallization from supersaturated solution of carbon: Synthesis of minerals [in Russian]. Moscow - Russia: Nedra, 1987. v. 1

SANTOS, C. M. F. DOS. Quantificação De Fases Argilominerais Em Matérias-Primas Cerâmicas Pelo Método De Rietveld. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais-Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2013a.

SANTOS, G. C. T. DOS. Extração e quantificação de bifenilas policloradas (PBC'S) e hidrocarbonatos policíclicos aromáticos (HPA'S) em solos. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia-Mogi das Cruzes - SP: Universidade de Mogi das Cruzes - UMC, 2008.

SANTOS, N. A. DO V. Pirólise Rápida de Coprodutos do Processo Produtivo do Biodiesel: Efeito das Condições de Pirólise e Caracterização dos Produtos. Dissertação de Mestrado em Agroquímica-Lavras - MG: Universidade Federal de Lavras - UFLA, 2013b.

SBPC/LABJOR BRASIL. Brasil tem tecnologia para produzir diamante sintético. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/200405/noticias/3/diamante.htm>>.

SCHNITZLER, M. C. Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono Utilizando Precursores Organometálicos. Tese de Doutorado em Química-Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2007.

SHARMA, N. *et al.* Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO₃ as high capacity anode material for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, v. 4, n. 12, p. 947-952, dez. 2002.

SHIMADZU CORPORATION. New Products & Topics: SSX 550. *Corporate Magazine*, v. 26, n. 2, 2015.

SHIMADZU DO BRASIL. XRD-7000: Difratoômetro de Raios X. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/xrd-7000.shtml>>. Acesso em: 1 mar. 2015.

SHULSHENKO, A. A.; VARGA, L.; HIDASI, B. Diamond and graphite crystallization from metallic melt under high static pressure and high temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 11, n. 5, p. 275-283, jan. 1992.

SIDERIS JUNIOR, A. J. Obtenção E Caracterização De Compósitos Diamantados Para Aplicação Em Serras De Corte De Gnaisses. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2013.

SILVA, A. L. S. DA. Aromáticos Condensados. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/quimica-organica/aromaticos-condensados/>>. Acesso em: 7 jan. 2015.

SILVA, L. C. DA. Recuperação dos Isoladores de Vidro das Linhas de Transmissão Condenados por Corrosão e Avaliação da Aplicação de Nanotecnologia na Redução de Acúmulo de Poluentes. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica-Recife - PE: Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2008.

SILVA, A. E. DE O. E. Transposição Didática: A Química dos Óleos Lubrificantes. Projeto de Investigação em Ensino de Química-Brasília - DF: Universidade de Brasília - UB, 2011.

SILVA, S. S. Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco Via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2010.

SKURY, A. L. D. Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração do Procedimento Experimental para sua Produção a Partir de Grafites Nacionais no Sistema Ni-Mn-C. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2001.

SKURY, A. L. D. *et al.* Efeito da adição de zinco sobre o rendimento do processo de síntese de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 12, n. 2, p. 284-289, 2007.

SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S. Avaliação do crescimento dos cristais de diamante sintético a partir de complexos carbônicos. In: 55^o CONGRESSO ANUAL DA ABM. Rio de Janeiro - RJ: 2000a

SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S. Study of the relationship between the morphological composition and the strength to compression of the grains of the synthetic diamond. In: INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON DIAMOND. Vancouver - CA: 2000b

SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S.; MONTEIRO, S. N. Influence of the graphitization process in the synthesis of diamonds from a C - Ni -Mn system. *Journal of Superhard Materials*, v. 5, p. 3-8, 2001.

SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S.; MONTEIRO, S. N. The role of the "graphitization degree" on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*, v. 12, n. 10-11, p. 1999-2002, out. 2003.

SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S.; MONTEIRO, S. N. Experimental design methodology applied to study a diamond purification process. *Diamond and Related Materials*, v. 13, n. 9, p. 1638-1644, set. 2004.

SOARES, A. G. Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina. Tese de Doutorado em Física-Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2001.

SOMIPAL. Somipal S/A Indústria Paulista de Minérios. Disponível em: <<http://www.somipal.com.br/metais.html>>. Acesso em: 5 jan. 2015.

SOUSA, S. J. G. Desenvolvimento De Massas Cerâmicas Processadas Por Via Seca Com Matérias-Primas Do Norte Fluminense Visando Aplicação Em Revestimento Poroso. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2008.

SOUZA, R. B. DE. Suscetibilidade de Pastas de Cimento ao Ataque por Sulfatos - Método de Ensaio Acelerado. Dissertação de Mestrado em Engenharia-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2006.

STEINBECK, J. *et al.* A model for pulsed laser melting of graphite. *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 11, p. 4374-4382, 1985.

THOMPSON, P.; WOOD, I. G. X-ray Rietveld refinement using Debye-Scherrer geometry. *Journal of Applied Crystallography*, v. 16, n. 5, p. 458-472, 1 out. 1983.

TOLEDO, R. Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos. Tese de Doutorado em Ciência e

Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2003.

TURKEVICH, V. Z.; KULIK, O. G. High pressure influence on the phase diagram construction of 3-d transition metals with carbon systems. *High Pressure Research*, v. 14, n. 1-3, p. 175-180, out. 1995.

VALENTIM, L. T. Procedimento Operacional Para Produção Do Piche Eletrolítico, Utilizado No Setor Siderúrgico. Dissertação de Mestrado em Materiais-Volta Redonda - RJ: Centro Universitário de Volta Redonda, 2013.

VARMA, A. Thermogravimetric investigations in prediction of coking behaviour and coke properties derived from inertinite rich coals. *Fuel*, v. 81, n. 10, p. 1321-1334, jul. 2002.

VASSEM, G. L. S. Pirólise do Pireno Sob Pressão Com Nitrogênio Em Temperaturas Moderadas. Dissertação de Mestrado em Ciências Físicas-Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2008.

VIANNA, W. DA S. Estudo da influência dos parâmetros diretos e indiretos sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes usando sistema de automação desenvolvido. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2006.

VIANNA, W. DA S.; BOBROVNITCHII, G. S. Optimization of the process of industrial diamond synthesis^{6°} WCSMO. *Anais... In: WORLD CONGRESSES OF STRUCTURAL AND MULTIDISCIPLINARY OPTIMIZATION*. Rio de Janeiro - RJ: 2005Disponível em: <<http://www.engopt.org/wcsmo6/papers/5791.pdf>>. Acesso em: 3 jan. 2015

VIEIRA, A. DE L. Deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de catodo oco. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Niterói - RJ: Universidade Federal Fluminense - UFF, 2009.

VILAS, T. G. DE V. Identificação de Componentes de Frações de Petróleo Através de Massas Moleculares para Formação de Modelos Moleculares. Dissertação de Mestrado em Engenharia-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2012.

WALKER, P. L. Carbon: An old but new material revisited. *Carbon*, v. 28, n. 2-3, p. 261-279, jan. 1990.

WANG, X. *et al.* Graphitization of glassy carbon prepared under high temperatures and high pressures. *Carbon*, v. 41, n. 1, p. 188-191, jan. 2003.

WARBURTON, A. P. Catalytic Graphitisation. Newcastle - United kingdom: University of Newcastle upon Tyne, 1973.

WENDLAKE, R. J. Technology of diamond growth: the properties of diamonds. London - England: Academic Press, 1979.

WENTORF, R. H. The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 69, n. 9, p. 3063-3069, set. 1965.

WHANG, P. W.; DACHILLE, F.; WALKER JR, P. L. Pressure effects on the structure of carbons produced from anthracene. *High Temperatures - High Pressure*, v. 6, p. 137-147, 1974a.

WHANG, P. W.; DACHILLE, F.; WALKER JR, P. L. Pressure effects on the initial carbonization reactions of anthracene. *High Temperatures - High Pressure*, v. 6, p. 127-136, 1974b.

XUE, W.; WARSHAWSKY, D. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 206, n. 1, p. 73-93, ago. 2005.

YAKOVLEV, E. N. *et al.* Diamond synthesis from carbonhydrates [in Russian]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 9, n. 6, p. 1517-1518, 1984.

YAKOVLEV, E. N.; VORONOV, O. A.; RAKHMANINA, A. V. Diamond synthesis from hydrocarbons [in Russian]. *Sverkhverd Mater*, v. 59, n. 4, p. 8-11, 1984.

YAMADA, S.; SATO, H. Some Physical Properties of Glassy Carbon. *Nature*, v. 193, n. 4812, p. 261-262, 20 jan. 1962.

YOO, C. S.; NELLIS, W. J. Phase Transformations in Carbon Fullerenes at High Shock Pressures. *Science*, v. 254, n. 5037, p. 1489-1491, 6 dez. 1991.

YOUNG, R. A. *The Rietveld method*. [Chester, England]; Oxford; New York: International Union of Crystallography ; Oxford University Press, 1993.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. *Publicação do Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology*, 1998. Disponível em: <<http://alife.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/dbws/downloads/young/guide99.pdf>>. Acesso em: 29 dez. 2014

ZHAOYIN, H.; YUFEI, C.; LIZUE, C. Relation between recrystallized graphite and diamond growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 135, n. 1-2, p. 370-372, jan. 1994a.

ZHAOYIN, H.; YUFEI, C.; LIZUE, C. Relation between recrystallized graphite and diamond growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 135, n. 1-2, p. 370-372, jan. 1994b.