



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BÁRBARA MARIA CAMPOS SALES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO COMO SENSOR DE GÁS

FORTALEZA

2019

BÁRBARA MARIA CAMPOS SALES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO COMO SENSOR DE GÁS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de Concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S155s Sales, Bárbara Maria Campos.
Síntese e caracterização de materiais à base de carbono para aplicação como sensor de gás / Bárbara Maria Campos Sales. – 2019.
142 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Carbono. 2. Óxido de ferro. 3. Sensor. 4. Metanol. I. Título.

CDD 540

BÁRBARA MARIA CAMPOS SALES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO COMO SENSOR DE GÁS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de Concentração: Química.

Aprovada em: 30/01/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Lillian Maria Uchoa Dutra Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

A Deus.

A meus pais, Lázaro e Ângela.

A minha irmã, Manuela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a quem amo com todo o meu entendimento, pela vida, força e capacidade para concluir este trabalho, pois sem Ele nada disso seria possível.

Aos meus pais, Lázaro Moreira Sales e Ângela Maria Campos Sales, e a minha irmã, Manuela Maria Campos Sales, por todo amor, por estarem sempre ao meu lado, cuidando, torcendo e me apoiando em todas as minhas decisões.

Ao professor Antoninho Valentini, pela orientação, paciência, aprendizado e oportunidade para desenvolver este trabalho.

A todos os amigos integrantes e ex-integrantes do Laboratório Langmuir – Laboratório de Adsorção e Catálise, Moacir, Sarah, Helenilson, Gerlande, Carla, Erandir e Lucas, pela força, companheirismo, amizade e momentos de descontração. Esses momentos foram de grande importância para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Ricardo pela ajuda com as análises de infravermelho.

A Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade para desenvolver esta tese.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro com a bolsa de estudos concedida.

Agradeço a todos que ajudaram, direta ou indiretamente, na minha formação pessoal e profissional. Obrigada a todos!

“Que todos os nossos esforços estejam sempre focados no desafio à impossibilidade. Todas as grandes conquistas humanas vieram daquilo que parecia impossível.” (Charles Chaplin).

RESUMO

O desenvolvimento de pesquisas envolvendo a síntese de materiais tem possibilitado a preparação de amostras com aplicabilidade em áreas como adsorção, catálise e sensores. Dentre estas, é crescente o estudo em sensores devido ao vasto campo de aplicação. Materiais contendo carbono do tipo sp^2 como grafeno, grafite e nanotubos de carbono, por exemplo, tem grande potencial de uso nesse campo, devido a propriedades como condutividade, estabilidade química e baixo custo. Tais materiais que possuam carbono em sua estrutura podem ser obtidos a partir da decomposição de compostos orgânicos ou como subprodutos de testes catalíticos, em que há deposição de substâncias orgânicas na superfície do catalisador utilizado na reação, a base de carbono. A sensibilidade desses materiais, para o uso em sensores, pode ainda ser melhorada através da funcionalização ou da adição de um outro elemento (metal ou óxido metálico) em sua composição. Portanto, preparou-se materiais contendo metais/óxidos metálicos imersos em uma matriz carbonácea para serem utilizados como sensores, sendo o carbono proveniente da decomposição do biopolímero quitosana, e das reações de desidrogenação do etilbenzeno e reforma a seco do metano. Deste modo, na primeira etapa do trabalho, foram sintetizadas amostras contendo diferentes proporções entre quitosana/ferro, assim como uma amostra contendo apenas quitosana (Q). Na segunda parte da tese, os materiais sintetizados na etapa anterior foram submetidos à reação de desidrogenação do etilbenzeno e na terceira etapa, sintetizou-se um catalisador contendo níquel e testado na reação de reforma a seco do metano. Após os procedimentos de síntese, caracterizou-se os materiais por Análise elementar - CHN, TGA/DTA, TPO, FTIR, DRX, Espectroscopia Mössbauer, TPR, Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , Espectroscopia Raman e MEV. Os testes como sensor de gás, para metanol, com as amostras resultantes dos diversos processos de síntese, foram realizados em diferentes temperaturas e concentrações de metanol, verificando-se a variação da corrente em função do tempo. Os testes indicaram um bom desempenho do material, com melhor resultado observado na amostra oriunda da reação de reforma a seco do metano, sugerindo a utilização da amostra como sensor para metanol. Realizou-se ainda, com a amostra de maior proporção Qts/Fe, um teste de adsorção com o corante azul de metileno em solução aquosa e foi verificado que o material pode ser aplicável também na adsorção de corantes, sendo sua remoção da solução facilitada por meio do magnetismo da amostra.

Palavras-chave: Carbono. Óxido de ferro. Sensor. Metanol.

ABSTRACT

The development research with a synthesis material has possible to the preparation of samples with applicability in areas as adsorption, catalysis and sensors. Among them, it is important to develop tools for the broad field of application. Materials containing sp^2 carbon such as graphene, graphite and carbon nanotubes, for example, have great potential for use in this field due to properties such as conductivity, chemical stability and low cost. Such materials that have carbon in their structure can be obtained from the decomposition of organic compounds or as by-products of catalytic tests, in which there is deposition of organic substances on the surface of the catalyst used in the reaction, the carbon base. The sensitivity of these materials for use in sensors can further be improved by functionalization or addition of another element (metal or metal oxide) in their composition. Therefore, materials containing metals/metal oxides immersed in a carbonaceous matrix were prepared for use as sensors, carbon being derived from the decomposition of the chitosan biopolymer, and the dehydrogenation reactions of ethylbenzene and dry reforming of the methane. Thus, in the first stage of the work, samples containing different chitosan/iron ratios were synthesized, as well as a sample containing only chitosan (Chts). In the second part of the thesis, the materials synthesized in the previous step were subjected to the dehydrogenation reaction of ethylbenzene and in the third step, a nickel containing catalyst was synthesized and tested in the dry reforming reaction of methane. After the synthesis procedures, the materials were characterized by Elemental analysis – CHN, TGA/DTA, TPO, FTIR, XRD, Mössbauer spectroscopy, TPR, N_2 adsorption/desorption isotherms, Raman spectroscopy and SEM. The gas sensing tests for methanol with the samples resulting from the various synthesis processes were carried out at different temperatures and methanol concentrations, and the current variation was verified as a function of time. The tests indicated a good performance of the material, with a better result observed in the sample from the dry reforming reaction of methane, suggesting the use of the sample as a sensor for methanol. The adsorption test with the methylene blue dye in aqueous solution was also carried out with the higher proportion Chts/Fe sample and it was verified that the material could also be applied in the adsorption of dyes, its removal of the solution facilitated by sample magnetism.

Keywords: Carbon. Iron oxide. Sensor. Methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alótropos do Carbono.....	21
Figura 2 - Estrutura cristalina do grafite.....	23
Figura 3 - Estruturas de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT), dupla (DWNT) e múltipla (MWNT) formados a partir da folha de grafeno.....	24
Figura 4 - Proposta de disposição dos grupos funcionais na estrutura de materiais que contem carbono grafítico.....	26
Figura 5 - Esquema de um sensor gasoso: 1- suporte; 2- eletrodo; 3- material utilizado como sensor; 4- molécula a ser adsorvida.....	28
Figura 6 - Número de publicações com o termo core-shell no período de 2000 – 2018...	30
Figura 7 - Estrutura da quitosana.....	31
Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita, α -Fe ₂ O ₃	33
Figura 9 - Estrutura cristalina da maghemita, γ -Fe ₂ O ₃	34
Figura 10 - Estrutura cristalina da magnetita, Fe ₃ O ₄	34
Figura 11 - Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	36
Figura 12 - Preparação dos materiais contendo ferro e carbono.....	37
Figura 13 - Imagem das esferas após o processo de síntese.....	37
Figura 14 - Fluxograma das etapas de tratamento realizadas com as amostras.....	38
Figura 15 - Preparação do sensor com papel.....	39
Figura 16 - Preparação sensor interdigital.....	40
Figura 17 - Esquema utilizado no teste de adsorção do corante azul de metileno (AzM)...	44
Figura 18 - Esquema da linha utilizada nos testes de sensores.....	45
Figura 19 - (a) Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e (b) Termodiferencial (DTA) das amostras após tratamento a 1000°C, N ₂ /2h.....	47
Figura 20 - Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e Termodiferencial (DTA) das amostras após tratamento ácido (HNO ₃)	48
Figura 21 - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h.....	50
Figura 22 - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) das amostras após tratamento com HNO ₃	52
Figura 23 - FTIR das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h.....	53
Figura 24 - FTIR das amostras após tratamento com HNO ₃	55

Figura 25 - Difração de raios X das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h...	57
Figura 26 - Difração de Raios X da amostra Q após tratamento a 1000°C, N ₂ /2h.....	58
Figura 27 - Difração de Raios X das amostras após tratamento com HNO ₃	59
Figura 28 - Espectro Mössbauer da amostra 5QFe após tratamento com HNO ₃	60
Figura 29 - Redução a Temperatura Programada das amostras após tratamento com HNO ₃	62
Figura 30 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição de poros (b) para as amostras após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h.....	64
Figura 31 - Espectroscopia Raman das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h.....	66
Figura 32 - Espectroscopia Raman das amostras após tratamento com HNO ₃	68
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Q, após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h.....	70
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Q, após tratamento com HNO ₃	71
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Q, após oxidação no forno...	72
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura do sensor no papel de filtro da amostra 5QFe.....	73
Figura 37 - Variação da corrente com a exposição ao metanol e sua recuperação após remoção do metanol do sistema gasoso, para o material 5QFe depois da funcionalização com HNO ₃	74
Figura 38 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol em diferentes condições para o material 5QFe após a funcionalização com HNO ₃	75
Figura 39 - Variação da corrente com a exposição ao metanol e sua recuperação após remoção do metanol do sistema gasoso, para o material 1QFe depois da funcionalização com HNO ₃	76
Figura 40 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol em diferentes condições para o material 1QFe após a funcionalização com HNO ₃	78
Figura 41 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol para o material sem adição de Fe depois da funcionalização com HNO ₃	79

Figura 42 - Taxa de adsorção de azul de metileno para a amostra 5QFe, após tratamento a 1000°C, N ₂ /2h. A inserção mostra o efeito magnético e a alteração da intensidade de absorção do espectro devido ao processo de adsorção.....	80
Figura 43 - Taxa de adsorção de azul de metileno para a amostra 5QFe, após tratamento com HNO ₃ . A inserção mostra a alteração da intensidade de absorção do espectro devido ao processo de adsorção.....	81
Figura 44 - Esquema da linha reacional utilizada na reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	85
Figura 45 - Desempenho catalítico, (a) Conversão de etilbenzeno e (b) Seletividade, em função do tempo, para as amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe após tratamento térmico a 1000°C/N ₂ , 2h. Treação=650°C.....	87
Figura 46 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e termodiferencial (DTA) das amostras após reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	88
Figura 47 - Difração de raios X das amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	90
Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	91
Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 2QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	92
Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	93
Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno e funcionalização com HNO ₃	94
Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura do sensor no papel de filtro da amostra 1QFe após ser utilizada na reação de desidrogenação do etilbenzeno e funcionalizada com HNO ₃	95
Figura 53 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol para a amostra 1QFe utilizada na reação de desidrogenação do etilbenzeno e funcionalizada com HNO ₃	96
Figura 54 - Estrutura cristalina do óxido de níquel, NiO.....	100
Figura 55 - Reações envolvidas na síntese do catalisador através do método Pechini.....	101
Figura 56 - Esquema do processo de síntese do catalisador pelo método Pechini.....	102
Figura 57 - Esquema da linha reacional utilizada na reação de reforma a seco do metano.	103

Figura 58 - Difração de Raios X (DRX) da amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.....	105
Figura 59 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição do diâmetro de poros (b) para a amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.....	106
Figura 60 - Redução a temperatura programada da amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.....	107
Figura 61 - Reforma a seco do metano realizada na temperatura de 750°C e razão CH ₄ /CO ₂ igual a 3,0 para o catalisador NiSi.....	108
Figura 62 - Espectroscopia Raman da amostra NiSi após o teste catalítico na temperatura de 750°C e razão CH ₄ /CO ₂ igual a 3,0.....	109
Figura 63 - Análise termogravimétrica do carbono depositado na amostra NiSi após extração com HF obtido do teste catalítico na temperatura de 750°C e razão o CH ₄ /CO ₂ igual a 3,0.....	111
Figura 64 - Microscopia eletrônica de varredura do carbono depositado na amostra NiSi após tratamento com HNO ₃	112
Figura 65 - FTIR do carbono depositado na amostra NiSi após tratamento com HF e HNO ₃	113
Figura 66 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol para os nanotubos de carbono antes da funcionalização com HNO ₃	114
Figura 67 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol em diferentes condições para os nanotubos de carbono após a funcionalização com HNO ₃	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar das amostras antes e depois da funcionalização com HNO ₃	46
Tabela 2 - Parâmetros hiperfinos.....	61
Tabela 3 - Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção/dessorção de N ₂	64
Tabela 4 - Relação I _D /I _G das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N ₂ /2h.....	67
Tabela 5 - Relação I _D /I _G das amostras após tratamento com HNO ₃	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Carbono	21
3.1.1	<i>Grafite</i>	22
3.1.2	<i>Nanotubos de carbono</i>	23
3.1.3	<i>Funcionalização</i>	25
3.2	Sensores	27
4	MATERIAIS SINTETIZADOS COM QUITOSANA	30
4.1	Referencial Teórico	30
4.1.1	<i>Materiais com estruturas do tipo núcleo-revestimento</i>	30
4.1.2	<i>Óxidos de ferro</i>	32
4.1.3	<i>Adsorção de corantes</i>	35
4.2	Metodologia	36
4.2.1	<i>Síntese dos materiais</i>	36
4.2.2	<i>Preparação do sensor</i>	38
4.2.2.1	<i>Papel</i>	38
4.2.2.2	<i>Interdigital</i>	40
4.2.3	<i>Caracterização das amostras</i>	40
4.2.3.1	<i>Análise elementar - CHN</i>	40
4.2.3.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA)</i>	41
4.2.3.3	<i>Oxidação a temperatura programada (TPO)</i>	41
4.2.3.4	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	41
4.2.3.5	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	42

4.2.3.6	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	42
4.2.3.7	<i>Redução a temperatura programada (TPR)</i>	42
4.2.3.8	<i>Isoterma de adsorção/dessorção de N₂</i>	43
4.2.3.9	<i>Espectroscopia Raman</i>	43
4.2.3.10	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	43
4.2.4	<i>Teste de adsorção</i>	43
4.2.5	<i>Teste sensor</i>	44
4.3	Resultados e Discussão	45
4.3.1	<i>Análise elementar - CHN</i>	46
4.3.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e termodiferencial (DTA)</i>	46
4.3.3	<i>Oxidação a temperatura programada (TPO)</i>	49
4.3.4	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	53
4.3.5	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	56
4.3.6	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	60
4.3.7	<i>Redução a temperatura programada (TPR)</i>	61
4.3.8	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N₂</i>	63
4.3.9	<i>Espectroscopia Raman</i>	65
4.3.10	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	69
4.3.11	<i>Teste de resposta do sensor</i>	73
4.3.12	<i>Teste de adsorção</i>	80
5	MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO	83
5.1	Referencial Teórico	83
5.1.1	<i>Desidrogenação do etilbenzeno</i>	83
5.2	Metodologia	84
5.2.1	<i>Síntese dos materiais</i>	84
5.2.2	<i>Preparação do sensor</i>	86

5.2.3	<i>Caracterizações</i>	86
5.2.4	<i>Teste sensor</i>	86
5.3	Resultados e Discussão	86
5.3.1	<i>Desidrogenação do etilbenzeno</i>	86
5.3.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e termodiferencial (DTA)</i>	88
5.3.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	89
5.3.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	91
5.3.5	<i>Teste de resposta do sensor</i>	96
6	MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DA REFORMA A SECO DO METANO	98
6.1	Referencial Teórico	98
6.1.1	<i>Reforma a seco do metano</i>	98
6.1.2	<i>Óxido de níquel</i>	99
6.2	Metodologia	100
6.2.1	<i>Síntese do catalisador</i>	100
6.2.2	<i>Síntese dos nanotubos de carbono a partir da reação de reforma a seco do metano</i>	102
6.2.3	<i>Preparação do sensor</i>	104
6.2.4	<i>Caracterizações</i>	104
6.2.5	<i>Teste sensor</i>	104
6.3	Resultados e Discussão	104
6.3.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	105
6.3.2	<i>Isoterma de adsorção/dessorção de N₂</i>	106
6.3.3	<i>Redução a temperatura programada (TPR)</i>	107
6.3.4	<i>Reforma a seco do metano</i>	108
6.3.5	<i>Espectroscopia Raman</i>	109
6.3.6	<i>Análise termogravimétrica (TGA/DTG)</i>	110
6.3.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	111

6.3.8	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	112
6.3.9	<i>Teste de resposta do sensor</i>	114
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
	REFERÊNCIAS	120

1 INTRODUÇÃO

Estudos relacionados à síntese de materiais tem propiciado rotas de preparação de amostras com propriedades químicas e morfológicas de interesse para as mais diversas aplicações tecnológicas, podendo ser citadas: trocador iônico, sensores para gases, adsorção seletiva e catalisadores (BRAGA *et al.*, 2009; FAN *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2015; YUAN *et al.*, 2015; NASSAR *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016).

A síntese de materiais com diâmetro de poros na faixa de micro e/ou mesoporos e com propriedades quimicamente distintas, incentiva esses estudos (CHEN *et al.*, 2011; GUTIERREZ-MUÑIZ *et al.*, 2013). Este interesse deve-se ao fato de que através do controle das propriedades morfológicas e estruturais do material final, é possível melhorar seu desempenho nas diversas áreas nas quais possam ser empregados, e ao mesmo tempo torná-lo economicamente viável (GE *et al.*, 2015; MAHAJAN *et al.*, 2015).

Metodologias alternativas para síntese de materiais que possam apresentar bons resultados com uma rota sintética simples e de baixo custo é objeto de estudo (VALENTINI *et al.*, 2000; BRAGA *et al.*, 2009). Uma dessas rotas é a que envolve precursores orgânicos. O uso desses reagentes orgânicos na síntese da amostra pode contribuir significativamente para a obtenção de um material com elevada área superficial e porosidade. Nesse processo de síntese, o composto orgânico homogeneamente distribuído na matriz, ao sofrer a degradação devido ao tratamento térmico imposto, promove a abertura de poros, através dos quais os produtos de decomposição térmica são liberados. Posteriormente, estes poros podem atuar como fatores determinantes na seletividade catalítica da amostra (SOUSA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2015).

Por outro lado, o controle das condições experimentais impostas no tratamento térmico, viabiliza a síntese de materiais a base de carbono ou que possuam carbono em sua composição final (SEVILLA; FUERTES, 2009; WU, T. *et al.*, 2016), com possibilidade de utilização em diversas áreas como adsorção, catálise e sensores (WANG, C. *et al.*, 2015; BAPTISTA *et al.*, 2015; MATOS *et al.*, 2017). Portanto, a decomposição térmica dos precursores orgânicos sob atmosfera inerte e elevada temperatura, possibilita a obtenção de materiais com estruturas diversas e com diferentes propriedades (YANG *et al.*, 2005; FEDOSEEVA *et al.*, 2012).

Deste modo, esta metodologia possibilita a síntese de uma matriz a base de carbono contendo metais de transição embebidos em uma estrutura de carbono. Sendo possível explorar ou conferir propriedades magnéticas a uma matriz a base de carbono, o que pode ser interessante

para certas aplicações (YE *et al.*, 2015; ZHANG, J. *et al.*, 2015; WANG, YAOGUANG; HU; *et al.*, 2017). Adicionalmente, a presença de metais de transição na matriz a base de carbono pode modificar suas propriedades condutoras ou mesmo sua afinidade ou intensidade de interação com moléculas sonda. Tais efeitos ou mudanças nas propriedades possibilitam que estes materiais sejam aplicados como sensores (GUO *et al.*, 2014; MOON *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

Além desse método de síntese na produção de materiais carbonáceos, estudos mostram que reações catalíticas como a desidrogenação do etilbenzeno e a reforma do metano, podem ser empregadas na produção desses materiais (BRAGA; SALES; *et al.*, 2011; BRAGA *et al.*, 2014), pois nesses processos ocorre deposição de carbono na superfície do catalisador, ocasionando a desativação do material, porém dependendo das condições reacionais, a formação desse carbono pode ser direcionada para produção de nanotubos de carbono, podendo ser aplicável como sensor (RIVAS *et al.*, 2017; EVANS *et al.*, 2018).

Devido a sua elevada condutividade elétrica, estabilidade química e térmica, materiais que possuem carbono com hibridização do tipo sp^2 como grafeno e nanotubos de carbono, tem se destacado (YAVARI; KORATKAR, 2012; PERREAULT *et al.*, 2015; AKBARI *et al.*, 2016; NOREMBERG *et al.*, 2017). No entanto, devido a sua baixa reatividade química, para melhorar seu desempenho como sensor, materiais à base de carbono, são modificados através da adição de um segundo elemento e/ou da funcionalização da sua estrutura (HUANG *et al.*, 2011; GADIPELLI; GUO, 2015).

Dentre os materiais já estudados nessa área, tem sido bastante explorado o emprego de nanotubos de carbono (TASALTIN; BASARIR, 2014; EISING *et al.*, 2017; LI; LEE, 2017), óxido de grafeno (KUMAR *et al.*, 2017; TOLOMAN *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2017) e pontos de carbono (CAMPOS *et al.*, 2016; TRAVLOU *et al.*, 2016). Sendo que os mesmos são funcionalizados e contendo ou não aditivos como $CoFe_2O_4$, MoS , SnO_2 , FeS , Fe_2O_3 e NiO (LUO *et al.*, 2013; AFKHAMI *et al.*, 2014; NIU *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017; WANG, ZIYING; ZHAO; *et al.*, 2017; HUA *et al.*, 2017).

Portanto, com o objetivo de sintetizar amostras à base de carbono possuindo propriedades magnéticas que possibilitem sua aplicação como adsorvente ou sensor, foi preparado uma mistura híbrida contendo o biopolímero quitosana adicionado de íons ferro. Metodologia descrita anteriormente e que se destaca pela praticidade na síntese do material (BRAGA; PINHEIRO; *et al.*, 2011). Os materiais assim obtidos foram submetidos a testes como adsorvente em meio aquoso e como sensor para metanol, após serem suportados em matriz de celulose. As amostras foram utilizadas ainda na reação de desidrogenação do

etilbenzeno visando a produção de nanotubos de carbono a serem testados também como sensores para metanol. Além disso, também foi testado como sensor para metanol, nanotubos de carbono obtidos via reação de reforma a seco do metano. Porém, esse teste não foi realizado utilizando o papel como suporte, mas com um circuito interdigital.

A utilização da celulose como suporte para materiais com aplicação em sensores apresentam, em pesquisas realizadas recentemente, resultados interessantes (AHMED *et al.*, 2016; NOREMBERG *et al.*, 2017), além do baixo custo envolvido. Deve também ser levado em consideração o uso interdigital em sensor, devido a praticidade na preparação do procedimento (TASALTIN; BASARIR, 2014). Deste modo, utilizou-se celulose e eletrodos interdigitalizados como suporte, em que a celulose foi obtida a partir da fibra de algodão e após os processos realizados de interação da amostra com a fibra de celulose, obteve-se um filme do composto com a fibra, e o modo interdigital foi produzido depositando o material sobre uma placa com circuito de cobre. Portanto, procurou-se investigar a sensibilidade para metanol dos materiais obtidos via síntese com a quitosana e do substrato das reações catalíticas de desidrogenação do etilbenzeno e reforma a seco do metano.

2 OBJETIVOS

Nesta seção estão apresentados os objetivos do trabalho.

2.1 Objetivo geral

Utilizar diferentes rotas de síntese de sólidos a base de carbono e, empregar estes na preparação de sensores.

2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar materiais que possuem carbono e óxido de ferro em sua composição, empregando o biopolímero quitosana como precursor do carbono;
2. Produzir nanotubos de carbono sob uso da reação de desidrogenação do etilbenzeno utilizando as amostras de carbono e ferro;
3. Gerar nanotubos de carbono aplicando a reação de reforma a seco do metano fazendo uso da amostra de óxido de níquel dispersa em óxido de silício;
4. Caracterizar os diversos materiais sintetizados, oriundos da quitosana, método Pechini e testes catalíticos;
5. Fabricar sensores, com os materiais contendo carbono e metais/óxidos metálicos sintetizados, utilizando como suporte do dispositivo a celulose e eletrodos interdigitalizados;
6. Avaliar a resposta dos dispositivos na detecção de metanol em fase vapor.

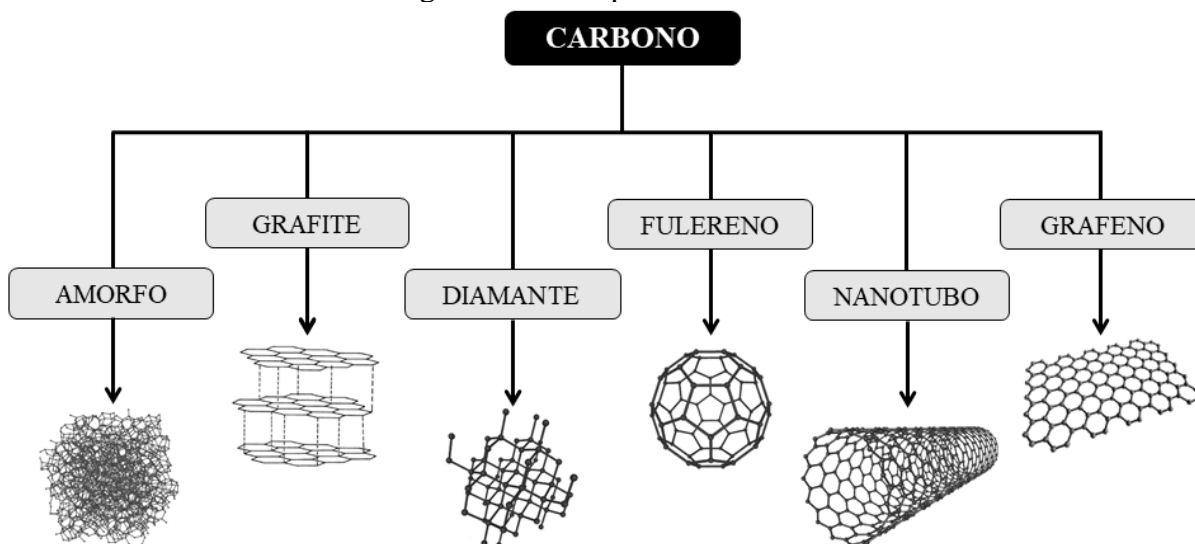
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico da tese é dedicado a informações relevantes para melhor compreensão do trabalho.

3.1 Carbono

O elemento químico carbono pode apresentar diversas formas alotrópicas a depender do modo que seus átomos estão ligados, criando materiais com propriedades distintas entre si, como por exemplo, o carbono amorfo, o grafite, o diamante, o fulereno, o nanotubo e o grafeno, conforme indicado no diagrama da Figura 1. Esta diversidade ocorre porque no átomo de carbono, com a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, os orbitais de valência $2s$ e $2p$ podem misturar-se de modo a formar três orbitais híbridos: sp^1 , sp^2 e sp^3 .

Figura 1 - Alótropos do Carbono.



Fonte: próprio autor.

O carbono amorfo é formado por átomos de carbono com hibridização dos tipos sp^2 e sp^3 , porém este alótropo não possui uma estrutura cristalina. O grafite, por sua vez, é um exemplo clássico de sólido com estrutura lamelar, onde cada átomo de carbono com hibridização sp^2 está ligado a outros três átomos, formando folhas bidimensionais com a aparência de uma colmeia. Essas folhas, que apresentam organização cristalina, cada uma delas recebe o nome de folha de *grafeno*, e o empilhamento das mesmas, via atrações de van der Waals (através dos elétrons nos orbitais p puros de cada átomo de carbono), confere a estrutura

tridimensional do grafite. Diferentemente, o diamante é um sólido covalente formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 , ligados a quatro outros átomos de carbono, em uma geometria tetraédrica, dando origem a uma estrutura tridimensional fazendo com que o diamante seja extremamente rígido e estável. (PIERSON, 1993; ZARBIN, ALDO J. C.; OLIVEIRA, 2013; YANG *et al.*, 2015).

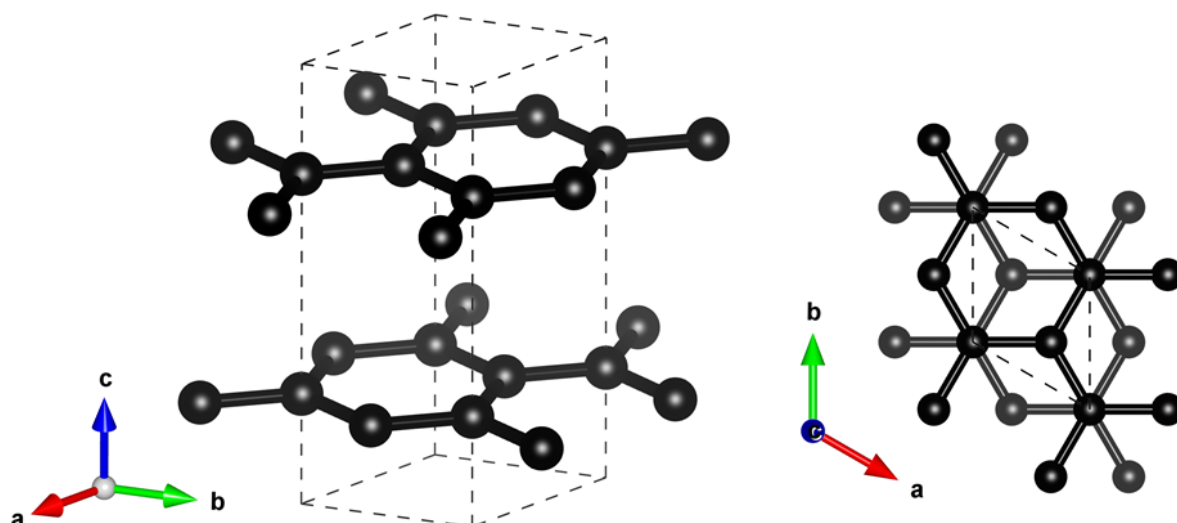
Até meados da década de 1980, conhecia-se apenas o grafite e o diamante como formas alotrópicas do carbono, porém em 1985 Kroto e colaboradores descobriram um novo alótropo, os fulerenos (KROTO *et al.*, 1985). Estes por sua vez, possuem estruturas fechadas, convexas, compostas por faces pentagonais e hexagonais, formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 . A forma mais convencional possui 60 átomos de carbono (C_{60}) apresentando uma estrutura semelhante a uma bola de futebol.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos desencadeou uma busca por outras estruturas fechadas de carbono, de modo que em 1991, Sumio Iijima tentava reproduzir essas estruturas por descarga de arco, porém ele apresentou um novo tipo de estrutura, também formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , a qual ele chamou de nanotubos de carbono, devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas (IJIMA, 1991).

3.1.1 Grafite

Formado a partir do empilhamento das folhas de grafeno, o grafite constitui uma das formas alotrópicas mais conhecidas do carbono. A estrutura cristalina do grafite, ilustrada na Figura 2, apresenta sistema cristalino hexagonal com grupo espacial $P63/mmc$ e parâmetros de rede $a = b = 2,5114 \text{ \AA}$, $c = 6,7200 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Devido a estrutura em camadas e às interações existentes entre elas, as camadas deslizam umas sobre as outras, atribuindo a este material a propriedade de lubrificante.

Figura 2 - Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: próprio autor.

O grafite também é um bom condutor elétrico e térmico nas direções do plano (devido à banda π deslocalizada e as ligações σ , respectivamente) e um condutor elétrico e térmico pobre na direção de empilhamento (devido às forças de van der Waals existentes entre as camadas). Dentre as estruturas cristalinas do grafite, a mais comum é forma hexagonal e suas camadas encontram-se empilhadas na forma ABAB, de acordo com a Figura 4.

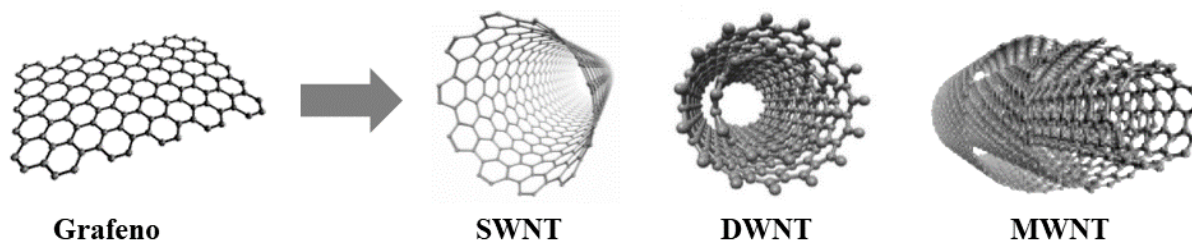
A produção de materiais com estrutura gráfitica pode ser originada de precursores orgânicos, utilizando tratamento térmico próximo a 3000°C (DRESSELHAUS *et al.*, 1988; PIERSON, 1993). No entanto, o processo de cristalinidade pode ser acelerado ao adicionar um metal em sua composição ou através de processos catalíticos, geralmente na presença de catalisadores metálicos como Ni, Fe ou Co, podendo ocorrer a produção de estruturas nanométricas (DRESSELHAUS *et al.*, 1988; BRAGA *et al.*, 2014; SERP; MACHADO, 2015; WU, F. *et al.*, 2016).

3.1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono, idealmente formados a partir do enrolamento da folha de grafeno, podem ser classificados quanto ao número de camadas, podendo possuir apenas uma camada, sendo denominados nanotubos de parede simples (SWNTs, *Single-Wall Nanotubes*), duas camadas, chamados nanotubos de parede dupla (DWNTs, *Double-Wall Nanotubes*), ou mais de duas camadas, recebendo o nome nanotubos de parede múltipla (MWNTs, *Multi-Wall Nanotubes*), conforme indicado na Figura 3. O primeiro destes materiais sintetizado por Iijima

foi o nanotubos de múltiplas camadas (IIJIMA, 1991), que recebeu este nome por apresentar-se na forma de um cilindro em escala nanométrica.

Figura 3 - Estruturas de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT), dupla (DWNT) e múltipla (MWNT) formados a partir da folha de grafeno.



Fonte: próprio autor.

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono têm sido alvo de pesquisas devido apresentarem interessantes propriedades mecânicas, óticas e eletrônicas com aplicação em diversas áreas, como eletrônica, catálise, adsorção e sensores (WANG, JIA *et al.*, 2017; DUTTA *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2018; LI, J. *et al.*, 2018). O modo como a folha de grafeno se enrola e o diâmetro interno das estruturas, podem influenciar nas propriedades dos nanotubos de carbono, gerando materiais com características metálicas ou semicondutoras (BEKYAROVA *et al.*, 2014).

Na literatura existem diversas técnicas para realizar a síntese de nanotubos de carbono, devendo-se destacar a descarga por arco, a vaporização assistida por laser e a deposição química catalítica a vapor (KOKAI *et al.*, 2012; SU; ZHANG, 2015; SHAH; TALI, 2016). Todavia, a deposição química catalítica a vapor apresenta-se como a técnica mais promissora para a produção em larga escala, visto que o custo de produção dos nanotubos de carbono é menor, quando comparado aos demais métodos (YAN *et al.*, 2015).

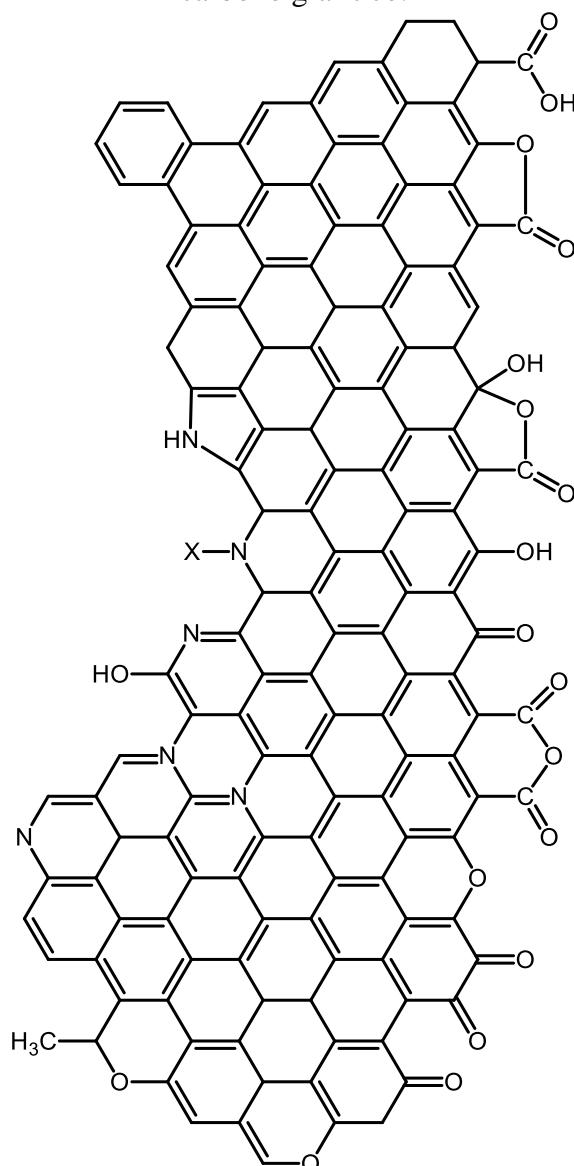
A síntese de nanotubos de carbono através do método de deposição química catalítica a vapor se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono geralmente em temperaturas abaixo de 1000°C. O mecanismo de crescimento dos nanotubos consiste na dissociação de moléculas a base de carbono, podendo citar-se o metano, etileno ou benzeno, e que são catalisadas por um metal de transição, geralmente Ni, Fe ou Co, suportados em SiO₂, Al₂O₃ ou MgO, por exemplo (JOURDAIN; BICHARA, 2013; YAHYAZADEH; KHOSHANDAM, 2017; HOU *et al.*, 2017; AZAM *et al.*, 2018).

3.1.3 *Funcionalização*

Materiais à base de carbono são geralmente considerados como materiais estáveis devido à sua baixa reatividade com substâncias, como gases ou ácidos durante o processamento químico. No entanto, eles apresentam uma certa reatividade química podendo ser submetidos a diversas reações orgânicas e modificações nas suas superfícies. Essas modificações na superfície do material, é conhecida como funcionalização.

O principal papel da funcionalização é modificar as propriedades físico-químicas do carbono aumentando sua utilidade em aplicações específicas (FIGUEIREDO, 2013), pois com esta ação há inserção de elementos externos (grupos funcionais) na superfície do material, mudando quimicamente sua superfície. A Figura 4 indica os diferentes grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície do carbono.

Figura 4 – Proposta de disposição dos grupos funcionais na estrutura de materiais que contêm carbono grafitico.



Fonte: adaptado de (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010).

Grupos oxigenados são introduzidos na estrutura de materiais que apresentam carbono grafitico por tratamento com agentes oxidantes, seja em fase líquida (utilizando ácido nítrico, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio, por exemplo) ou na fase gás (com oxigênio ou ozônio) (ZHANG, Y. *et al.*, 2013; SCHÖNHERR *et al.*, 2017; WOODHEAD *et al.*, 2017; LAVAGNA *et al.*, 2018; SWAMINATHAN-GOPALAN *et al.*, 2018; SAFO *et al.*, 2018).

O tratamento com ácido nítrico é o meio utilizado com maior frequência para oxidação da superfície carbonácea, gerando grupos com oxigênio, como grupos carboxílicos, carbonílicos ou fenóis (FIGUEIREDO, 2013; TERNERO-HIDALGO *et al.*, 2016). O uso do

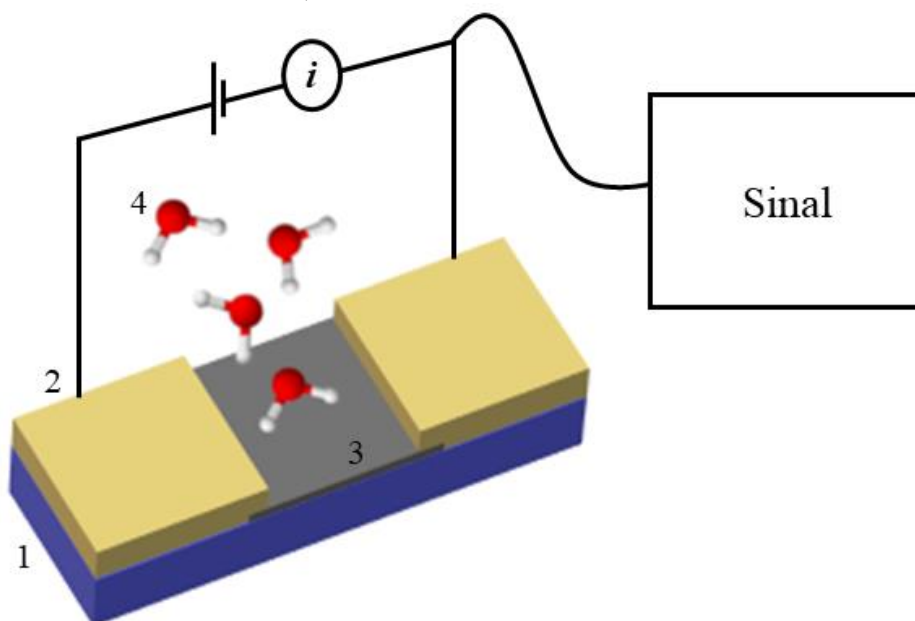
ácido nítrico pode proporcionar ainda a inserção de grupos contendo nitrogênio (SERP; FIGUEIREDO, 2009; TERNERO-HIDALGO *et al.*, 2016). A extensão da oxidação depende da concentração do ácido, da temperatura, do tempo de duração empregado no tratamento, além da quantidade de carbono existente (FIGUEIREDO, 2013).

3.2 Sensores

A primeira referência de que se sabe sobre sensores, data de 1592, período em que na Europa estava ocorrendo diversos avanços tecnológicos, na descoberta de substâncias e criação de aparelhagens, sendo Galileu Galilei o criador do primeiro sensor. Esse dispositivo tem como princípio detectar e responder a um estímulo físico ou químico, transformando essa detecção em sinal elétrico. Desde a sua criação, pesquisas são realizadas desenvolvendo sensores para aplicação nos mais diversos setores, como industrial, automotivo, medicinal e agrícola (MILLS *et al.*, 2017; HAMOUCHE *et al.*, 2018).

No âmbito industrial, devido as diversas atividades desenvolvidas nesse setor, faz-se necessário o uso de sensores visando monitorar a presença de gases que podem causar impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. Conseqüentemente, em virtude da emissão de gases tóxicos, é crescente o estudo realizado na área de sensores, buscando produzir dispositivos que apresentem baixo custo, alta sensibilidade e reversibilidade no processo de detecção (YAVARI; KORATKAR, 2012; CAMPOS *et al.*, 2016; MOON *et al.*, 2016; EISING *et al.*, 2017). A seguir, na Figura 5, está esquematizado, de modo simplificado, o sistema de um sensor gasoso. Na imagem, ilustra-se a adsorção de moléculas de água ao material sensorial.

Figura 5 - Esquema de um sensor gasoso: 1- suporte; 2- eletrodo; 3- material utilizado como sensor; 4- molécula a ser adsorvida.



Fonte: próprio autor.

Diversos materiais já foram testados como sensores de gás, podendo destacar-se materiais que apresentam carbono do tipo sp^2 em sua composição, como grafeno e nanotubos de carbono, pois, além de condutividade, possuem estabilidade química e baixo custo (SERP; FIGUEIREDO, 2009; MITTAL; KUMAR, 2014; AKBARI *et al.*, 2016; CAO *et al.*, 2017; CADORE *et al.*, 2018). Porém, em consequência da baixa reatividade química desses materiais carbonáceos, torna-se interessante realizar uma alteração em sua organização, de forma a melhorar sua performance como sensor (ZAPOROTSKOVA *et al.*, 2016; HANG *et al.*, 2018). Tal mudança pode ocorrer através da adição de um elemento à composição do material ou executando o processo de funcionalização da sua estrutura (MOON *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2018; HANG *et al.*, 2018).

De acordo com a literatura (ZHANG *et al.*, 2017; GOLDONI *et al.*, 2018), materiais que portam em sua estrutura, metais e/ou óxidos metálicos, dispersos em uma matriz carbonácea, tais como grafeno, óxido de grafeno ou nanotubos de carbono, exprimem bom funcionamento sensorial, podendo ser mencionados os elementos químicos ferro e níquel, na forma de óxido ou metal (LUO *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2014, 2017; TOLOMAN *et al.*, 2017; HUA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018).

A fabricação de sensores comportando estruturas de carbono em sua composição, podem ser empregados, conforme a literatura, para realizar a detecção de NO_x , SO_x , NH_3 , CO_x , H_2S , entre outros, incluindo compostos orgânicos voláteis (TASALTIN; BASARIR, 2014;

MITTAL; KUMAR, 2014; MOON *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2018; CADORE *et al.*, 2018). Entre esses compostos orgânicos pode citar-se o metanol (CH_3OH) (NOREMBERG *et al.*, 2017), que possui vasta aplicação, como combustível para automóveis, indústria química e farmacêutica, laboratórios científicos, dentre outras (BORA *et al.*, 2017; PHASUKSOM *et al.*, 2018).

Porém, o metanol é um composto tóxico e altamente inflamável, em que essa toxicidade pode afetar o sistema nervoso central humano, causando dor de cabeça, enjoo, náusea, sonolência, perda de visão e até a morte, conforme o nível de exposição da pessoa ao vapor de metanol (BORA *et al.*, 2017; ZENG *et al.*, 2018) que apresenta o valor limite de 200 ppm (MIRZAEI *et al.*, 2016) como a concentração máxima, sem ocorrência de efeitos nocivos. Portanto, o monitoramento do vazamento de metanol é importante, uma vez que este componente possui vários malefícios para o ser humano.

Os dispositivos a serem utilizados na atividade sensitiva gasosa, podem ser fabricados depositando o material em diferentes suportes, tais como vidro, interdigital ou papel (BALAKRISHNAN *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2018; ZANG *et al.*, 2018). Destacando-se o uso do papel, em virtude do baixo custo envolvido, e o interdigital pela praticidade na preparação do dispositivo (HAN *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2018). O sensor preparado com o papel, além do baixo custo, apresenta maior sensibilidade quando comparado com o sensor que utiliza o vidro como substrato (HAN *et al.*, 2012).

4 MATERIAIS SINTETIZADOS COM QUITOSANA

Esta seção é dedicada aos materiais preparados contendo carbono e ferro, sintetizados utilizando a quitosana como fonte de carbono, em diferentes proporções molares entre a quitosana e o ferro, com posterior aplicação como sensor para metanol e como adsorvente na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

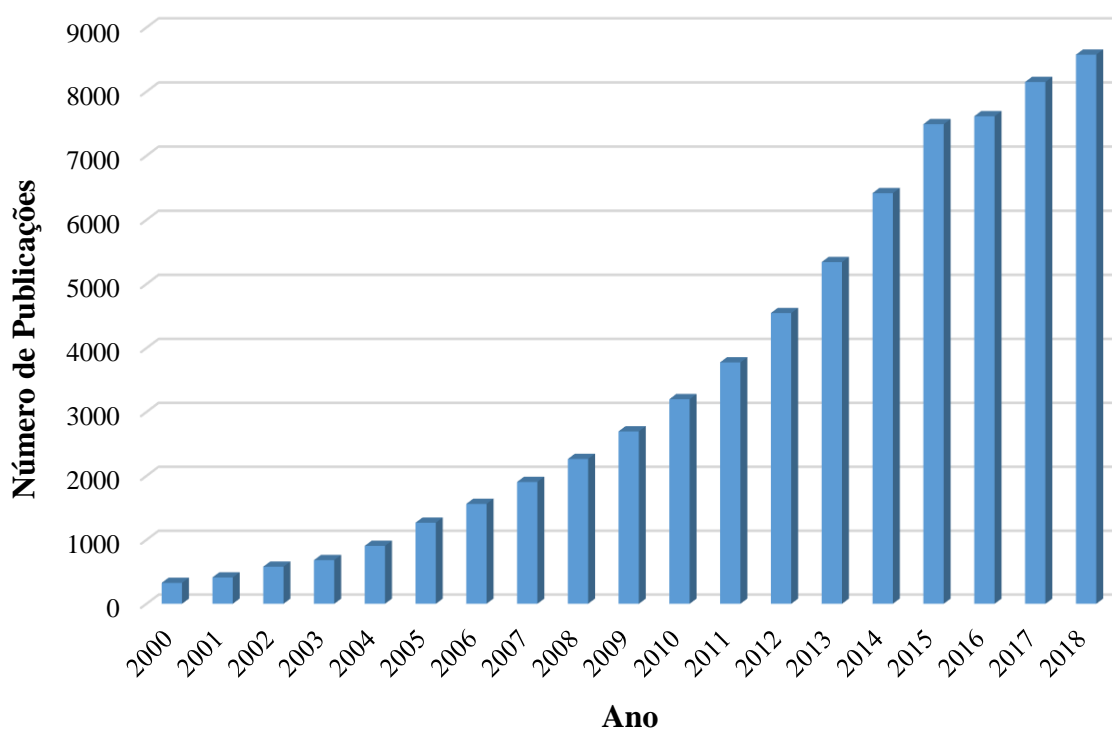
4.1 Referencial Teórico

A seguir serão relatados aspectos teóricos interessantes para esta etapa do trabalho.

4.1.1 *Materiais com estruturas do tipo núcleo-revestimento*

Nos últimos anos, estudos sobre os materiais conhecidos como *core-shell* (núcleo-revestimento), tem aumentado em grande escala. De acordo com a pesquisa realizada na base de dados do site *Web of Science*, Figura 6 inserida, é possível constatar o crescente número de publicações com a palavra-chave *core-shell*.

Figura 6 - Número de publicações com o termo *core-shell* no período de 2000 – 2018.



Fonte: Web of Science.

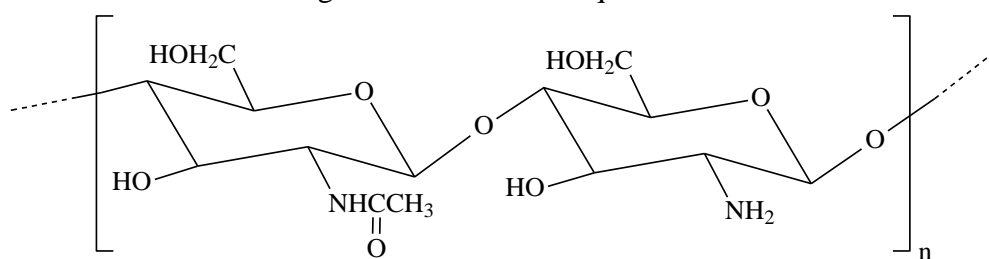
Essa nova classe de materiais consiste em nanopartículas de núcleo encapsuladas por estruturas porosas. O núcleo inclui um material facilmente oxidável, por exemplo o ferro (YE *et al.*, 2015) e a camada externa de menor reatividade como carbono (LI *et al.*, 2015; MAHAJAN *et al.*, 2015; WANG, C. *et al.*, 2015), sílica (ZHANG, Q. *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016; LI, Y. *et al.*, 2018) ou polímeros (TAO, 2014; MATYJASZEWSKI *et al.*, 2015). Os materiais de revestimento poroso asseguram a acessibilidade das moléculas de reagentes para a superfície do metal ativo e pode aumentar o tempo de vida dos catalisadores. Dentre estes, o carbono apresenta-se como um excelente candidato a recobrir o material do núcleo, devido a sua estabilidade química mesmo sob condições adversas (ZHANG, H. *et al.*, 2013).

Em decorrência de sua estabilidade, partículas recobertas com materiais carbonáceos apresentam uma vasta aplicabilidade, como por exemplo o uso em dispositivos ópticos e eletrônicos, liberação controlada de fármacos, adsorção, catálise, fotocatálise, sensores, sistema de armazenamento e conversão de energia, eletrodos de célula à combustível e em biomedicina (LOHSE; MURPHY, 2012; OUYANG *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2013; WENELSKA *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2016; MAJUMDAR *et al.*, 2016).

Geralmente, materiais carbonáceos, que apresentam estrutura do tipo núcleo-revestimento, são sintetizados por deposição química a vapor (CVD, *Chemistry Vapor Deposition*), ablação a laser, processo de troca iônica ou através da carbonização de compostos contendo carbono, em elevadas temperaturas sob atmosfera gasosa inerte (FEDOSEEVA *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2013; ZHANG, H. *et al.*, 2013; WENELSKA *et al.*, 2013).

Dentre os materiais que podem ser utilizados como fonte de carbono, pode citar-se os materiais poliméricos, como por exemplo o policloreto de vinila (PVC) (SERP; FIGUEIREDO, 2009), o álcool polivinílico (PVA) (INAGAKI, 2012) e a quitosana (SHEN *et al.*, 2013), cuja estrutura encontra-se ilustrada na Figura 7. Entre estes compostos destaca-se o uso da quitosana por ser um polímero natural, biodegradável e de baixo custo.

Figura 7 - Estrutura da quitosana.



Fonte: próprio autor.

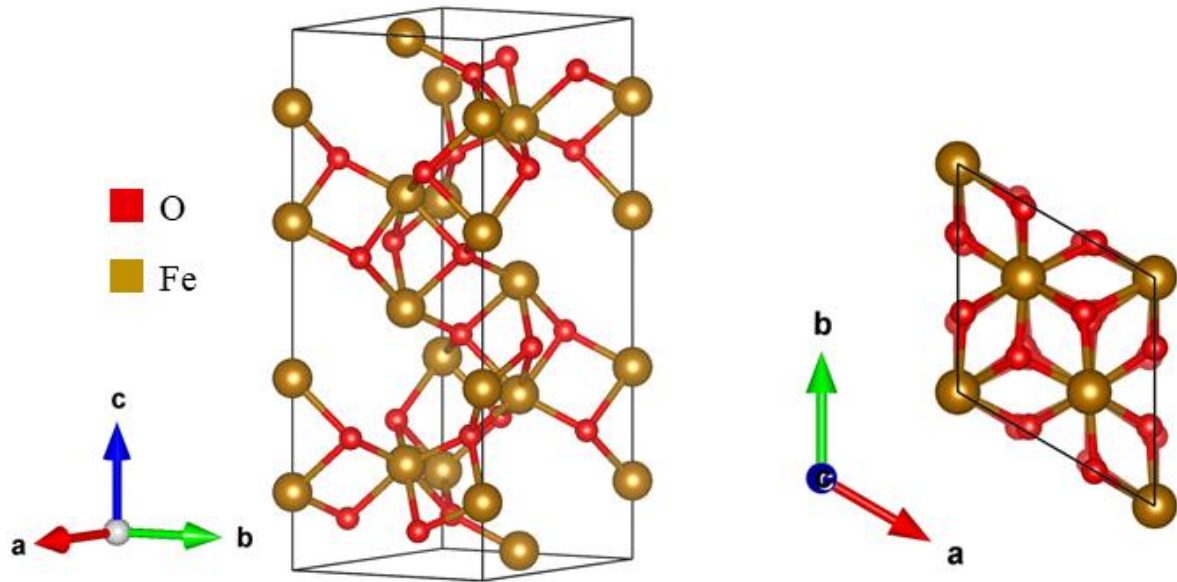
Estudos indicam que a quitosana apresenta vasta aplicação podendo citar-se, seu uso como biomaterial na área médica e como adsorvente na remoção de corantes (AHSAN *et al.*, 2018; LEÓN *et al.*, 2018). Além disso, pesquisas apontam que esse biopolímero também pode ser utilizado como fonte de carbono na síntese de materiais carbonáceos, através da pirólise da quitosana em atmosfera inerte (SHEN *et al.*, 2013; MATEI GHIMBEU; LUCHNIKOV, 2018). Portanto, pesquisas tem sido realizadas envolvendo óxidos metálicos encapsulados com carbono (EL-GENDY *et al.*, 2009; GUTIERREZ-MUÑIZ *et al.*, 2013; YE *et al.*, 2015), através de procedimentos diferentes para obter melhores e novas aplicações do produto sintetizado.

4.1.2 Óxidos de ferro

As principais fases do óxido de ferro conhecidas na natureza são a wustita (FeO), hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), goethita (α -FeOOH), akaganeita (β - FeOOH). Sendo que os óxidos mais abordados em catálise são a hematita, maghemita e magnetita (SILVA *et al.*, 2015). Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica, porém, também estando presente a coordenação tetraédrica.

A hematita (α -Fe₂O₃), que possui a mesma estrutura do corundum (Al₂O₃), consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe³⁺ e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros, conforme ilustrado na Figura 8. Tal estrutura apresenta sistema cristalino romboédrico com grupo espacial $R-3c$ e parâmetros de rede $a = b = 5,0380 \text{ \AA}$, $c = 13,7720 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Essa fase do óxido de ferro é extremamente estável e geralmente é a última etapa na transformação dos óxidos de ferro. Em temperaturas acima de 683°C, a agitação térmica supera o alinhamento magnético, tornando o material paramagnético (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

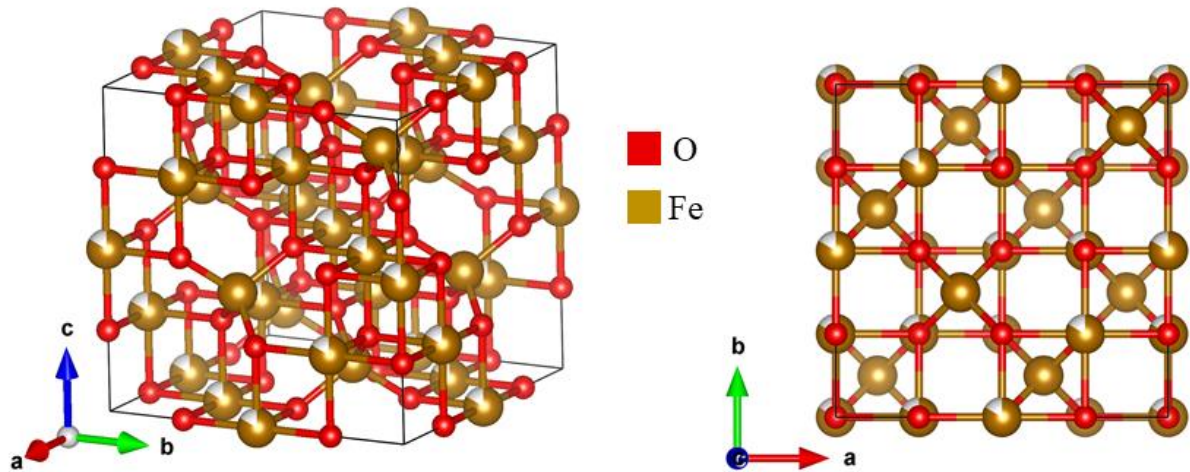
Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possui estrutura semelhante à da magnetita (Fe_3O_4), do tipo espinélio invertido, apresentado na Figura 9. A principal diferença é a presença do Fe^{3+} como único cátion na estrutura da maghemita. Essa estrutura cristalina do óxido de ferro, apresentada na Figura 9, possui sistema cristalino cúbico com grupo espacial $Fd\text{-}3m$ e parâmetros de rede $a = b = c = 8,3300 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Além disso, apresenta comportamento ferrimagnético à temperatura ambiente, no entanto suas propriedades magnéticas dependem de características como tamanho, morfologia, que são afetadas pelo método de síntese, pois partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

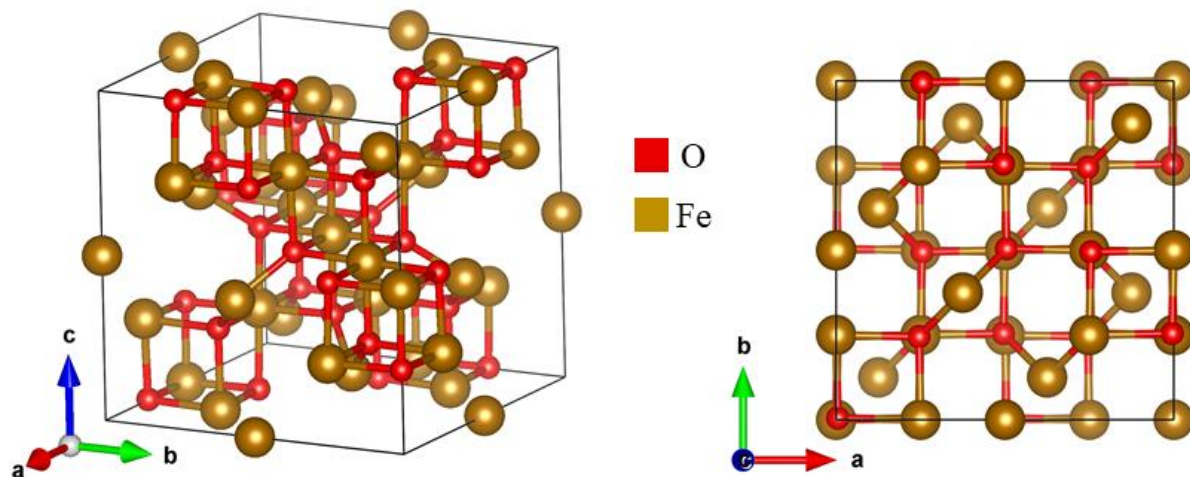
Figura 9 - Estrutura cristalina da maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

A magnetita, de estrutura cristalina indicada na Figura 10, apresenta sistema cristalino cúbico com grupo espacial $Fd\text{-}3m$ e parâmetros de rede $a = b = c = 8,3941 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Este material, apresenta comportamento ferrimagnético e possui ferro nos estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , em que os íons com maior estado de oxidação são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas e, portanto, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Ao passo que, todos os íons Fe^{2+} encontram-se nos interstícios octaédricos, sendo então estes íons responsáveis pelo comportamento magnético do material.

Figura 10 - Estrutura cristalina da magnetita, Fe_3O_4 .



Fonte: próprio autor.

Materiais sintetizados à base de óxidos de ferro destaca-se devido a sua vasta aplicação como adsorventes (SOUSA *et al.*, 2012; NASSAR *et al.*, 2016), sensores (SADASIVUNI *et al.*, 2016), catalisadores (JI *et al.*, 2010; BRAGA; PINHEIRO; *et al.*, 2011), sistema de armazenamento (KOSAKA *et al.*, 2015) ou pode ser utilizado na síntese de materiais carbonáceos (YAHYAZADEH; KHOSHANDAM, 2017; RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017). Dentre os processos catalíticos em que materiais contendo óxido de ferro podem ser utilizados como catalisadores, pode citar-se a reação de desidrogenação do etilbenzeno, empregada industrialmente para a produção de estireno (JI *et al.*, 2010; BRAGA; PINHEIRO; *et al.*, 2011; RANGEL *et al.*, 2014).

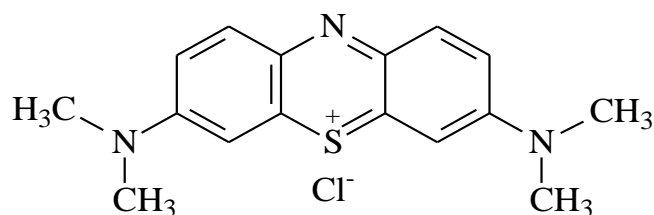
4.1.3 Adsorção de corantes

Corantes podem ser orgânicos ou inorgânicos, sintetizados ou obtidos de forma natural. Sabe-se que seu uso nos diferentes tipos de indústria (têxtil, couro, papel, plásticos, química e refinaria) são exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais, pois estas atividades geram uma grande quantidade de efluentes. Quando liberados sem o devido tratamento, os efluentes podem provocar a morte da fauna e flora aquática, bem como interferir em processos de fotossíntese em corpos d'água (MORI; CASSELLA, 2009; NASSAR *et al.*, 2016). Diante disso, a adsorção pode ser um dos meios utilizados para a remoção de corantes, pois associa custos operacionais relativamente baixos com elevadas taxas de remoção (KHOSRAVI; AZIZIAN, 2014; GAO *et al.*, 2016).

Diversos materiais já foram testados como adsorventes na remoção de corantes em solução aquosa como por exemplo, carvão ativado, óxido de titânio e alumina (TAN *et al.*, 2008; JAFARI *et al.*, 2012; YAHYAEI; AZIZIAN, 2012). Por outro lado, materiais contendo óxido de ferro tem recebido bastante atenção como adsorvente, por apresentar sua superfície reativa e pela praticidade na separação após o processo de adsorção, devido às propriedades magnéticas do óxido de ferro (KHOSRAVI; AZIZIAN, 2014; SILVA *et al.*, 2015; NASSAR *et al.*, 2016).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo método que se fixa ao substrato. Uma dessas classes são os corantes básicos e, dentre eles destaca-se o azul de metileno, de estrutura apresentada na Figura 11. Corantes básicos são solúveis em água e produzem cátions em solução. Portanto, geralmente refere-se a eles como corantes catiônicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 11 - Estrutura molecular do corante azul de metileno.



Fonte: próprio autor.

O azul de metileno (AzM) possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo em estudos de remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (GONÇALVES *et al.*, 2009).

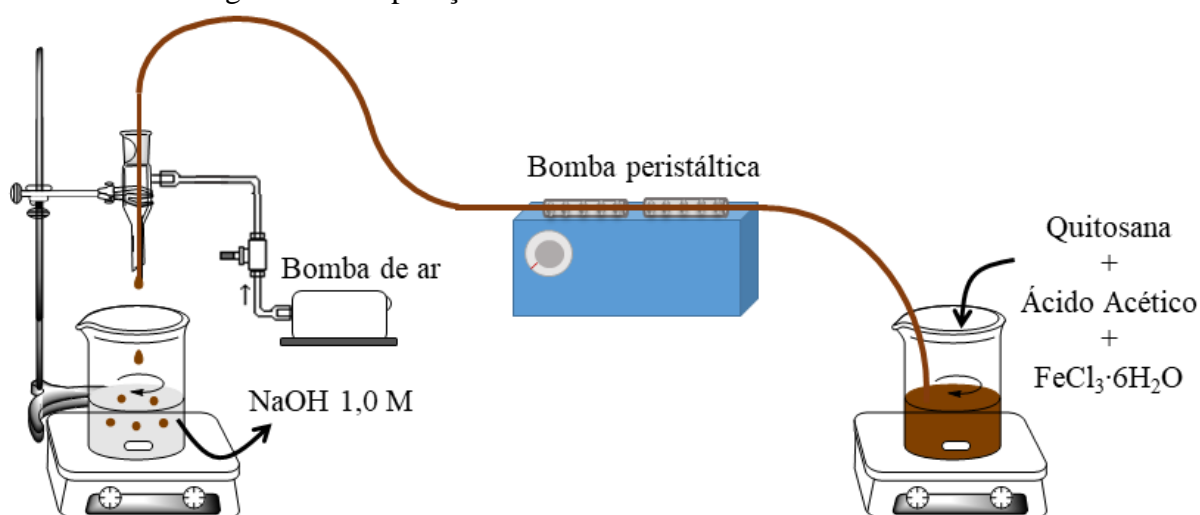
4.2 Metodologia

A seguir é descrita a metodologia desenvolvida para realizar a síntese dos materiais contendo ferro e carbono, utilizando-se a quitosana como precursor orgânico. Também é relatada o método de preparação do sensor, as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais e as condições empregadas nos testes de adsorção e sensor para metanol.

4.2.1 Síntese dos materiais

Com a finalidade de sintetizar materiais compostos de ferro e carbono, adotou-se o procedimento esquematizado na Figura 12, empregando o biopolímero quitosana como fonte de matéria orgânica. Para tal, utilizou-se quitosana, da marca Polymar, com grau de desacetilação de 92%, solução de ácido acético 3% v/v (CH₃COOH, 99,7%), solução de hidróxido de sódio 1,0 M (NaOH, 97%) e cloreto de ferro III hexahidratado (FeCl₃·6H₂O, 97%), como precursor do metal.

Figura 12 - Preparação dos materiais contendo ferro e carbono.



Fonte: próprio autor.

Inicialmente a quitosana, foi dissolvida na solução de ácido acético (3% v/v). Após a homogeneização, adicionou-se o cloreto de ferro III. Posteriormente a mistura quitosana/ferro foi gotejada, com uso de uma bomba peristáltica, na solução de hidróxido de sódio 1,0 M. As esferas formadas foram retiradas da solução de NaOH e secas a temperatura ambiente por 96 h. A imagem das esferas obtidas após o processo de síntese, encontra-se ilustrado na Figura 13. Posteriormente, as esferas foram submetidas a tratamento térmico a 350°C, durante uma hora sob fluxo de nitrogênio, havendo dessa forma a decomposição térmica do polímero obtendo-se esferas compostas de óxido de ferro e carbono residual.

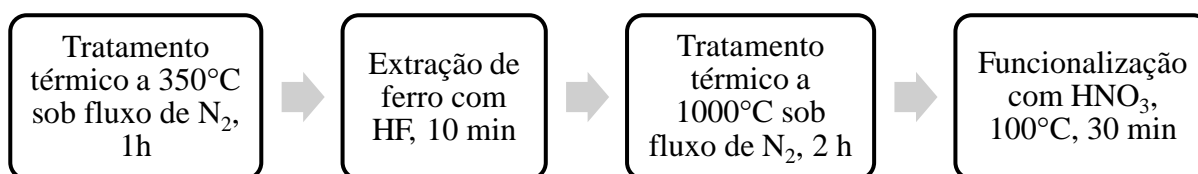
Figura 13 - Imagem das esferas após o processo de síntese.



Fonte: próprio autor.

Os materiais foram preparados com diferentes proporções molares entre a quitosana e o ferro adicionado, na razão de 1:1, 2:1 e 5:1 (Quitosana/Fe³⁺), sendo denominados XQFe, em que X é a relação molar Qts/Fe (1QFe, 2QFe e 5QFe). Preparou-se ainda uma amostra contendo apenas quitosana, denominada Q, servindo de parâmetro com os demais materiais em que há presença de ferro. Na Figura 14 encontra-se o fluxograma resumindo as etapas empregadas no tratamento das esferas após a síntese.

Figura 14 - Fluxograma das etapas de tratamento realizadas com as amostras.



Fonte: próprio autor.

Após o procedimento a 350°C, sujeitou-se as amostras a um processo de extração com ácido fluorídrico (HF), durante dez minutos, de modo a retirar o ferro ou óxido de ferro que não está recoberto pelo carbono. Em seguida, após sucessivas lavagens com água destilada e posterior secagem, os materiais foram submetidos a temperatura de 1000°C, sob fluxo de nitrogênio por um período de duas horas. Posteriormente, de modo a funcionalizar o carbono depositado nas esferas, as amostras foram expostas a uma solução 0,3 M de ácido nítrico (HNO₃), na temperatura de 100°C, durante trinta minutos (FIGUEIREDO, 2013).

4.2.2 Preparação do sensor

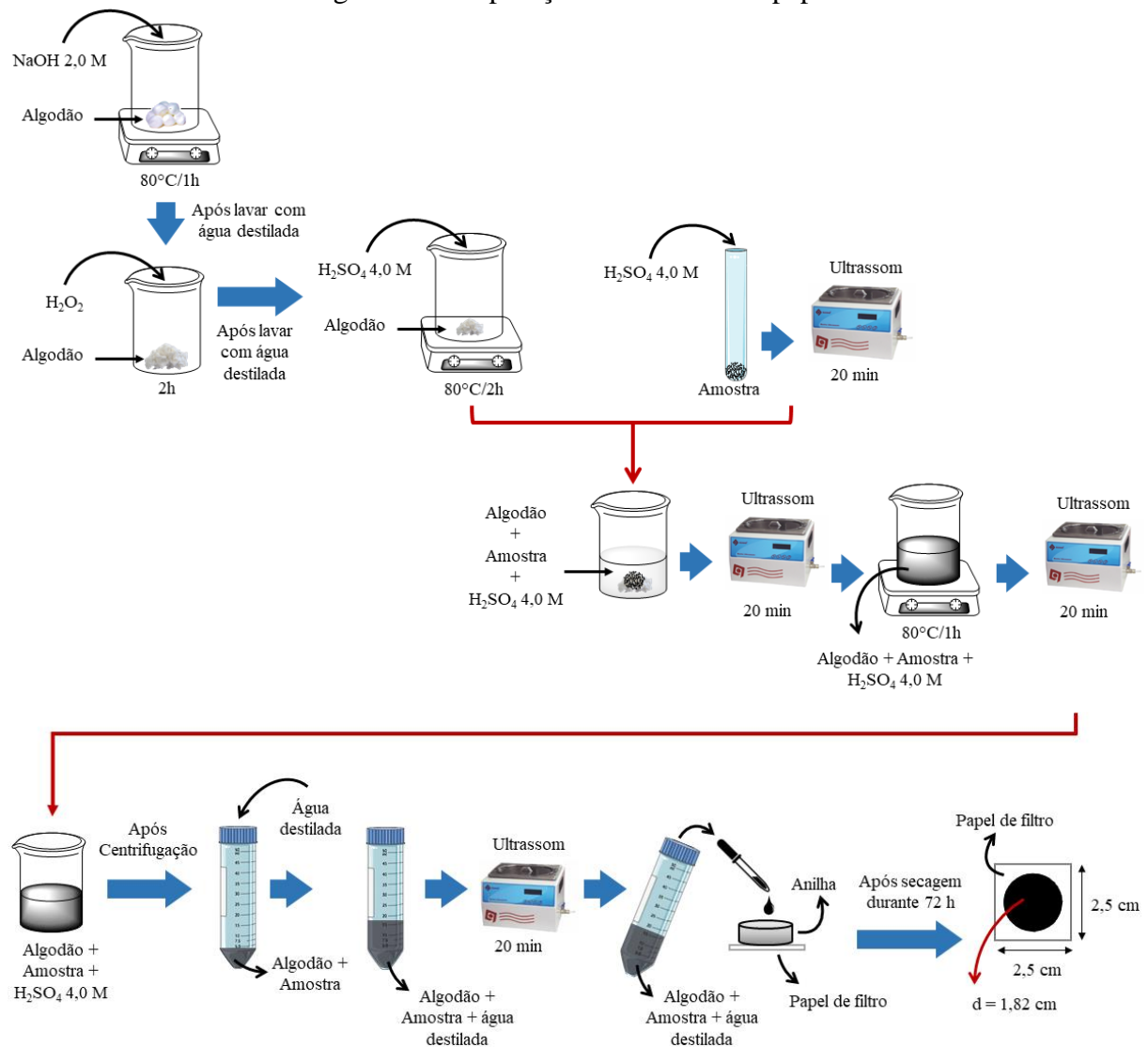
Para verificar a sensibilidade dos materiais a metanol, os sensores foram confeccionados de duas formas: utilizando papel de filtro como suporte para a amostra e depositando o material sobre um circuito interdigital.

4.2.2.1 Papel

Na fabricação do sensor em que foi utilizado papel de filtro como suporte, adicionou-se fibra do algodão à amostra para melhor fixação do material ao suporte. Esse procedimento, encontra-se ilustrado na Figura 15. Primeiramente foi realizado um procedimento de purificação do algodão, em que se tratou a fibra do algodão com uma solução

de NaOH 2,0M (80°C, 1 hora), seguido de um tratamento com H₂O₂ por duas horas a temperatura ambiente.

Figura 15 - Preparação do sensor com papel.



Fonte: próprio autor.

Após esse processo, o algodão foi exposto a uma solução de H₂SO₄ 4,0M (80°C, 2 horas). Separadamente, a amostra contendo carbono foi dispersa, sob uso de um ultrassom, em uma solução de H₂SO₄ 4,0M por vinte minutos. Em seguida fez-se a junção dos dois sistemas (algodão + H₂SO₄; amostra + H₂SO₄). Ao adicionar a amostra à fibra de algodão, o sistema foi submetido ao ultrassom por vinte minutos. Posteriormente, permaneceu sob aquecimento a 80°C durante uma hora.

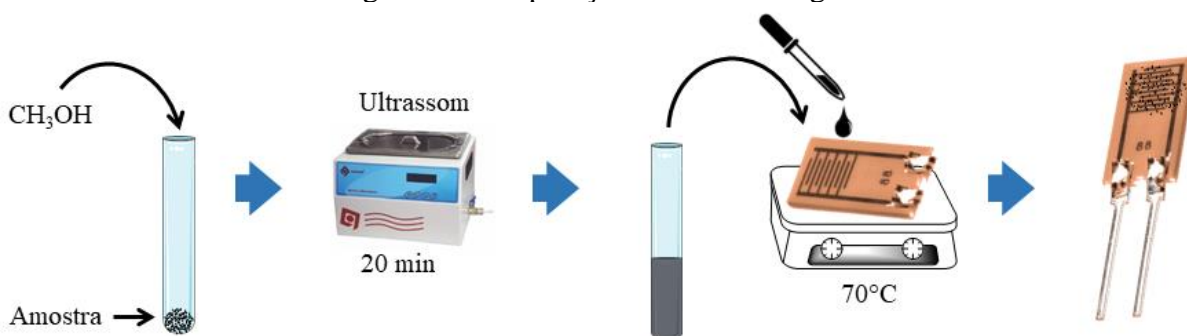
Na sequência, a mistura foi sujeita novamente ao ultrassom pelo mesmo período e logo após, foi centrifugada e lavada com água destilada, até atingir pH neutro. Por fim,

acrescentou-se ao sólido (fibra de algodão/amostra) obtido, 3,0 mL de água destilada e foi submetido ao ultrassom por vinte minutos. Sendo em seguida, depositada em uma forma (anilha), contendo em sua base o papel de filtro, de modo a obter-se um filme do material com o papel, após secagem durante 72 horas.

4.2.2.2 Interdigital

Na preparação do sensor interdigital, demonstrado na Figura 16, a amostra (1,0 mg) foi dispersa em 2,0 mL de metanol durante 20 min sob uso de ultrassom.

Figura 16 - Preparação sensor interdigital.



Fonte: próprio autor.

Em seguida, a solução da amostra com o metanol foi adicionada a uma placa contendo circuito de cobre, estando sob aquecimento a 70°C, de modo a volatilizar o solvente e obter-se apenas a amostra fixada à placa.

4.2.3 Caracterização das amostras

As amostras contendo carbono e ferro foram caracterizadas após o processo de síntese, descrita no item 3.2.1, de acordo com as análises explanadas a seguir.

4.2.3.1 Análise elementar - CHN

A composição de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foi realizada através da análise elementar sob uso do equipamento Analisador Elementar CHNS da marca Perkin Elmer e modelo EA 2400 Series II operando no modo CHN. A análise é realizada

através da combustão dos elementos C, H, e N, em que o sistema conta com um forno de alta temperatura para completa combustão das amostras, retenção seletiva dos gases e detecção dos gases por um detector de condutividade térmica. Na realização da análise foi utilizado aproximadamente 3 mg do material, um cadinho de cádmio e hélio como gás de arraste. A análise foi realizada na Central Analítica da Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA)

O teor de carbono após cada etapa de pirólise foi determinado por medidas termogravimétricas (TGA) e análise termodiferencial (DTA), Thermo Analyst 2100. Nos ensaios utilizou-se massa de amostra na ordem de 10 mg, cadinho de alumina, atmosfera dinâmica de ar sintético (40 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Essas análises foram realizadas no laboratório de Ciências e Tecnologia de Materiais (LCTM), da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.3 Oxidação a temperatura programada (TPO)

O tipo de coque formado pode ser estudado por oxidação a temperatura programada (TPO), pois os picos obtidos no decorrer da análise, em que se verifica a formação de CO₂, estão correlacionados com diferentes estruturas de coque (COLLETT; MCGREGOR, 2016). Para a realização da medida foi utilizado um equipamento desenvolvido no próprio laboratório em que se empregou aproximadamente uma massa de 15 mg do material, em um tubo de quartzo, sob fluxo de ar de 20 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 730°C. As análises foram obtidas no laboratório de Adsorção e Catálise – Langmuir, da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um espectrômetro da marca ABB modelo FTLA2000, na região de 400 a 4000 cm⁻¹. Foram realizadas 60 varreduras em cada medida, utilizando-se pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas no laboratório de Bioinorgânica, da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.5 Difração de raios X (DRX)

Na análise de difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical com uma óptica para o feixe incidente que consiste de um espelho parabólico e monocromador de Ge que produz feixe paralelo e monocromático. O tubo de raios X de cobalto com comprimento de onda (λ) = 1,789010 Å foi operado com 40 kV e 40 mA, a amostra foi analisada em um intervalo angular 2θ de 10° a 90°. Também foi utilizado tubo de raios X de cobre (λ = 1,540598 Å), este utilizado apenas com a amostra Q, presente neste capítulo. As análises foram realizadas no laboratório de Raios X (LRX), da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.6 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente, realizadas no laboratório de Materiais Avançados, da Universidade Federal do Ceará. A fonte radioativa utilizada foi a fonte ^{57}Co incorporado em uma matriz de ródio, que permite o estudo de materiais a base de ferro. Essa fonte de cobalto decai para um núcleo excitado de ^{57}Fe , que é utilizado como fonte emissora de radiação. A fonte de cobalto foi montada em um controlador de velocidade com variação de -12 mm/s a 12 mm/s, tendo como objetivo excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . Os espectros foram armazenados em um analisador multicanal com 1024 canais e seus ajustes feitos por um algoritmo de mínimos quadrados e curvas lorentzianas, utilizando o programa NORMOS-90.

4.2.3.7 Redução a temperatura programada (TPR)

No ensaio de redução em temperatura programada com hidrogênio, a amostra previamente calcinada foi inserida em um reator de quartzo, o qual foi alimentado com uma mistura gasosa (8% em vol. de H_2 em N_2) a uma vazão de 20 mL/min. Foi empregada taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 980°C. Ao longo da análise foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um equipamento fabricado no próprio laboratório dotado de um detector de condutividade térmica. As análises foram obtidas no laboratório de Adsorção e Catálise – Langmuir, da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.8 *Isoterma de adsorção/dessorção de N₂*

A área superficial específica e porosidade foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K (-196° C), em um porosímetro Autosorb-1B da Quantachrome Instruments. Previamente, as amostras foram tratadas sob vácuo a 200°C durante 24 horas. Esse tratamento visa remover a umidade presente na superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras foram obtidas variando a pressão relativa (P/P₀) de 1x10⁻⁶ a 0,99. Utilizou-se os modelos propostos por BET (Brunauer–Emmett–Teller) e NLDFT (*non-local density functional theory*) ou BJH (Barret–Joyner–Halenda), para realizar os cálculos de área superficial e porosidade, respectivamente (BRUNAUER *et al.*, 1938; BARRETT *et al.*, 1951; THOMMES *et al.*, 2015; KUPGAN *et al.*, 2017). As análises foram realizadas no laboratório de Ciências e Tecnologia de Materiais (LCTM), da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3.9 *Espectroscopia Raman*

A análise de espectroscopia Raman foi realizada sob uso de um laser com comprimento de onda de 532 nm e 633 nm entre a faixa de 100 a 3200 cm⁻¹. As medidas foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará.

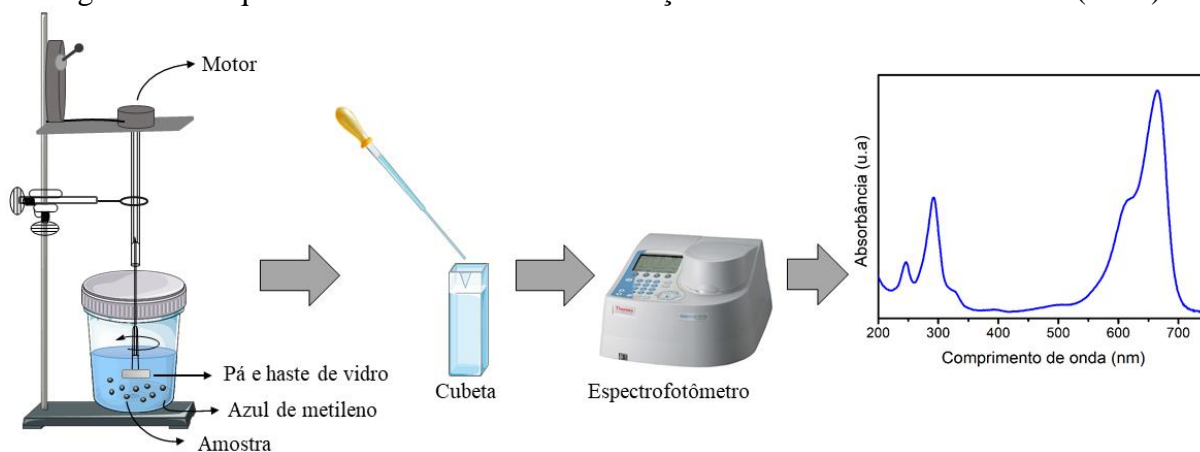
4.2.3.10 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Os materiais foram submetidos a técnica de microscopia eletrônica de varredura, usando-se o equipamento modelo Quanta-FEG FEI, com uma tensão de 20 kV e aumento de até 200.000 vezes. As imagens foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.4 *Teste de adsorção*

O sistema de agitação construído para a realização do teste de adsorção com o corante azul de metileno (AzM) está representado na Figura 17.

Figura 17 - Esquema utilizado no teste de adsorção do corante azul de metileno (AzM).



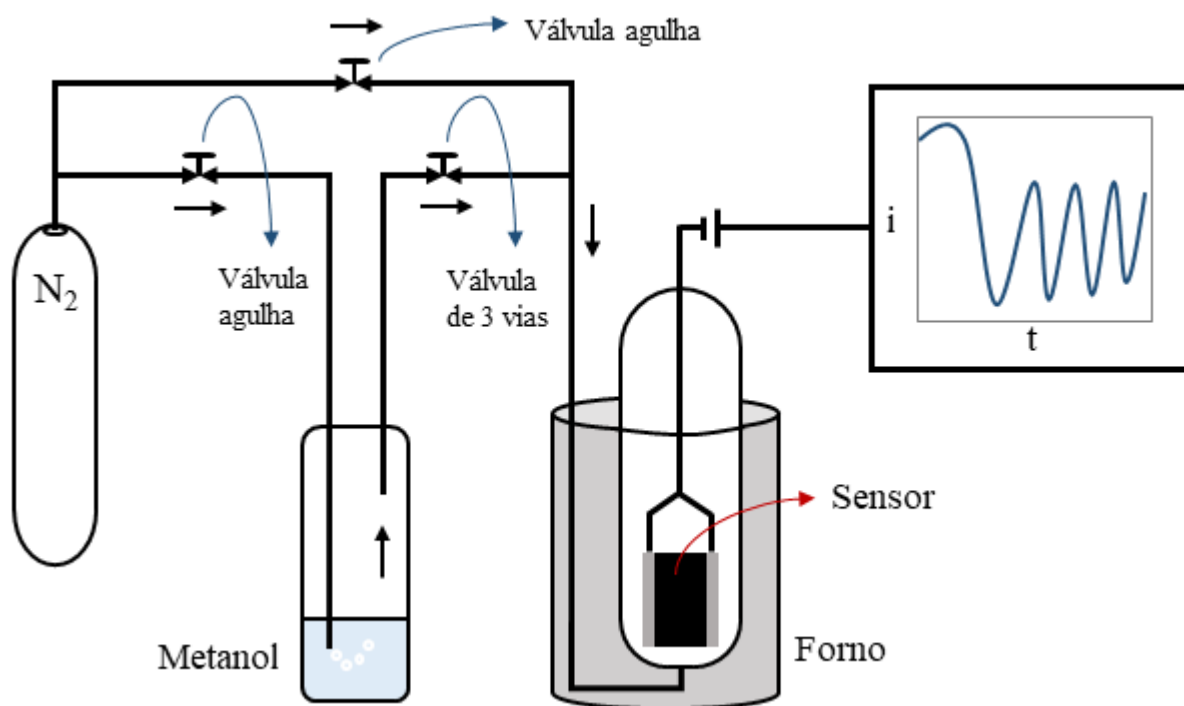
Fonte: próprio autor.

O teste de adsorção com o corante azul de metileno, foi realizado em sistema de batelada, utilizando um agitador mecânico, a temperatura ambiente e pressão atmosférica, empregando-se 4,0 mL de solução com o corante de concentração 1×10^{-5} M e 2,0 mg de amostra. A adsorção do corante na amostra foi avaliada por um período de 210 min e investigada por espectroscopia ultravioleta. As medidas de absorbância foram acompanhadas utilizando-se o equipamento GENESYS 10 S da THERMO SCIENTIFIC, sob uso de uma cubeta de 1 cm.

4.2.5 Teste sensor

As amostras foram avaliadas como sensor para metanol, quando conectada a um sistema com diferença de potencial igual a 3 V e submetido a diferentes temperaturas (30, 40 e 55°C) e concentrações (41780 e 2300 ppm) de metanol. A linha utilizada nos testes para sensores encontra-se esquematizada na Figura 18. O sistema é composto por um cilindro de gás nitrogênio ligado a uma válvula de segurança e uma válvula de agulha para ajustar o fluxo do gás. A temperatura do sistema é estabilizada por um controlador de temperatura microprocessado, com um termopar que é posicionado no forno.

Figura 18 - Esquema da linha utilizada nos testes de sensores.



Fonte: adaptado de (NOREMBERG *et al.*, 2017).

O material foi ativado a 55°C por um período de dez minutos sob fluxo de nitrogênio e somente após a corrente elétrica do equipamento tornar-se constante na temperatura de trabalho, o vapor do metanol foi introduzido ao sistema por intermédio de um borbulhador nas concentrações já citadas. O nitrogênio, utilizado como diluente e gás de arraste, foi mantido sob o fluxo de 15 mL/min.

4.3 Resultados e Discussão

A seguir são exibidos os resultados obtidos das caracterizações e dos testes de adsorção e sensor referentes aos materiais sintetizados com quitosana, 1QFe, 2QFe, 5QFe e Q, conforme descrito no item 3.2.1. Os materiais preparados foram caracterizados após tratamento a 1000°C sob fluxo de N₂/2h e após tratamento com a solução 0,3 M de ácido nítrico a 100°C/30 min, por Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), Análise Termogravimétrica e Termodiferencial (TGA/DTA), Oxidação a Temperatura Programada (TPO), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Redução a Temperatura Programada (TPR),

Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.3.1 *Análise elementar - CHN*

Para verificar a composição de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nas amostras, antes e depois do processo de funcionalização com ácido nítrico, foi realizado a análise elementar para esses elementos, cujo resultado encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise elementar das amostras antes e depois da funcionalização com HNO₃.

Amostra	Composição (%)		
	C	H	N
5QFe 1000	81	0,035	0,63
Q 1000	85,53	0,23	3,13
5QFe HNO₃	84,05	0,03	0,79
Q HNO₃	85,81	0,27	3,26

Fonte: próprio autor.

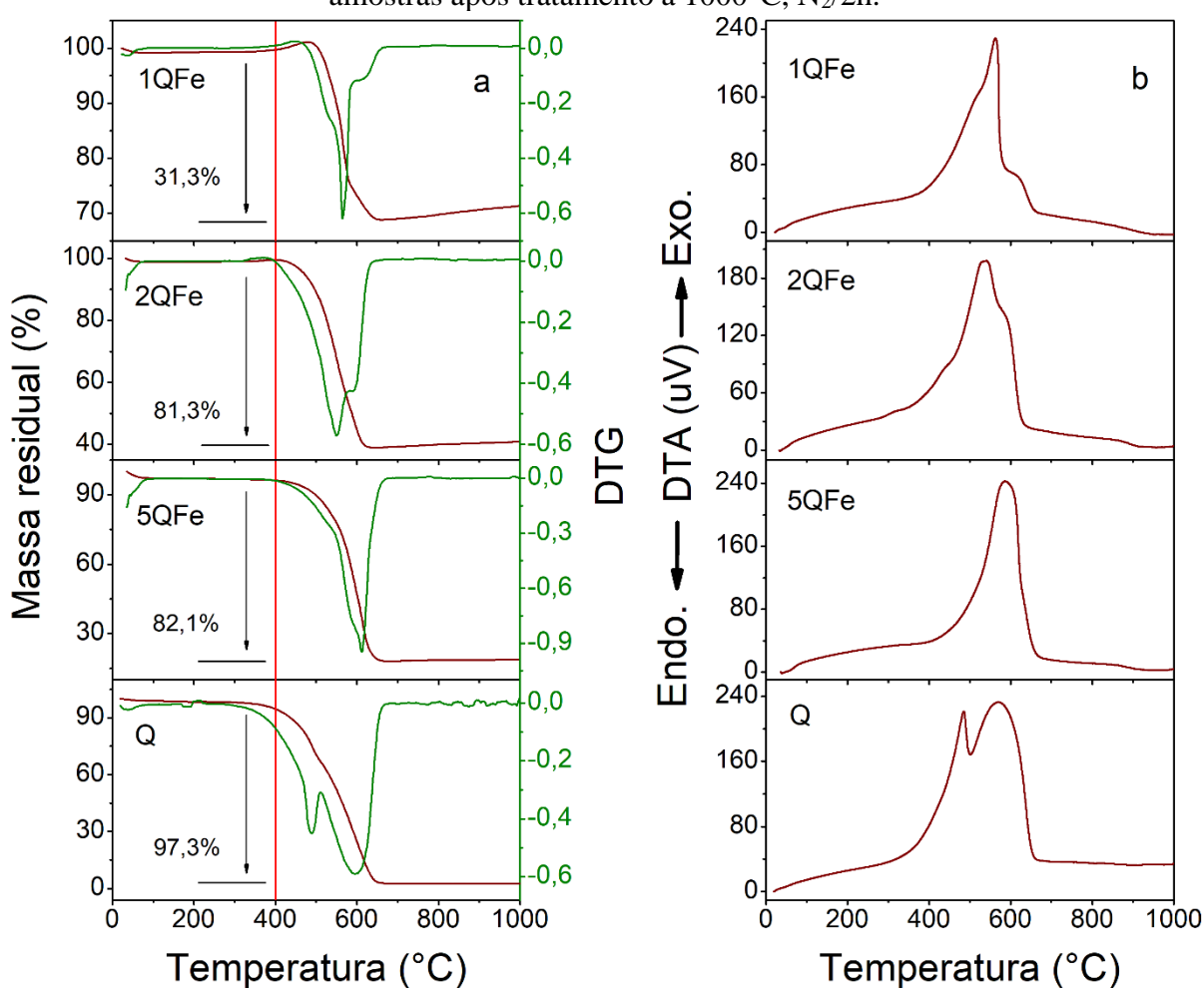
O resultado da análise elementar, feito apenas para as amostras 5QFe e Q, antes e depois da funcionalização, distinguidos na nomenclatura inserida na Tabela 1 pelo acréscimo de *1000* e *HNO₃* aos nomes das amostras, sugere que o uso do ácido nítrico provocou um pequeno acréscimo no teor de nitrogênio já existente nos materiais anterior ao processo de funcionalização, provavelmente oriundo da quitosana, visto que na amostra sintetizada apenas com quitosana (Q) observa-se elevada taxa de nitrogênio, concordando com a literatura, que sugere a formação de materiais carbonáceos dopados com nitrogênio a partir da pirólise da quitosana (MATEI GHIMBEU; LUCHNIKOV, 2018).

4.3.2 *Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e termodiferencial (DTA)*

As amostras nas diferentes proporções Qts/Fe, após o processo de extração do excesso de ferro ou óxido de ferro pela ação da solução de HF, foram sujeitas a tratamento térmico a 1000°C, sob fluxo de N₂ durante 2 horas. O material obtido foi submetido a análise térmica (TGA/DTG e DTA), cujos resultados estão apresentados na Figura 19.

O ganho de massa observado no perfil termogravimétrico próximo a 400°C, Figura 19a, sugere que o tratamento térmico a 1000°C promove a exposição de uma nova fração de ferro ou de óxido de ferro (TAN *et al.*, 2014), tal exposição ocorre principalmente nas amostras com menor razão Qts/Fe (1QFe e 2QFe). Apesar desse acréscimo observado, a porcentagem residual relativa entre as amostras é coerente com a razão Qts/Fe empregada, ou seja, maior teor de carbono residual corresponde a maior razão Qts/Fe utilizada. Além disso, o resultado obtido para a amostra preparada apenas com quitosana (Q), indica que a ausência de ferro promove o início da perda de massa em temperatura inferior, próximo a 300°C, e apresenta dois pontos de inflexão, sugerindo que a adição de ferro favorece a formação de sólido a base de carbono com maior organização estrutural.

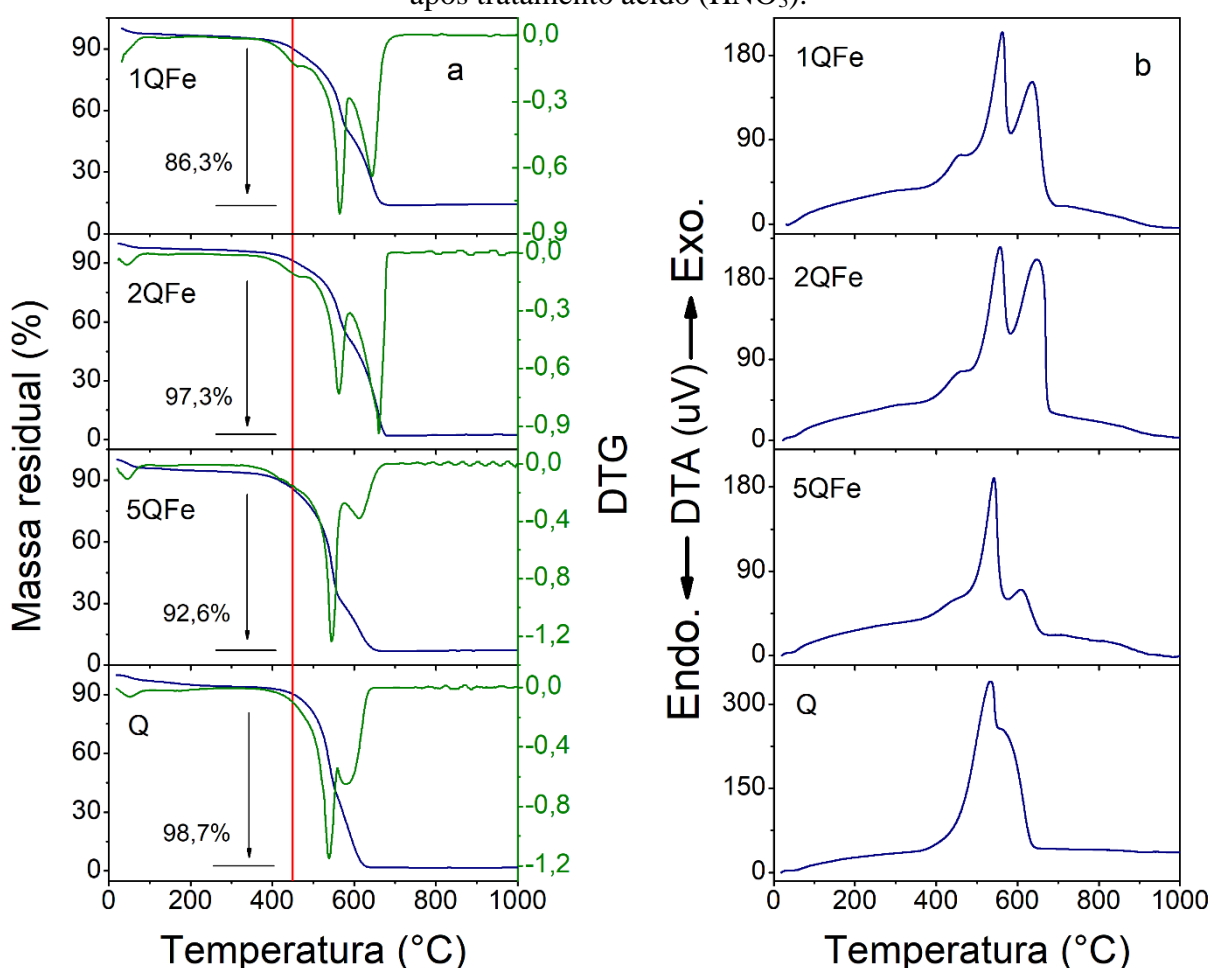
Figura 19 - (a) Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e (b) Termodiferencial (DTA) das amostras após tratamento a 1000°C, N₂/2h.



Fonte: próprio autor.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a novo tratamento ácido para retirar o excesso de ferro ou óxido de ferro e funcionalização do carbono residual, com solução de HNO_3 . As novas curvas termogravimétricas (Figura 20), não apresentam ganho de massa próximo de 400°C . Adicionalmente, é observado um evento exotérmico em 450°C seguido de mais dois pontos de inflexão bem definidos em 550 e 650°C . Nessa mesma região, a amostra sem acréscimo de ferro (Q) também apresenta dois pontos de inflexão. No entanto, observa-se que a adição dos íons ferro propicia à elevação da temperatura de queima do carbono residual.

Figura 20 - Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e Termodiferencial (DTA) das amostras após tratamento ácido (HNO_3).



Fonte: próprio autor.

A mudança mais significativa ocorreu com relação a porcentagem residual, a qual apresentou um decréscimo expressivo após a extração com HNO_3 . O evento observado em 450°C , o qual é mais evidente para as amostras 1QFe e 2QFe, pode estar relacionado com a presença de grupos funcionais tais como $-\text{OH}$ e $=\text{O}$ na estrutura do material a base de carbono, cuja combustão ocorre em temperatura inferior ao carbono grafítico (EFTEKHARI; GARCIA,

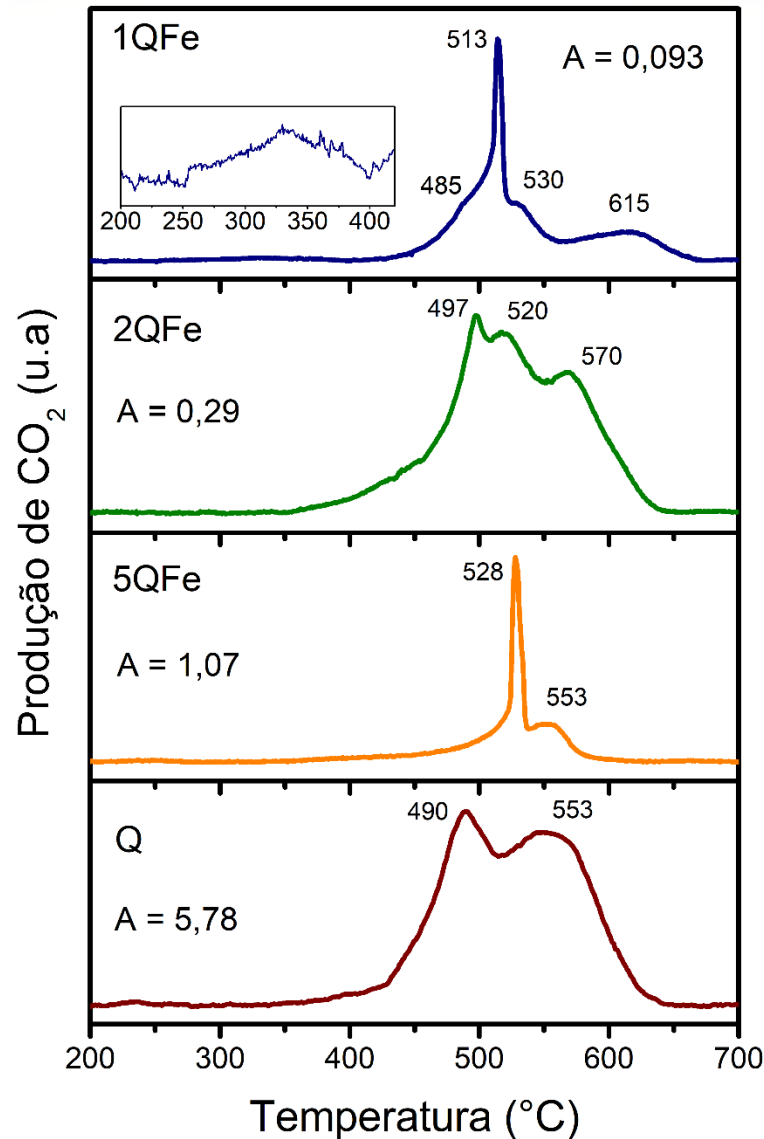
2017). Verifica-se, na amostra Q, que o processo de combustão anterior ao tratamento com HNO_3 iniciou próximo a 350°C , indicando que o procedimento com ácido nítrico também purificou o carbono residual do tipo sp^3 (HOU *et al.*, 2008).

4.3.3 Oxidação a temperatura programada (TPO)

Os perfis obtidos na análise de TPO após extração com HF e tratamento térmico a 1000°C , mostram diferentes faixas de temperatura de queima do carbono presente nas amostras bem como diferentes intensidades, sugerindo a existência de carbono residual com arranjo estrutural distinto, bem como diferente quantidade depositada, decorrente da síntese de partida dos materiais.

A Figura 21 apresenta o resultado da análise de TPO realizada com as amostras após extração com ácido fluorídrico e tratamento térmico a 1000°C , sob fluxo de N_2 por 2h, das amostras 1QFe, 2QFe, 5QFe e Q. De acordo com as áreas calculadas (inseridas nos gráficos), observa-se que maior produção de dióxido de carbono é obtido na amostra Q, que já era esperado visto que esse material possui maior teor orgânico inicial, acarretando em maior deposição de carbono residual.

Figura 21 - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.



Fonte: Próprio autor.

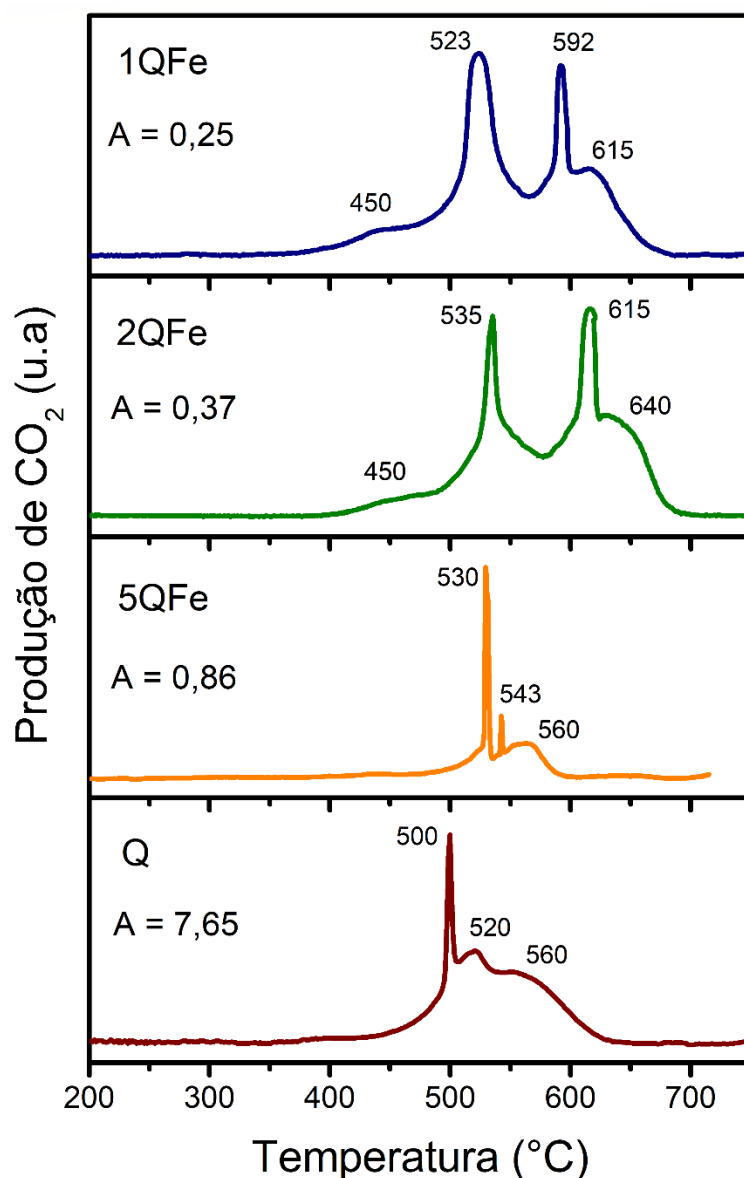
Portanto, os perfis das amostras concordam com a da análise de TGA (Figura 19), em que se observa maior massa residual para a amostra 1QFe. O gráfico mostra, em torno de 330°C (em destaque), uma pequena banda de formação de CO₂, que pode estar relacionado com a queima de carbono amorfo. Além dessa, os picos em torno de 485, 513 e 530°C, podem ser referentes a queima de carbono residual contendo carbono sp³ ou defeitos em sua estrutura, ou devido a presença de nitrogênio, determinado pela análise elementar CHN, na estrutura carbonácea (YU *et al.*, 2018). Já a banda próxima a temperatura de 615°C, pode estar relacionada a queima de carbono com estrutura mais organizada, grafítico, concordando com a análise de DRX, que aponta para a formação dessa fase.

No entanto, verifica-se que os perfis das amostras 2QFe e 5QFe apresentam uma variação na queima do carbono, em que na amostra 2QFe os picos observados em 497 e 520°C, devem estar relacionados a queima de carbono sp^3 ou defeitos na estrutura; e a formação de CO_2 observada em 570°C faz alusão ao material carbonáceo com maior organização estrutural. Já na amostra 5QFe observa-se apenas dois picos de produção de dióxido de carbono, o primeiro em 528°C referente ao carbono do tipo sp^3 ou defeitos em sua estrutura, e o segundo pico em 553°C associado a queima do carbono grafítico. Na amostra contendo apenas quitosana também se observa apenas dois picos de produção de CO_2 , o primeiro, em 490°C relacionado a queima de carbono sp^3 ou defeitos na estrutura, e o segundo, em 553°C referente a queima de carbono sp^2 . Acredita-se que essa variação na faixa de temperatura da combustão de carbono presente nas amostras, pode estar diretamente ligada a variação do teor de carbono/ferro na amostra, pois verifica-se que o acréscimo da quantidade de ferro, em relação ao carbono, provoca a queima de carbono em diferentes temperaturas, além de elevar a temperatura de queima do carbono com maior organização, indicando que a presença de ferro confere maior estabilidade ao átomo de carbono.

Na análise realizada com as amostras 1QFe, 2QFe, 5QFe e Q após tratamento com ácido nítrico, apresentada na Figura 22, verifica-se, observando o cálculo das áreas, que evolui maior volume de CO_2 (por massa utilizada). O que concorda com os dados obtidos por TGA (Figura 20).

Similarmente aos dados de TG, na faixa de temperatura entre 350°C e 700°C, são observados três eventos. A intensificação da banda com máximo em 450°C sugere ou aponta para ser essa referente a presença de grupos funcionais, visto que o carbono parcialmente oxidado confere menor estabilidade frente a oxidação com ar (WANG, X. *et al.*, 2015; EFTEKHARI; GARCIA, 2017).

Figura 22 - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) das amostras após tratamento com HNO_3 .



Fonte: próprio autor.

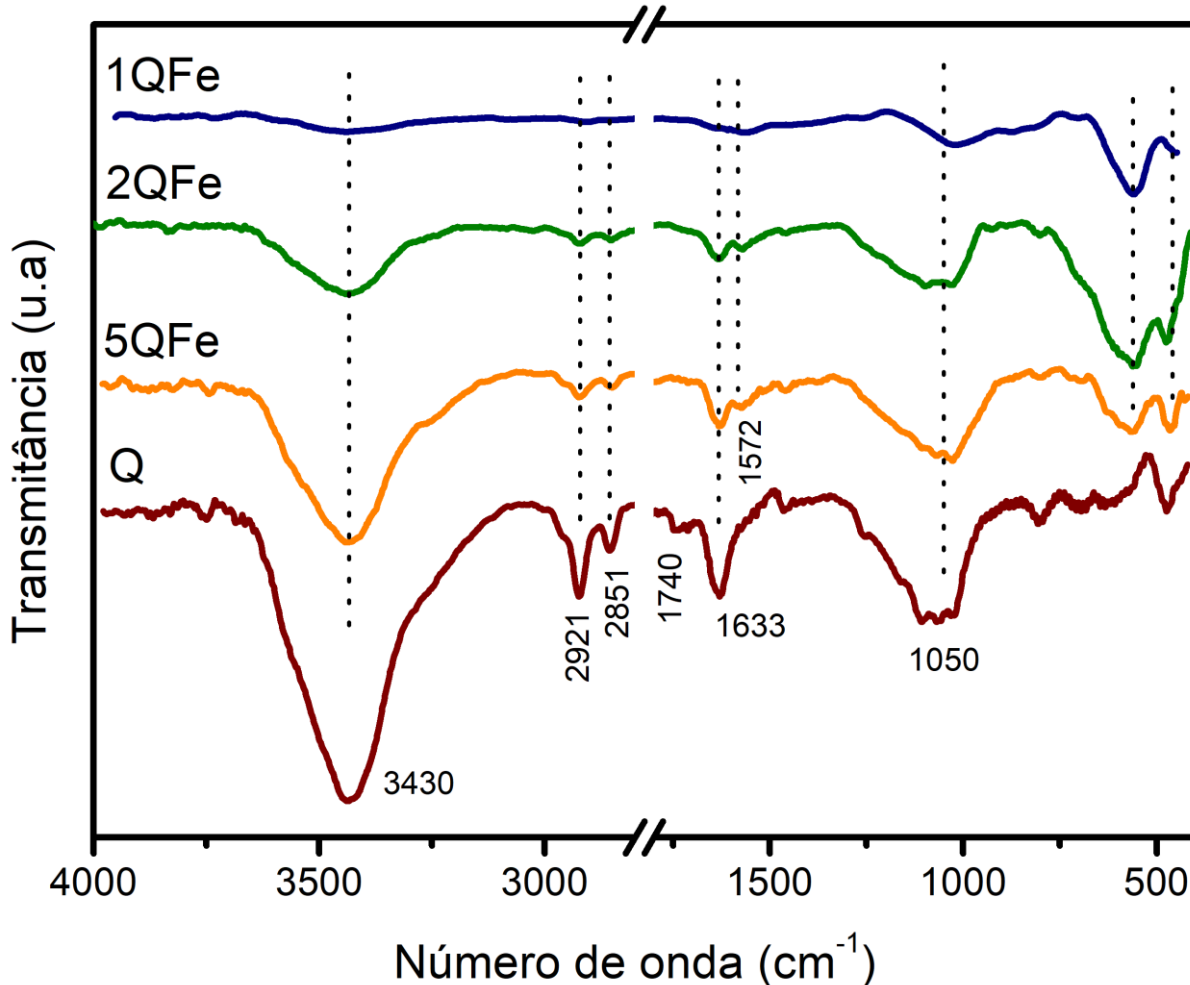
A presença de picos de produção de dióxido de carbono, sugere que em adição ao fato de as amostras possuírem carbono em diferentes formas alotrópicas, estas estruturas se encontram funcionalizadas, e que em determinada temperatura a combustão de tal fração ocorre de forma muito rápida, ou ainda, esses picos podem estar ligados a presença de grupos nitrogenados na estrutura carbonácea (YU *et al.*, 2018), oriundo da quitosana ou do processo de funcionalização, visto que a análise elementar CHN detectou a presença de nitrogênio antes do processo com o ácido nítrico. Deve ser destacado que, conforme evidenciado por TG, a utilização do HNO_3 pode ter eliminado ferro e também fração do carbono amorfo. Estas observações são coerentes com resultados obtidos por diversos autores, visto que ao fazer uso

do ácido nítrico, pode ocorrer a inserção de grupos oxigenados e nitrogenados na superfície do carbono e, pode ainda, realizar a purificação do material, retirando partículas metálicas e/ou carbono amorfo (FIGUEIREDO, 2013).

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os possíveis grupos funcionais presentes na estrutura do material a base de carbono podem ser evidenciados por espectroscopia na região do infravermelho (COLLINS *et al.*, 2015; CAMPOS *et al.*, 2016; WU, T. *et al.*, 2016; LI; LEE, 2017; TOM; ANDREAS, 2017; PETIT; PUSKAR, 2018). Deste modo, os materiais foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) após o tratamento térmico a 1000°C sob o fluxo de N₂ e após ao tratamento com HNO₃. Os espectros apresentados na Figura 23 são referentes as amostras após o tratamento térmico.

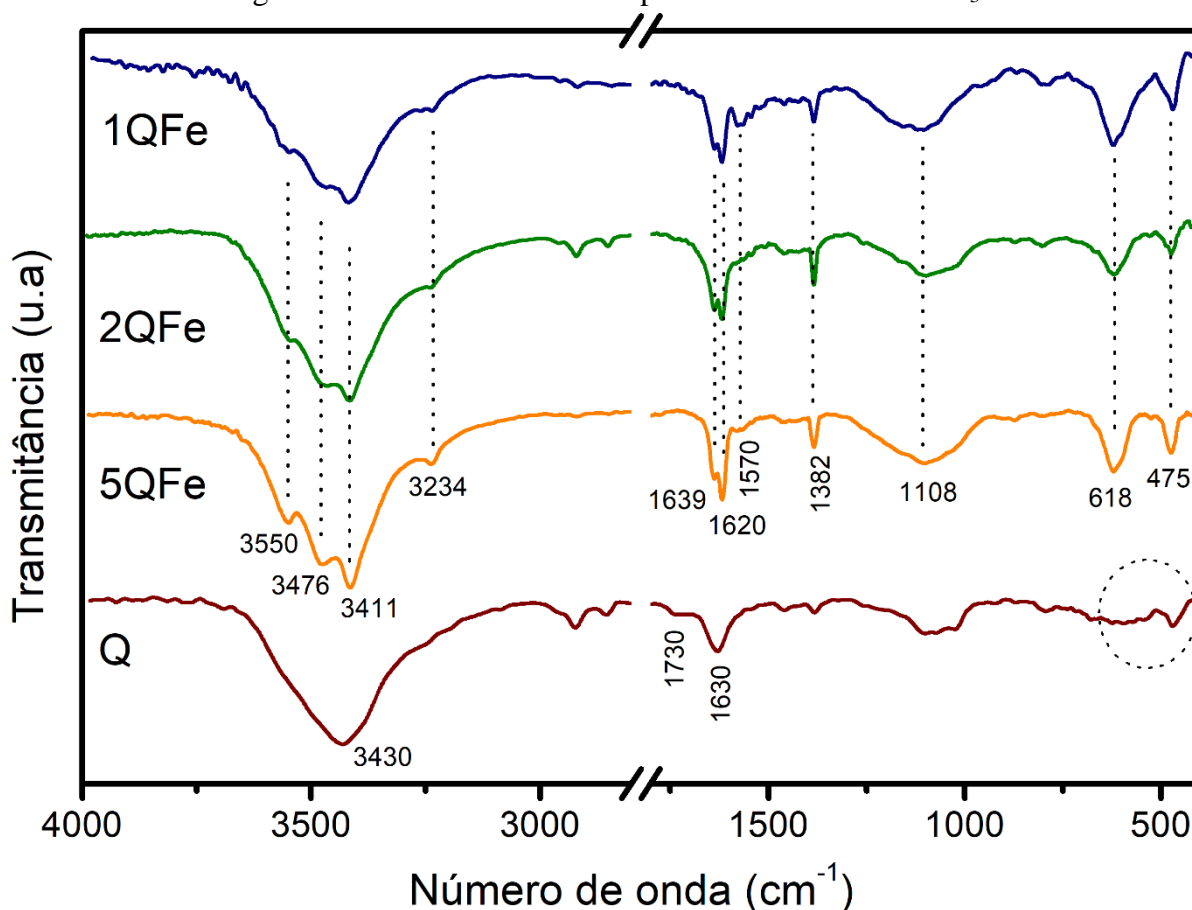
Figura 23 - FTIR das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.



Fonte: próprio autor.

A análise FTIR dos materiais após tratamento térmico a 1000°C (Figura 23) indicou uma banda em 3430 cm^{-1} , mais intensa na amostra Q, que é referente ao alongamento de grupos hidroxilas (-OH) ou adsorção de moléculas de água na superfície da amostra (TOLOMAN *et al.*, 2017; GHAYEB *et al.*, 2017). As bandas em 2921 e 2851 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento assimétrico e simétrico de C-H, respectivamente (HOSSEINZADEH *et al.*, 2018; PETIT; PUSKAR, 2018). O sinal observado em 1740 cm^{-1} , percebido com maior clareza na amostra Q, é característico do alongamento de C=O em grupos carboxílicos (TOLOMAN *et al.*, 2017; HOSSEINZADEH *et al.*, 2018). As bandas verificadas em 1633 e 1572 cm^{-1} , são atribuídas a flexão de O-H e alongamento de C=C, respectivamente (YOUSEFI *et al.*, 2013; PETIT; PUSKAR, 2018). O largo sinal em 1050 cm^{-1} pode ser relacionado a flexão de C-O em álcoois, éteres, ésteres ou anidridos (PAVIA *et al.*, 2009; PETIT; PUSKAR, 2018) e os sinais observados em baixa frequência, próximo a 500 cm^{-1} (em destaque com o círculo) são atribuídos aos modos vibracionais de Fe-O (KAR *et al.*, 2013; YOUSEFI *et al.*, 2013). A amostra Q também apresentou um sinal na região de menor número de onda, indicando uma possível contaminação por ferro ou de outros elementos químicos oriundos da própria quitosana, que apresenta impurezas.

Os espectros obtidos após o tratamento com HNO_3 , inseridos na Figura 24, apresentam uma larga banda observada em 3200–3700 cm^{-1} que é atribuída ao alongamento vibracional de grupos -OH (SEVILLA; FUERTES, 2009; DONG *et al.*, 2012; CAMPOS *et al.*, 2016; WANG, YAOGUANG; HU; *et al.*, 2017) e os vários sinais que há nesse intervalo, observado com maior intensidade na amostra 5QFe, indica a presença de hidroxilas (-OH) em diferentes sítios (XU *et al.*, 2014; PETIT; PUSKAR, 2018; NAVIK *et al.*, 2018). Porém, tais desdobramentos não são claramente perceptíveis na amostra Q, sugerindo que a presença do elemento químico ferro pode ser interessante para auxiliar na funcionalização do material.

Figura 24 - FTIR das amostras após tratamento com HNO₃.

Fonte: próprio autor.

A frequência em 1730 cm⁻¹, mais perceptível na amostra Q, apresenta um sinal semelhante ao processo anterior com HNO₃, que é associado a modos vibracionais de ligações C=O de grupos carboxílicos (DONG *et al.*, 2012; ZHANG, F. *et al.*, 2015; JAGGERNAUTH *et al.*, 2016; TOLOMAN *et al.*, 2017). As bandas em 1639, 1630 e 1620 cm⁻¹ podem ser relacionadas a flexão de O-H (YOUSEFI *et al.*, 2013; GHAYEB *et al.*, 2017; PETIT; PUSKAR, 2018) ou ainda, o sinal 1620 cm⁻¹, pode estar associado a alongamentos de ligações C=C de aromáticos (DONG *et al.*, 2012; TOLOMAN *et al.*, 2017; RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017), somado ao fraco sinal em 1572 cm⁻¹ que também é relacionado a ligações C=C (YAHYAZADEH; KHOSHANDAM, 2017; PETIT; PUSKAR, 2018).

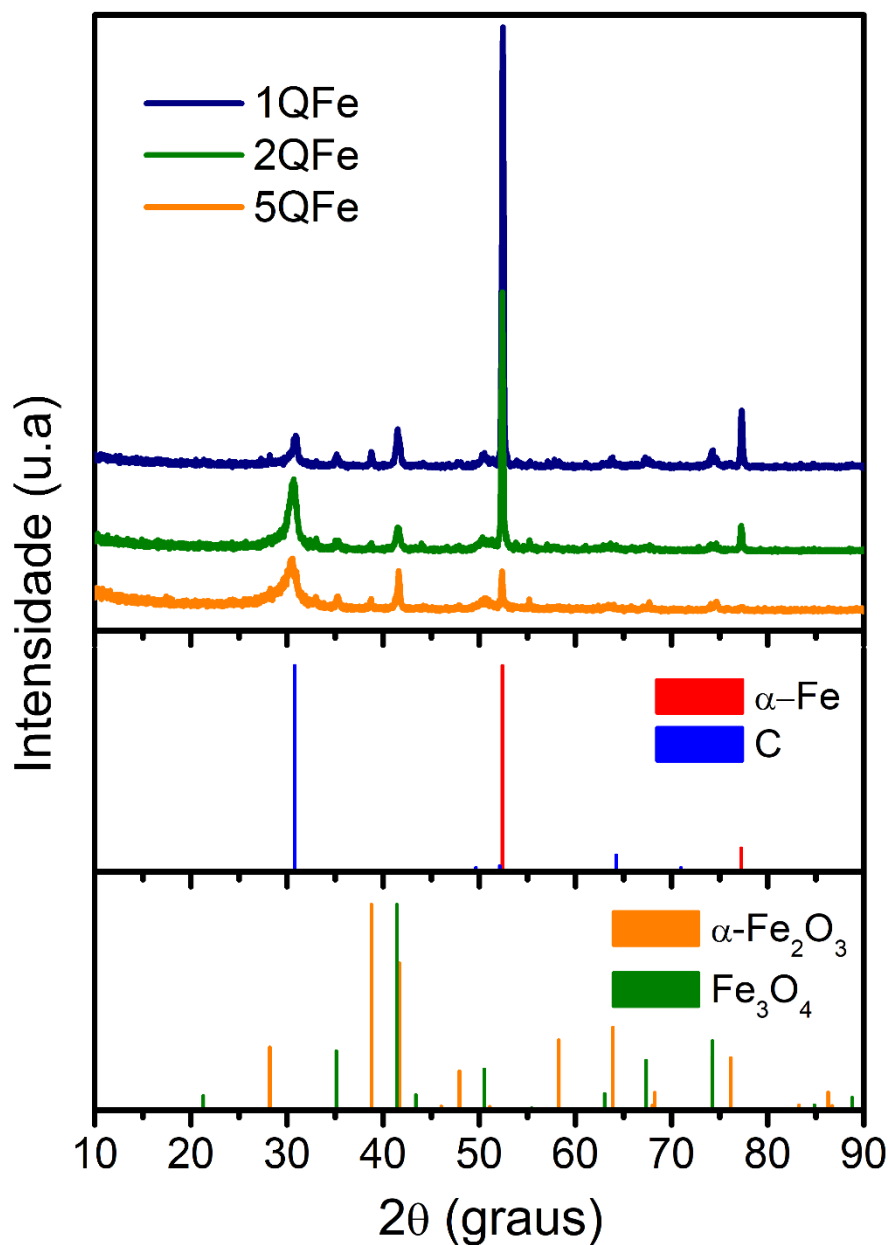
O sinal em 1382 cm⁻¹ e a larga banda em 1108 cm⁻¹ podem ser atribuídos a alongamentos vibracionais de O-H e de C-O, respectivamente, em ácido carboxílico, éster ou éter, (DONG *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2014; ZHANG, F. *et al.*, 2015; TOLOMAN *et al.*, 2017; DEEMER *et al.*, 2017; RAHMANI *et al.*, 2017). No entanto, o sinal em 1382 cm⁻¹ também pode referir-se a presença de nitrato nos materiais (RADOVIC, 2001). Em adição às demais

bandas observadas, os sinais em 618 e 475 cm^{-1} , são referentes às vibrações das ligações Fe-O-Fe do óxido de ferro presente nas amostras (LI *et al.*, 2017; WANG, JIAO *et al.*, 2017). Da mesma forma que o processo anterior ao ácido nítrico, na amostra Q também se observa um sinal em baixa frequência, em destaque na Figura 24, indicando uma possível contaminação de ferro ou de outros elementos químicos.

4.3.5 Difração de raios X (DRX)

Sob uso da técnica de Difração de Raios X, realizou-se a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras após o tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h, conforme apresentado na Figura 25. Os difratogramas das amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe, indicados na Figura 25, mostram a presença das fases cristalinas, ferro (α -Fe, JCPDS 087-0721), magnetita (Fe₃O₄, JCPDS 075-0033), hematita (α -Fe₂O₃, JCPDS 084-0307) e carbono grafítico (C, JCPDS 041-1487).

Figura 25 - Difração de raios X das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.



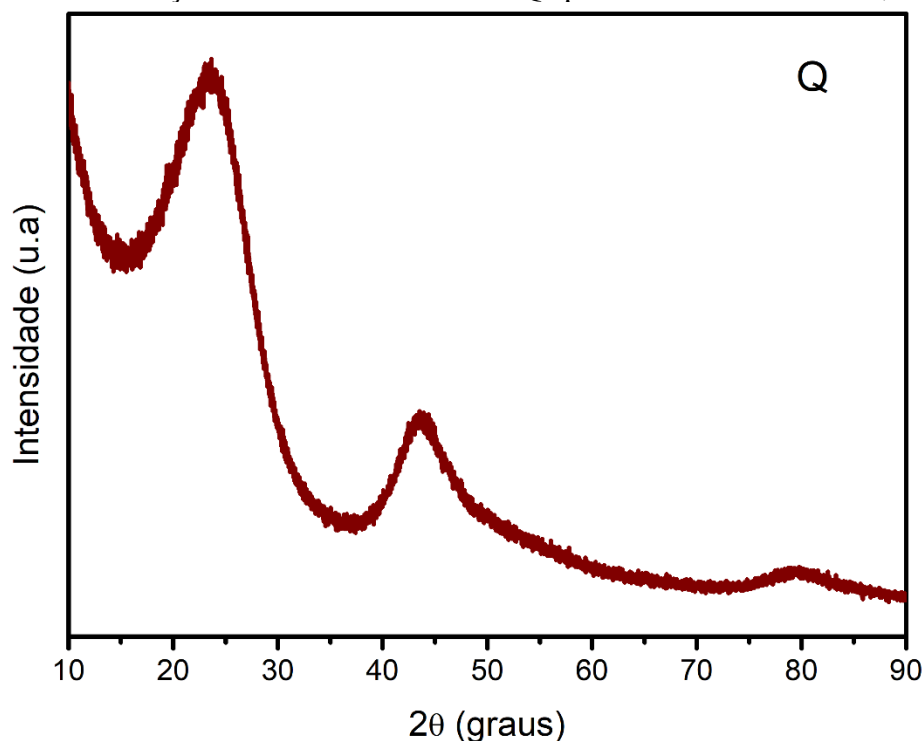
Fonte: próprio autor.

A coexistência das fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e ferro ($\alpha\text{-Fe}$) posterior o tratamento térmico a 1000°C ocorre, possivelmente, devido ao uso da atmosfera inerte (N_2) durante o procedimento, que não favorece a oxidação. No entanto, a ausência de oxigênio favorece a permanência de carbono residual nas amostras, comprovado pela análise TG da Figura 19, que devido a elevada temperatura, há a organização do carbono (RADOVIC, 2001; FEDOSEEVA *et al.*, 2012). Nota-se ainda que, a fase de carbono é melhor visualizada na amostra 5QFe, pois, visto que essa amostra foi sintetizada com maior quantidade de

quitosana, sugere superior quantidade de carbono residual resultando na cristalização do carbono visualizado no padrão de difração apresentado.

A amostra sem adição de ferro, Q, também foi submetida, após o tratamento térmico a 1000°C sob fluxo de N₂/2h, a análise de Difração de raios X e o resultado obtido está ilustrado na Figura 26.

Figura 26 - Difração de Raios X da amostra Q após tratamento a 1000°C, N₂/2h.

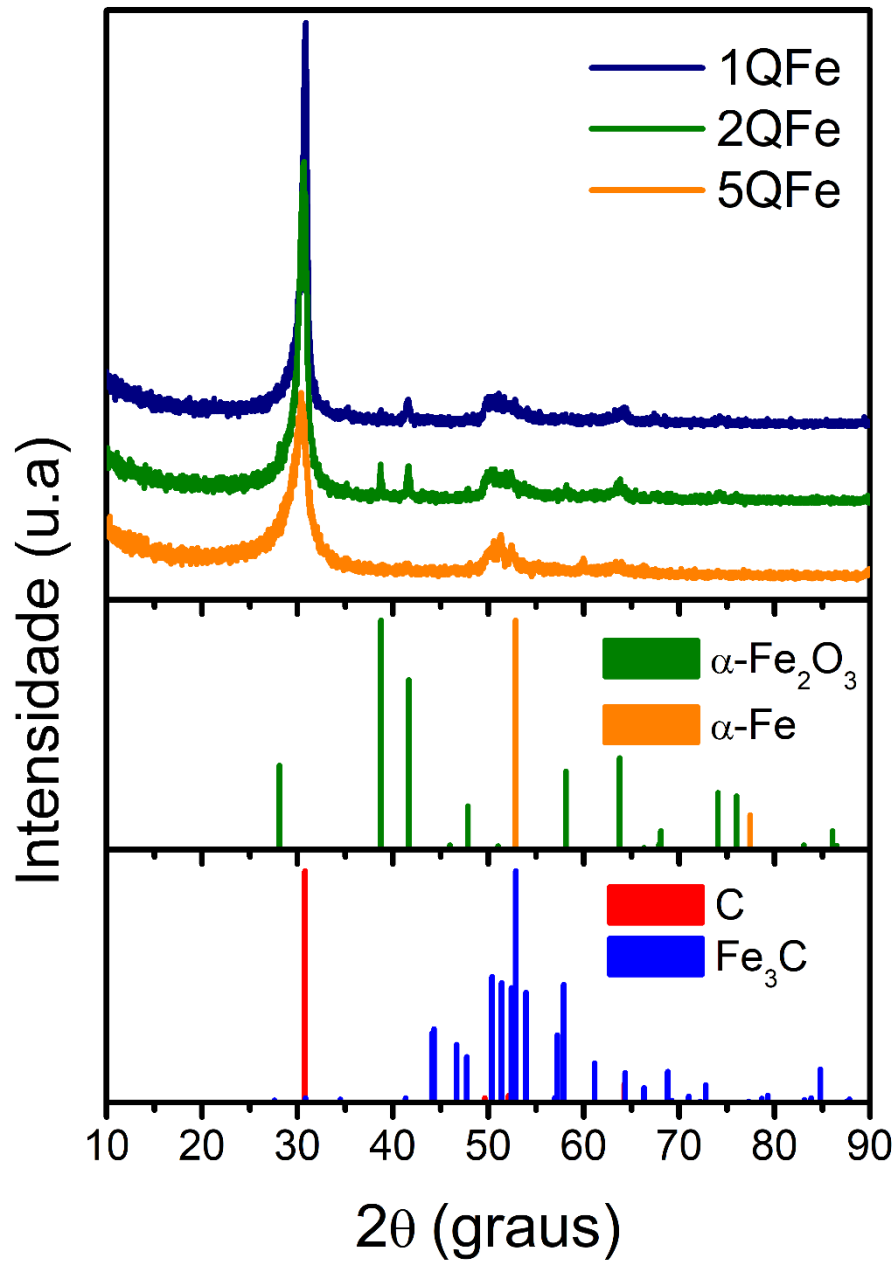


Fonte: próprio autor.

O perfil do difratograma observado para a amostra Q, apresenta largos picos, próximos a $2\theta = 23, 43$ e 80° , que podem ser indicativo da formação de grafeno (DU *et al.*, 2018), não observado nos materiais 1QFe, 2QFe e 5QFe. Este resultado sugere que a presença de ferro, na composição, é importante para ocorrer a formação de carbono grafítico, verificado nas demais amostras.

Após o tratamento a 1000°C, as amostras foram expostas a solução ácida, com HNO₃, e conforme evidenciado por FTIR (Figura 29) as amostras, mesmo após o tratamento com ácido nítrico, apresentam óxido de ferro em sua composição. As técnicas de TG e TPO por sua vez indicam a presença de carbono grafítico. Deste modo, para verificar a presença de fases cristalinas, após o processo de funcionalização com ácido nítrico, os materiais foram analisados por difração de raios X (DRX), cujos difratogramas são apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Difração de Raios X das amostras após tratamento com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

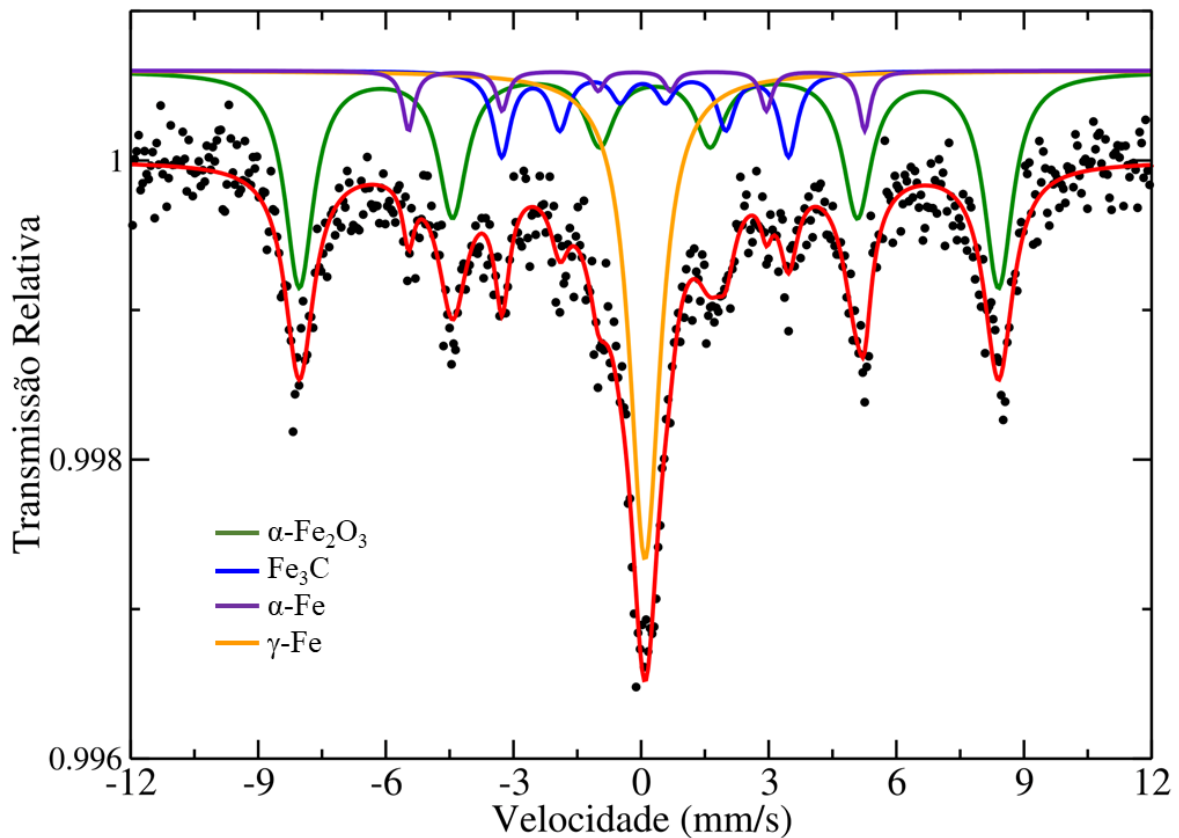
Os difratogramas evidenciam a presença de hematita (α -Fe₂O₃, JCPDS 073-2234), ferro metálico (α -Fe, JCPDS 001-1267), carbono grafítico (C, JCPDS 008-0415) e carbeto de ferro (Fe₃C, JCPDS 076-1877) nas três amostras. A intensidade relativa do pico referente a fase carbono grafítico apresenta decréscimo com o aumento da proporção Qts/Fe inicial. Observa-se também que as fases envolvendo ferro apresentam picos com baixa intensidade, que pode estar relacionado com a porção majoritária de carbono presente nas amostras, recobrando parte das fases, e ainda, devido às condições empregadas no tratamento com o ácido nítrico. Percebe-

se ainda a ausência da fase magnetita (Fe_3O_4), anteriormente visualizada na Figura 25. Tal fato pode ter ocorrido devido ao tratamento realizado com o ácido nítrico.

4.3.6 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer presente na Figura 33 é referente a amostra 5QFe posterior ao tratamento com ácido nítrico, e apresenta, de acordo com o perfil e os parâmetros hiperfinos exibidos na Tabela 1, ferro em diferentes sítios, pois verifica-se a presença de três sextetos e um singteto, em que o primeiro sexteto, com campo magnético hiperfino (B_{hf}) igual a 50,9 T, é associado a espécies Fe^{3+} da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (BRAGA; SALES; *et al.*, 2011; KUBÁNIOVÁ *et al.*, 2019), concordando com a análise de DRX (Figura 28), que indicou a formação dessa fase.

Figura 28 - Espectro Mössbauer da amostra 5QFe após tratamento com HNO_3 .



Fonte: próprio autor.

O segundo sexteto com deslocamento isométrico (δ) igual a $0,17 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e campo magnético hiperfino igual a 21,8 T, é relacionado ao carbeto de ferro, cementita (Fe_3C) (ZHONG *et al.*, 2018), enquanto o terceiro sexteto possui $B_{\text{hf}} = 33,3 \text{ T}$ e um $\delta = 0,02 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

correspondente ao ferro metálico, Fe^0 , na fase ferrita ($\alpha\text{-Fe}$) (GUTIERREZ-MUÑOZ *et al.*, 2013). Adicionando-se a esses sítios, o singlete obtido, que apresenta $\delta = 0,20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, é característico de outra fase do ferro metálico, a austenita ($\gamma\text{-Fe}$) (PECHOUSEK *et al.*, 2019).

Tabela 2 - Parâmetros hiperfinos.

Componente	Sítio	^a B_{hf} (T)	^b δ (mm/s)	^c Δ (mm/s)	^d Γ (mm/s)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sexteto 1	50,9	0,36	-0,14	0,81
Fe_3C	Sexteto 2	21,8	0,17	-0,05	0,50
$\alpha\text{-Fe}$	Sexteto 3	33,3	0,02	0,05	0,32
$\gamma\text{-Fe}$	Singlete	-	0,20	-	0,86

a = Campo magnético hiperfino; b = Deslocamento isométrico; c = Desdobramento quadrupolar elétrico; d = Largura de linha.

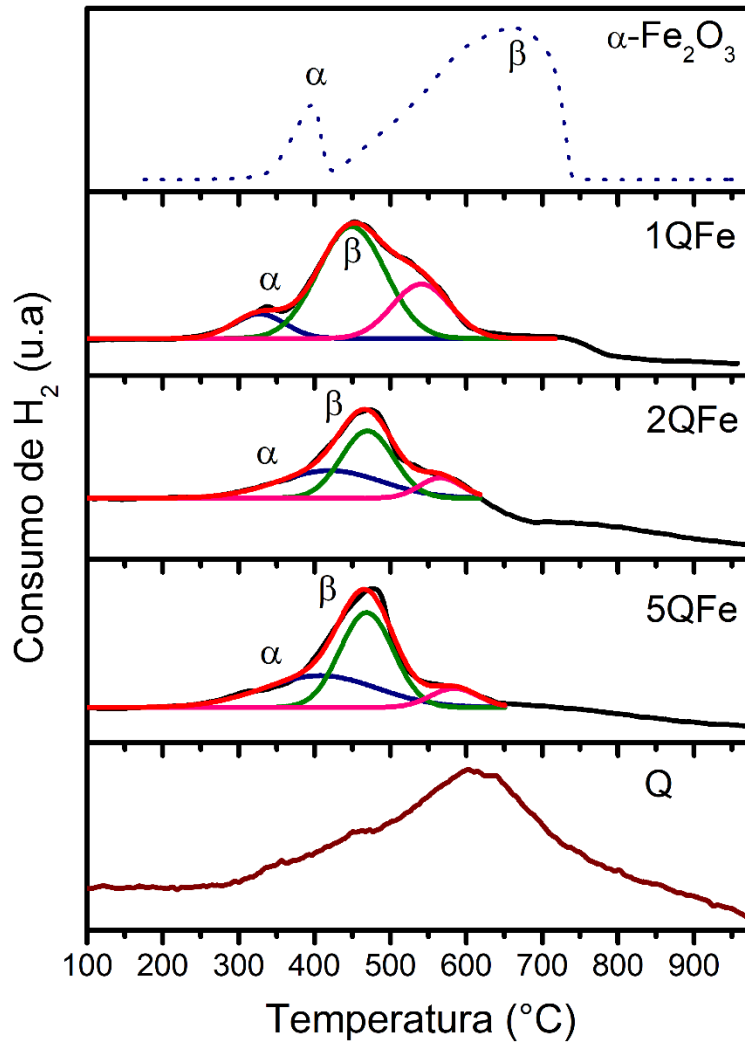
Fonte: próprio autor.

A coexistência das fases Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$ e $\gamma\text{-Fe}$, é resultado das condições impostas, 1000°C sob fluxo de N_2 pelo período de 2 h, durante o tratamento térmico utilizado na síntese, além da grande quantidade de carbono residual presente no material, oriundo da quitosana.

4.3.7 Redução a temperatura programada (TPR)

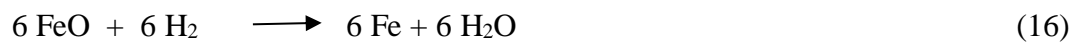
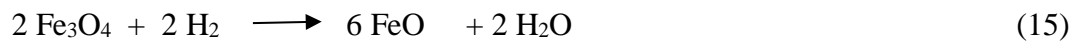
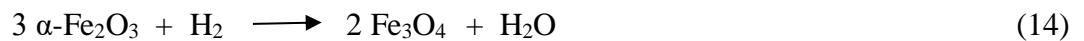
Os perfis de consumo de hidrogênio obtidos via TPR das amostras após tratamento com ácido nítrico, indicados na Figura 29, são similares ao apresentado pela hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), amostra de referência. No entanto, o processo de consumo de H_2 apresentado pelas amostras 1QFe e 5QFe ocorrem até a temperatura de 620°C e 540°C , respectivamente. Sendo estas temperaturas bem inferiores às apresentadas pelas amostras 2QFe e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Figura 29 - Redução a Temperatura Programada das amostras após tratamento com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

Sabe-se que a primeira banda de consumo de H₂, entre 350°C e 400°C é devido a redução parcial do óxido de ferro, de hematita para magnetita (Fe₃O₄) (RAMOS *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2014), conforme equação 14.



A segunda banda de consumo de H₂, acima de 400°C, está relacionada aos processos de redução conforme equações 15 e 16, com formação de wüstita (FeO) e ferro metálico (Fe), respectivamente. Deste modo, considerando as áreas relativas entre os picos de consumo de H₂ (A_β/A_α), área do pico α e área do pico β , observa-se que a amostra 5QFe

apresenta razão A_{β}/A_{α} próxima de cinco (5,3); enquanto que para as amostras 1QFe e 2QFe temos razão de 6,1 e 7,2, respectivamente.

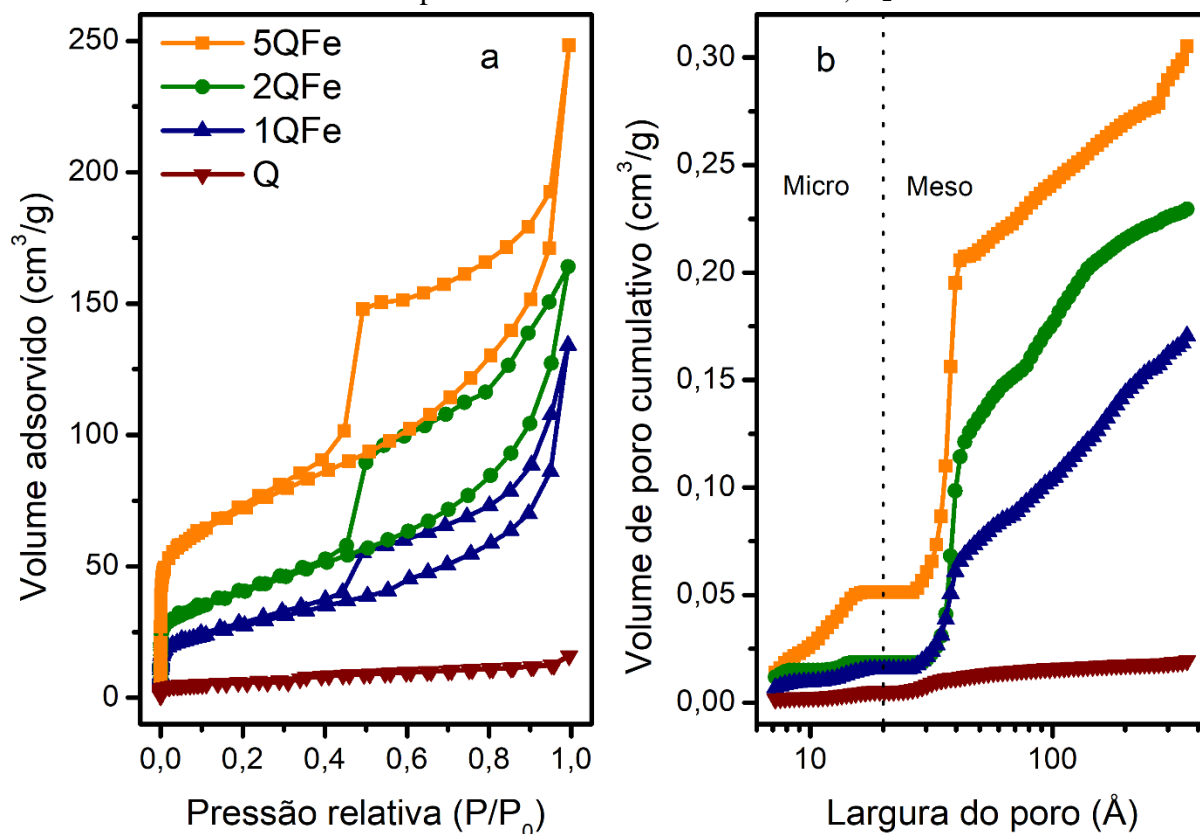
Observa-se um acréscimo na temperatura de redução a medida que ocorre o aumento da proporção Qts/Fe, sugerindo que o óxido de ferro está recoberto pelo carbono, dificultando o processo de redução. No entanto, as amostras, por possuírem óxido de ferro majoritariamente na fase hematita, apresentam perfil de consumo de H_2 similar a amostra de referência (α - Fe_2O_3), sugerindo que o óxido de ferro presente é totalmente reduzido. Porém, verifica-se que este perfil de redução ocorre em temperaturas inferiores ao da hematita (α - Fe_2O_3), que pode ser justificado pela presença da fase cementita (Fe_3C), identificada nas amostras pelas técnicas de DRX e Mössbauer.

Além da análise de TPR realizada para as amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe, também foi feito o ensaio para amostra Q e verificou-se a formação de um perfil semelhante a hematita, com um ombro próximo a $400^{\circ}C$ e uma banda de consumo de H_2 acima de $600^{\circ}C$. Este resultado corrobora com o obtido na técnica FTIR (Figura 24), que indicou um sinal na faixa de vibração de Fe-O.

4.3.8 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras nas diferentes proporções Qts/Fe foram realizadas após o tratamento térmico a $1000^{\circ}C$, $N_2/2h$ e seus perfis encontram-se exibidos na Figura 30.

Figura 30 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (a) e distribuição de poros (b) para as amostras após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.



Fonte: próprio autor.

Os perfis de adsorção/dessorção das amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe, ilustrado na Figura 30a, sugerem que os materiais apresentam mesoporos, com isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2(a) (THOMMES *et al.*, 2015). A área superficial específica de cada amostra, calculada pelo método BET, e a porosidade, calculada pelo método NLDFT (*non-local density functional theory*), encontram-se listados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção/dessorção de N₂.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
1QFe	96	0,17	38
2QFe	142	0,23	40
5QFe	243	0,31	38
Q	20	0,019	32

Fonte: próprio autor.

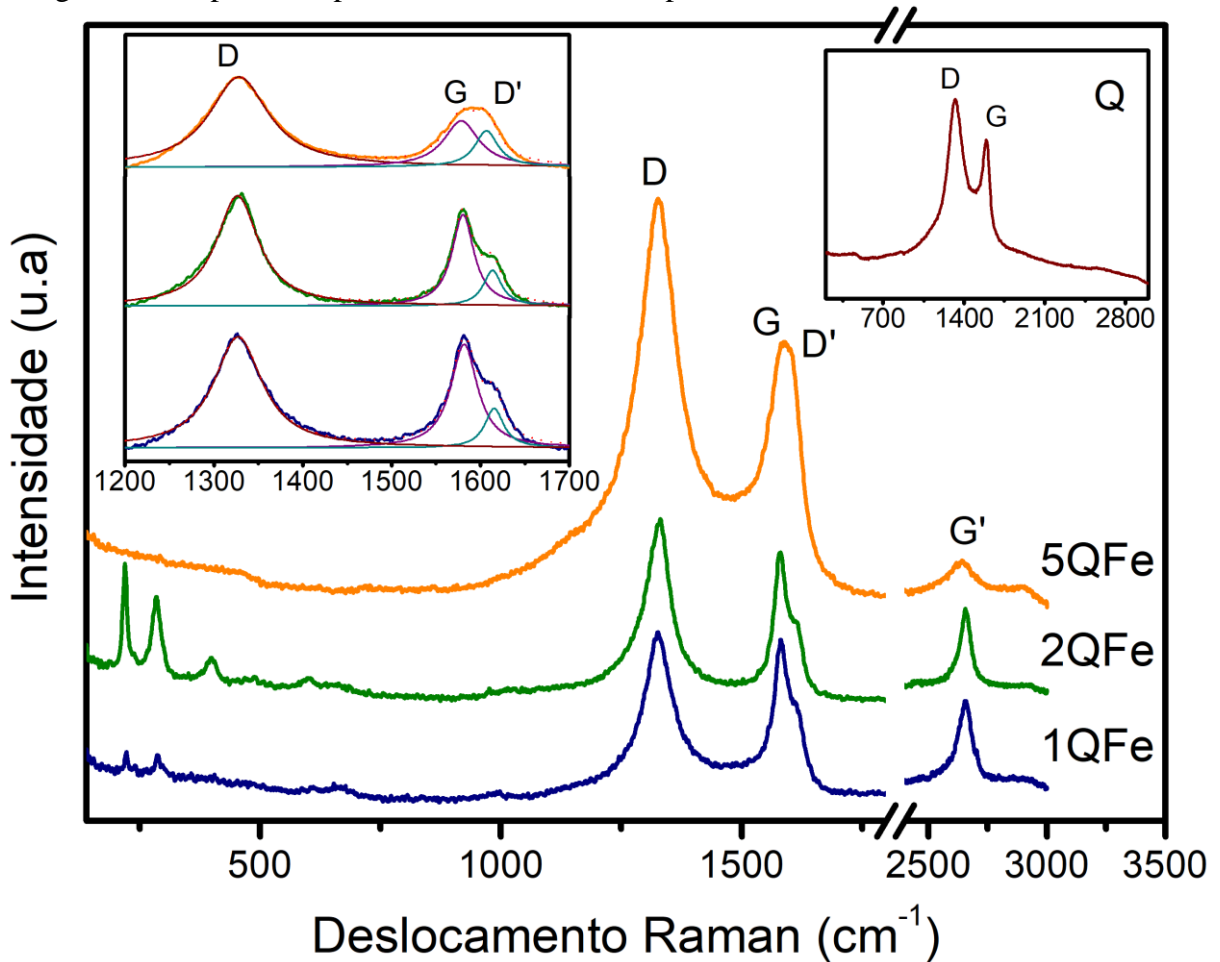
De acordo com os valores calculados para área superficial e porosidade, presentes na Tabela 3, observa-se um acréscimo na área superficial com a diminuição da quantidade de ferro no material. De igual modo, a distribuição do volume de poros cumulativo apresenta a mesma tendência. No entanto, a largura média dos poros apresenta valores similares. Tais valores, apesar de se encontrarem na ordem de mesoporos (20 - 500 Å), na Figura 30b observa-se a presença de um considerável volume de poros cumulativo com largura média na região de microporos (< 20 Å), principalmente para a amostra 5QFe.

Já a amostra Q, de acordo com a Figura 30 e Tabela 3, possui uma baixa área superficial, assim como o volume de poros cumulativo, porém a largura média dos poros apresenta um valor próximo do observado nas demais amostras que contém ferro. Estes resultados indicam que a presença de ferro, ao comparar-se a amostra Q com a 5QFe, auxilia no acréscimo da área superficial do material e aumento de microporos, porém ao aumentar o teor do metal, amostras 2QFe e 1QFe, ocorre um decréscimo da área superficial e de microporos, sugerindo que houve um processo de sinterização ou pode estar ligado à crescente organização cristalina observada nessas amostras por DRX (Figura 25), em que as amostras com maior grau de cristalinidade apresentaram menor valor de área superficial.

4.3.9 Espectroscopia Raman

As amostras foram avaliadas por espectroscopia Raman, como forma de coletar informações sobre a estrutura da fase carbono formada, apresentada através da técnica DRX. Na Figura 31 encontra-se ilustrado o resultado da análise de espectroscopia Raman para os materiais após o tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h. Verifica-se nas amostras, picos característicos referentes ao carbono, localizados em 1325 cm⁻¹, 1581 cm⁻¹ e 2660 cm⁻¹, conhecidos como bandas D, G e G' ou 2D, respectivamente.

Figura 31 - Espectroscopia Raman das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.



Fonte: próprio autor.

A banda D está relacionada com as vibrações provenientes de defeitos em carbonos sp^2 do grafeno ou da borda do grafeno, a banda G é associada ao alongamento das ligações longitudinais e transversais do carbono sp^2 do grafeno e a banda G' ou 2D é a segunda ordem da banda D e está relacionada com os defeitos e a quantidade de camadas de grafeno, (QIN *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2015). Observa-se junto à banda G, a formação de ombro localizado em 1615 cm^{-1} , chamado banda D' e também está relacionada com a desordem e defeitos no grafeno (DATSYUK *et al.*, 2008). Fazendo-se uma relação entre intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), presente na Tabela 4, é possível obter valores que fornecem informações relativas à qualidade do carbono; de modo que quanto menor a razão I_D/I_G , melhor será a qualidade do material carbonáceo (QIN *et al.*, 2014; XIN *et al.*, 2015).

Tabela 4 - Relação I_D/I_G das amostras após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.

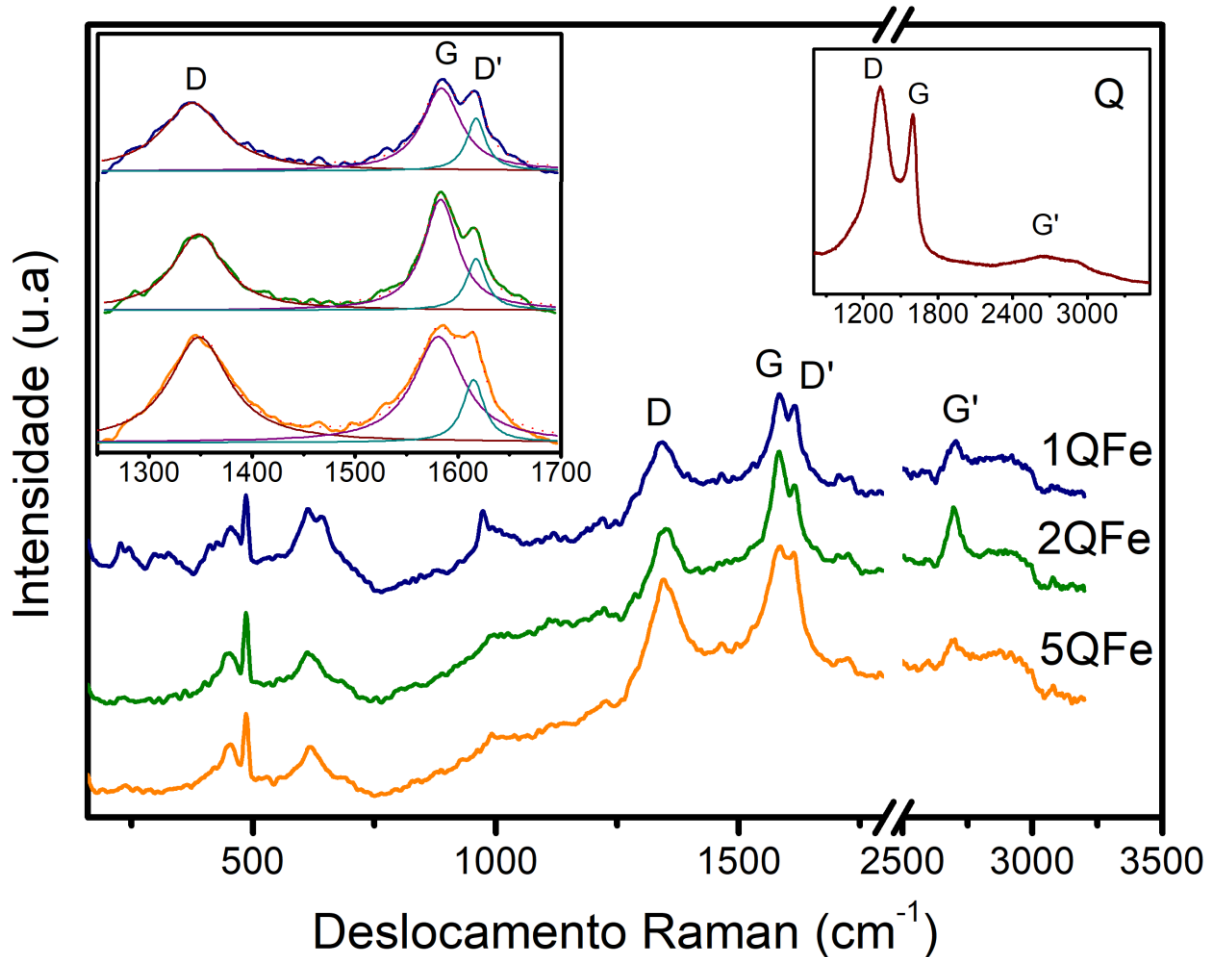
Amostras	I_D/I_G
1QFe	1,08
2QFe	1,21
5QFe	1,97
Q	1,23

Fonte: próprio autor.

Através da razão entre as bandas D e G (I_D/I_G) observa-se que o acréscimo de ferro promove melhor organização do carbono, pois apresenta a menor relação I_D/I_G , concordando com a análise de DRX, presente na Figura 30, em que se verifica para esta amostra, através da largura e intensidade, maior grau de cristalinidade. A elevada razão I_D/I_G obtida nas amostras indica que maior presença de carbono com hibridização do tipo sp^3 , assim como mais defeitos na estrutura dos materiais (DEEMER *et al.*, 2017).

Observa-se ainda picos em baixa frequência, melhor observado nas amostras 1QFe e 2QFe, em 219, 283, 398 e 598 cm^{-1} , indicativos da presença de óxido de ferro da hematita (α -Fe₂O₃) (YANG *et al.*, 2014), que corrobora com o DRX apresentado na Figura 25.

Os materiais funcionalizados também foram avaliados por espectroscopia Raman, conforme indicado na Figura 32. O resultado apresenta picos semelhantes aos encontrados nos materiais anterior ao tratamento com ácido nítrico (Figura 31), referentes ao carbono grafítico, localizados em 1345 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , as bandas D, G e G' ou 2D, respectivamente.

Figura 32 - Espectroscopia Raman das amostras após tratamento com HNO_3 .

Fonte: próprio autor.

Conforme já mencionado, a banda D está relacionada com as vibrações provenientes de defeitos em carbonos sp^2 do grafeno ou da borda do grafeno, a banda G é associada ao alongamento das ligações longitudinais e transversais do carbono sp^2 do grafeno e a banda G' ou 2D é a segunda ordem da banda D e está relacionada com os defeitos e a quantidade de camadas de grafeno. Além destas bandas, também se verifica junto à banda G, a formação de ombro localizado em 1620 cm^{-1} , a banda D' e também está relacionado com a desordem e defeitos no grafeno.

O espectro observado para a amostra Q (gráfico inserido) apresenta semelhança quanto a posição em relação com os demais materiais Qts/Fe, (bandas D em 1337 cm^{-1} e G em 1596 cm^{-1}), porém ao comparar-se a intensidade das bandas entre as amostras, verifica-se que o material sem adição de ferro, Q, possui a banda D mais intensa que a banda G, indicando que o grau desordem e/ou defeitos, referente a banda D, é maior que o grau de organização das camadas de grafeno, relacionado a banda G, concordando com o observado na análise DRX na

Figura 27, em que não é verificado pela técnica a formação de carbono cristalino. A larga e baixa intensidade da banda G', entre 2500 e 3000 cm^{-1} , indica a formação de multicamadas de grafeno no material (KUMAR *et al.*, 2017).

A relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos materiais após o tratamento com ácido nítrico, inseridas na Tabela 5, apresenta menor razão I_D/I_G , quando comparadas com o resultado anteriormente exibido, indicando que este procedimento com HNO_3 diminuiu os sítios com defeitos e carbono com hibridização do tipo sp^3 .

Tabela 5 - Relação I_D/I_G das amostras após tratamento com HNO_3 .

Amostras	I_D/I_G
1QFe	0,82
2QFe	0,69
5QFe	1,01
Q	1,14

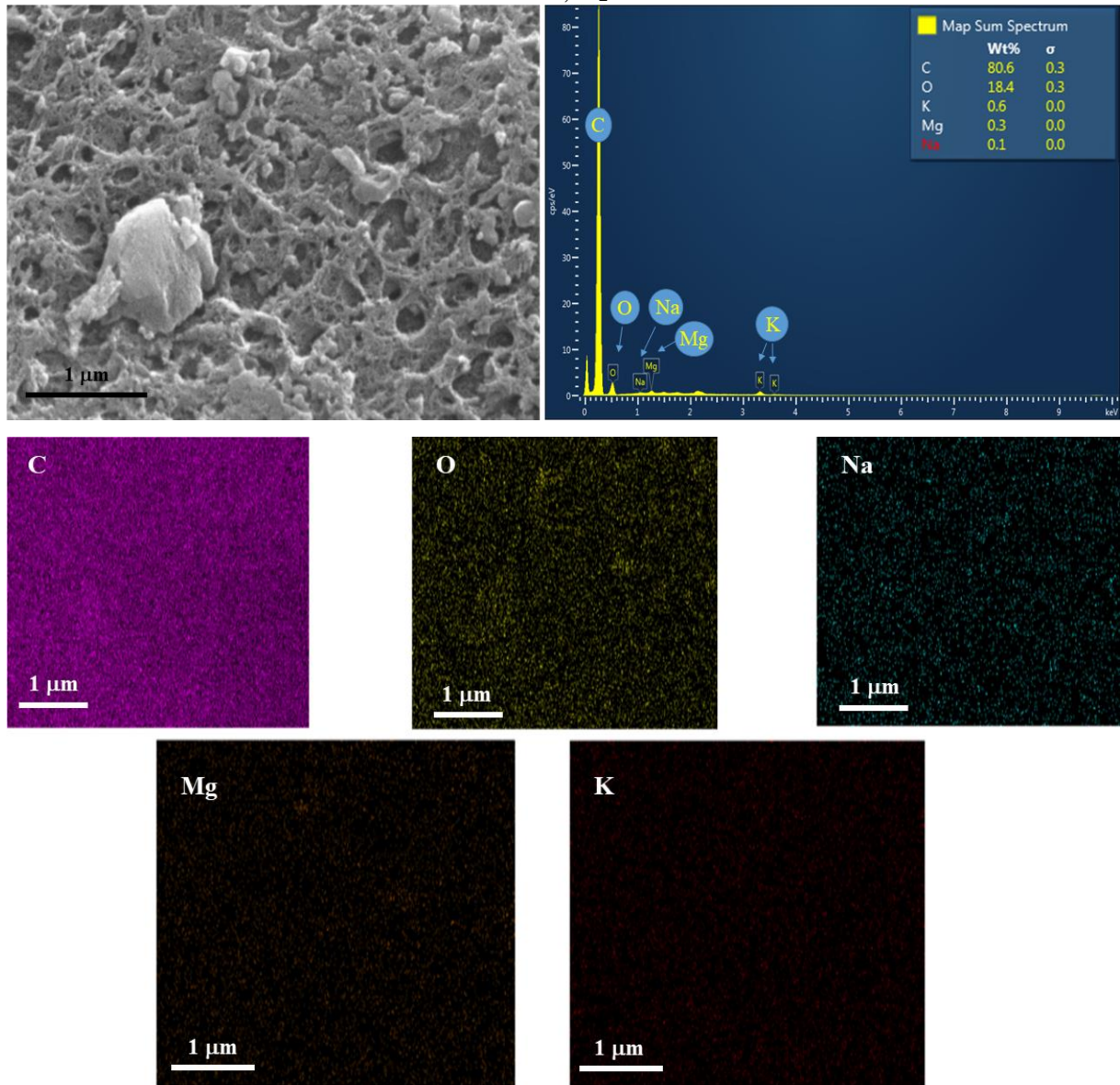
Fonte: próprio autor.

Os picos obtidos em baixa frequência, observados em maior relevância na amostra que contém mais ferro (1QFe), em 225, 245, 295, 415, 611 e 650 cm^{-1} , são referentes a modos vibracionais da fase óxido de ferro da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em 324 cm^{-1} pode referir-se a vibrações da fase magnetita (Fe_3O_4) e em 484 cm^{-1} pode relacionar-se a fase goethita (FeO(OH)) (FARIA, DE; LOPES, 2007; YANG *et al.*, 2014; DIAS *et al.*, 2017; MARKOVSKI *et al.*, 2017). Estas últimas, magnetita e goethita, não foram observadas nas técnicas de DRX e Mössbauer, devido provavelmente a limitação das técnicas.

4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de obter informações sobre a presença de ferro na amostra Q, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), registrada nas Figuras 33, 34 e 35, foi realizada após as etapas de tratamento térmico a 1000°C, funcionalização com HNO_3 e após a análise de redução a temperatura programada (TPR), respectivamente.

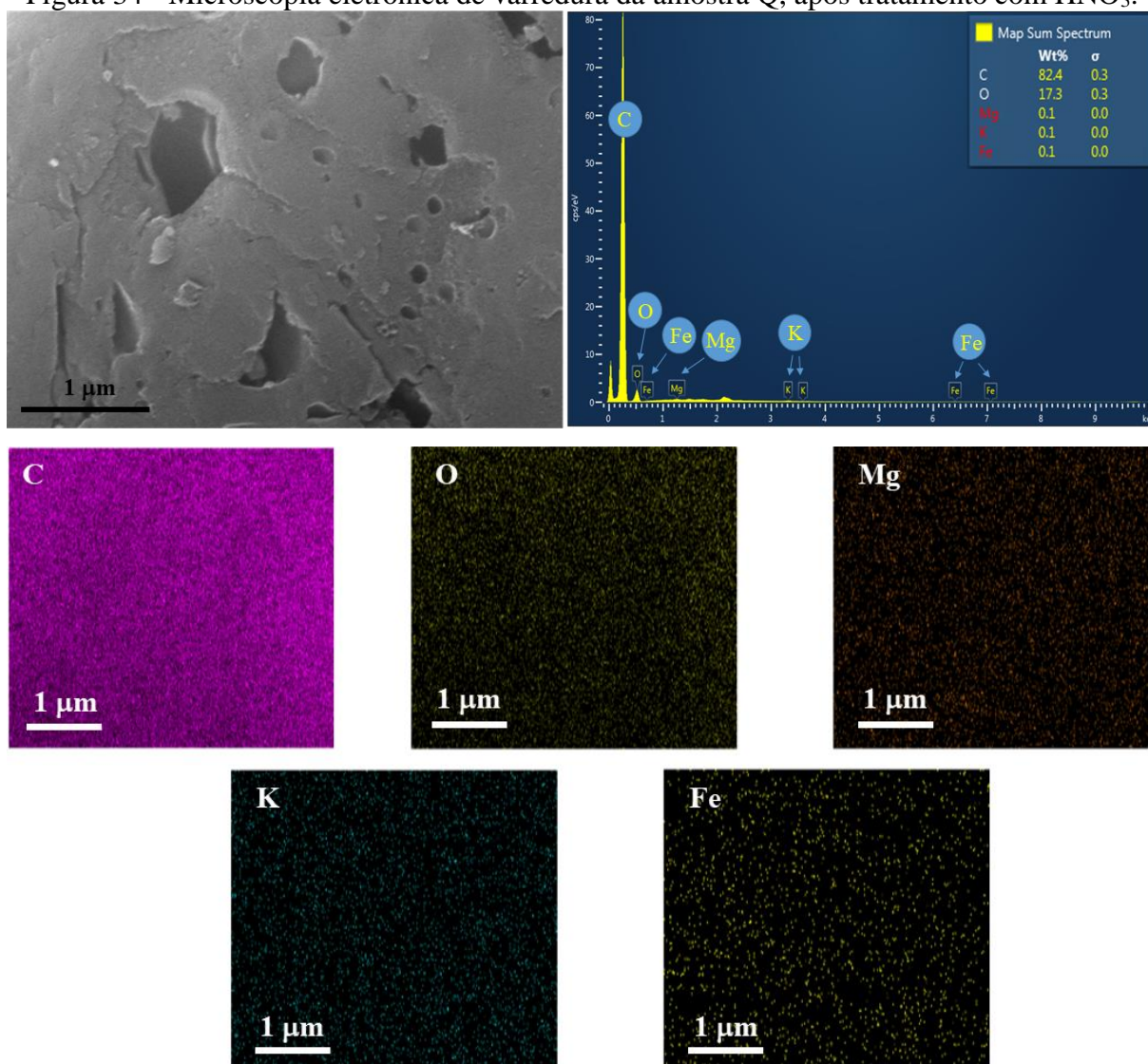
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Q, após tratamento térmico a 1000°C, N₂/2h.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 33, referente à amostra após o tratamento térmico a 1000°C, foi identificado os elementos carbono, oxigênio, potássio, magnésio e sódio, porém não foi verificado a presença de ferro. No entanto, tal elemento pode estar fora do espaço analisado ou ainda, recoberto pelo carbono.

Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Q, após tratamento com HNO₃.

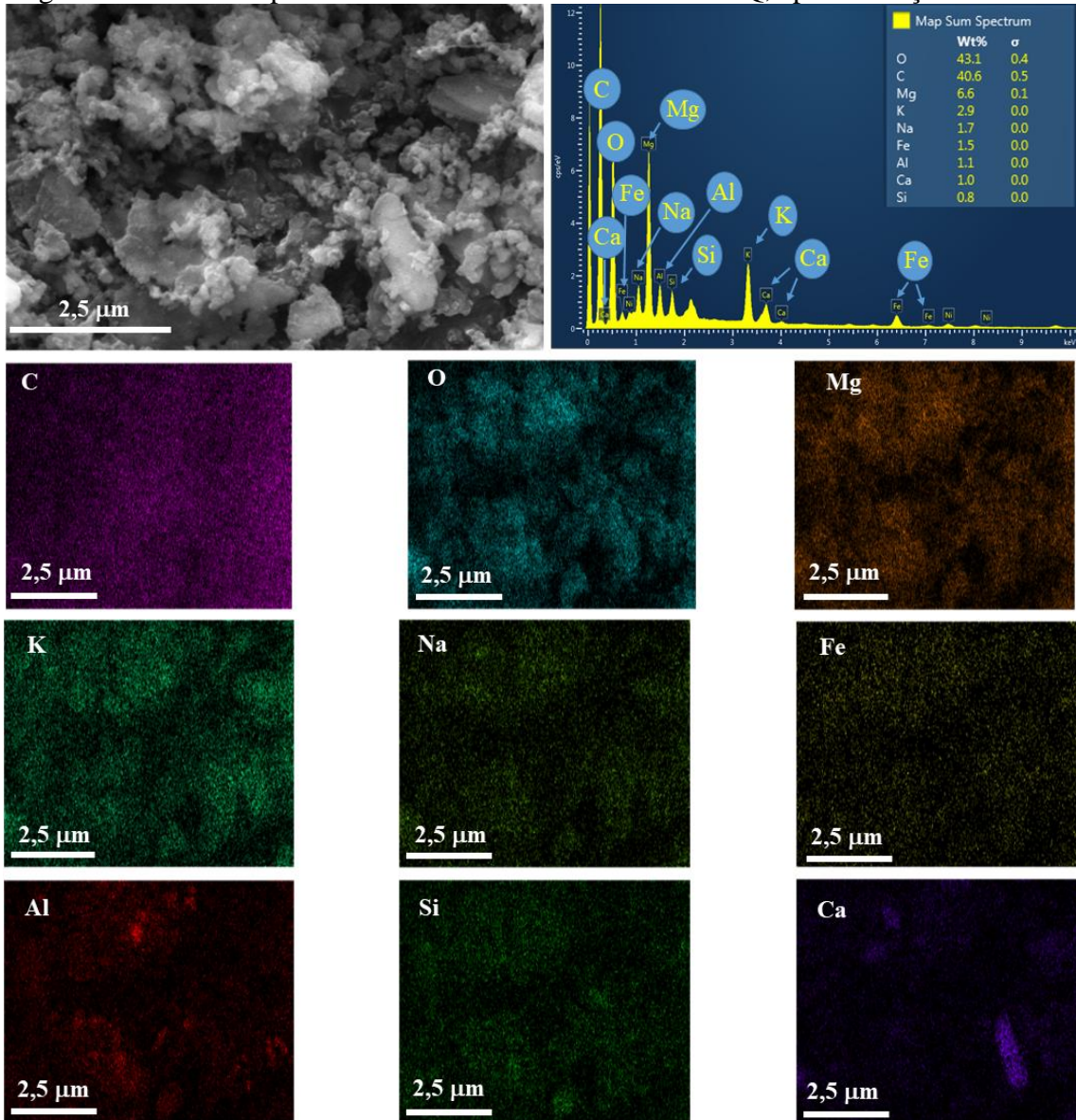


Fonte: próprio autor.

A análise da amostra Q após o procedimento de funcionalização com ácido nítrico, Figura 34, também apresentou os elementos identificados anterior a esse processo, porém, além desses, foi detectada a presença de ferro, confirmando os resultados obtidos pelas análises de infravermelho e redução a temperatura programada, nas Figuras 24 e 29, respectivamente.

Posterior a análise de TPR a amostra foi submetida a um processo de calcinação na temperatura de 500°C sob fluxo de ar, durante uma hora, de modo a oxidar as espécies metálicas existentes e reduzir o teor de carbono, para melhor identificação dos elementos presentes na estrutura do material, exibidas na Figura 35 que conforme o esperado, apresentou, além do elemento de interesse (ferro) e dos já verificados nas Figura 33 e 34, componentes como cálcio, alumínio e silício, que podem ser impurezas da quitosana.

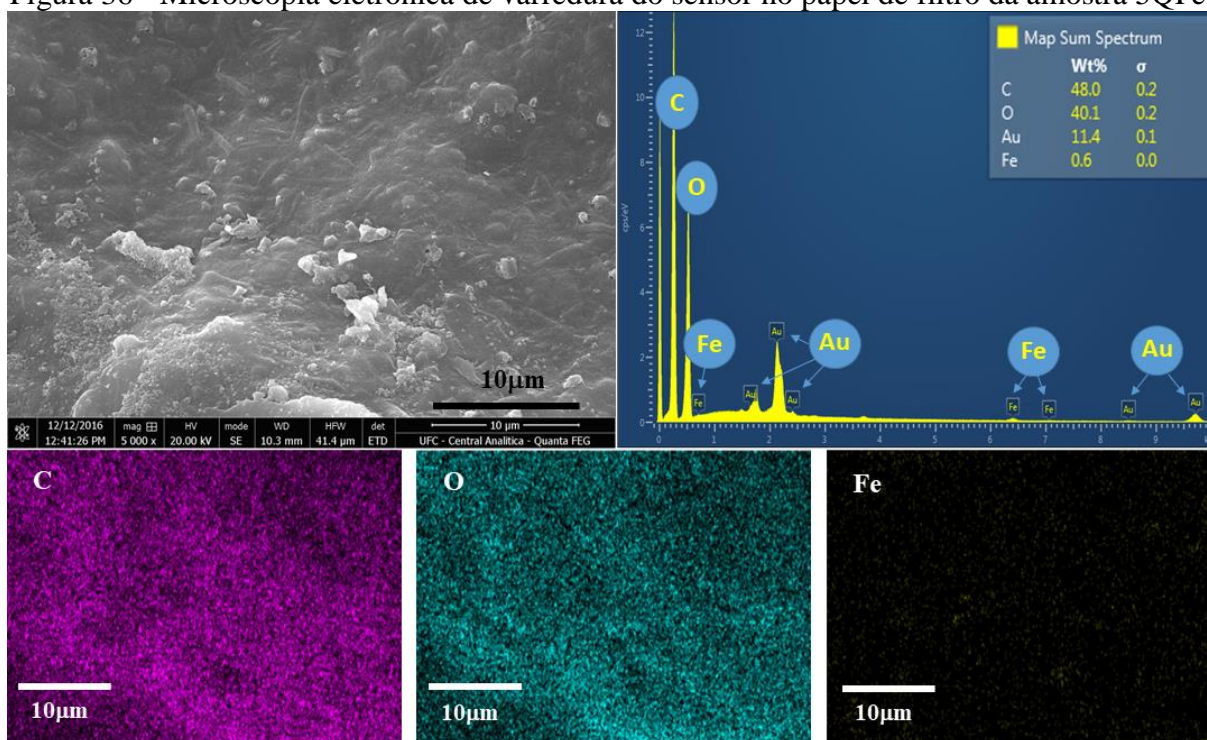
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Q, após oxidação no forno.



Fonte: próprio autor.

A característica morfológica do sensor preparado com a amostra 5QFe foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e está ilustrada na Figura 36, em que é possível visualizar a dispersão dos elementos presentes no material, de acordo com o mapeamento inserido e o espectro com as porcentagens dos elementos identificados.

Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura do sensor no papel de filtro da amostra 5QFe.



Fonte: próprio autor.

Considerando a ampliação utilizada (5kx), a baixa quantidade de ferro detectada é homogeneamente bem distribuída, e dentro do limite da técnica a composição da amostra é basicamente de carbono, ferro e oxigênio. O baixo teor de ferro observado (0,6%) é consistente com o tratamento químico imposto anteriormente; primeiramente com a solução de HF e posteriormente com a solução de HNO₃. Por outro lado, a alta quantidade de oxigênio (40,1%) é consistente com a funcionalização da estrutura de carbono e a presença da fibra de algodão no sensor.

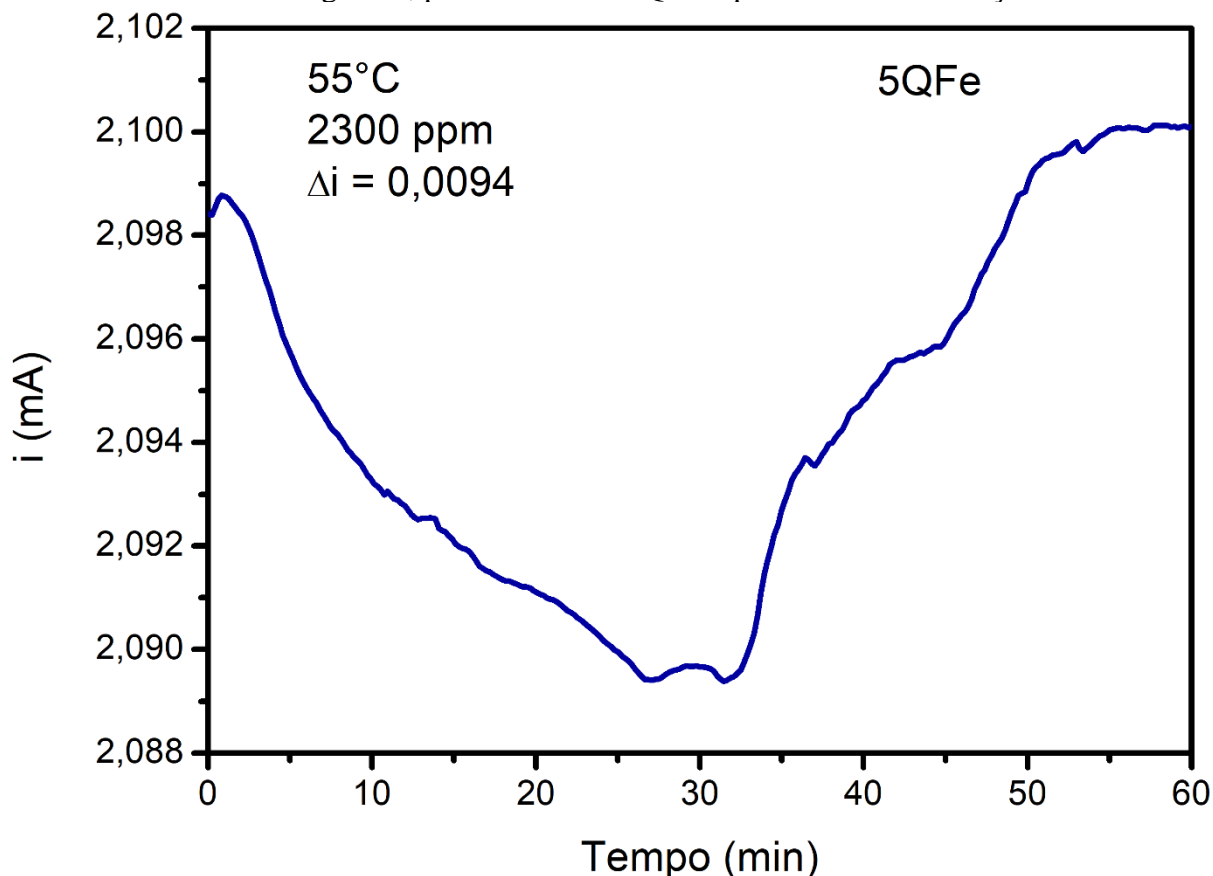
4.3.11 Teste de resposta do sensor

As amostras sintetizadas conforme a metodologia descrita no item 3.2.1, foram testadas como sensor para metanol após serem funcionalizadas com a solução 0,3 M de ácido nítrico a 100°C durante 30 min. A preparação dos sensores contendo carbono e ferro ocorreu de acordo com o detalhado no item 3.2.2.1 e os testes segundo as condições presentes no item 3.2.5 nas temperaturas 30, 40 e 55°C e concentrações 41780 e 2300 ppm de metanol.

O sensor preparado com a amostra 5QFe, que apresentou cerca de 8% em massa de material residual (análise TG, Figura 20), e a menor organização cristalina do carbono (DRX), encontra-se relatado a seguir. A Figura 37 mostra o tempo de recuperação necessário para a

corrente retornar ao valor inicial, com a remoção de metanol do sistema gasoso. Observa-se um tempo relativamente grande (30 min) para esse processo, valor similar ao tempo necessário para atingir a máxima deflexão devido à introdução do metanol. Este comportamento sugere um efeito da porosidade e, portanto, da espessura da camada depositada.

Figura 37 - Variação da corrente com a exposição ao metanol e sua recuperação após remoção do metanol do sistema gasoso, para o material 5QFe depois da funcionalização com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

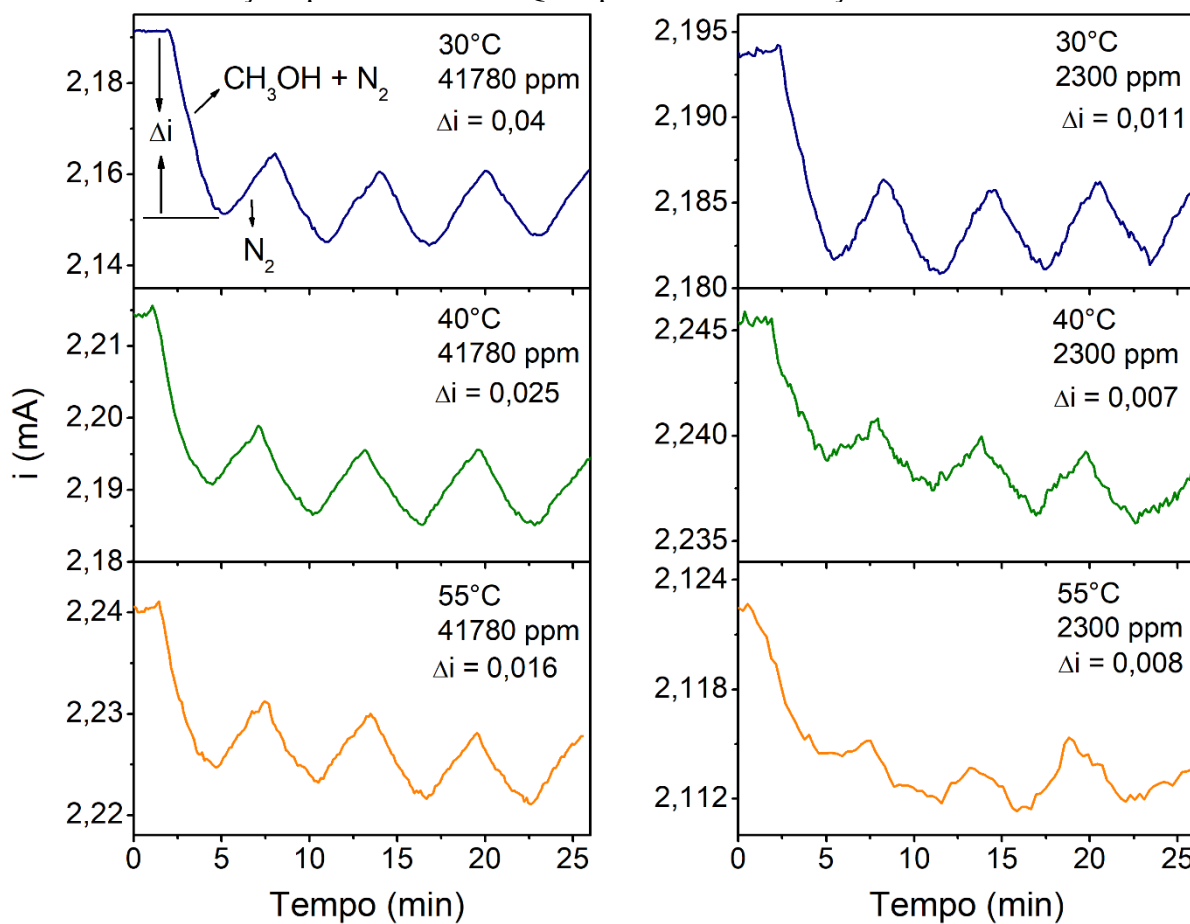
Por outro lado, nos primeiros cinco minutos da exposição ao vapor de metanol observa-se uma alta taxa de variação da corrente. Porém, considerando o intervalo de tempo entre cinco e trinta minutos, a razão de queda da corrente apresenta um declínio gradual, que pode ser devido a vários grupos funcionais gerados no processo. Acredita-se que os locais de maior afinidade com metanol devem ser ocupados primeiramente, e aqueles com menor afinidade, ou devido ao efeito da espessura do sensor, devem ser ocupados após um tempo superior de exposição ao metanol. Esse efeito da espessura não pode ser descartado, uma vez que a Figura 37 mostra uma alta razão de aumento de corrente para os primeiros minutos de ausência de metanol na corrente gasosa. No entanto, tal comportamento pode ser devido ao

efeito de um grupo funcional diferente, que possui maior interação com o metanol, visto que o local com menor afinidade para o metanol deve apresentar uma dessorção mais rápida do gás.

Portanto, os testes subsequentes de resposta do sensor foram realizados considerando a resposta para os primeiros cinco minutos de exposição ao metanol, seguidos por apenas cinco minutos de tempo de dessorção. A resposta do sensor assim obtida para a amostra 5QFe, é apresentada na Figura 38.

Sob tal condição experimental, observa-se uma elevada variação de corrente, que é afetada pela temperatura e pela pressão de vapor do metanol. Como sugerido na Figura 37, os locais com afinidade superior, ocupados primeiramente, apresentam uma baixa taxa de dessorção de metanol. Conseqüentemente, a corrente elétrica não retorna ao valor inicial com apenas cinco minutos após a remoção do metanol do fluxo gasoso.

Figura 38 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol em diferentes condições para o material 5QFe após a funcionalização com HNO₃.

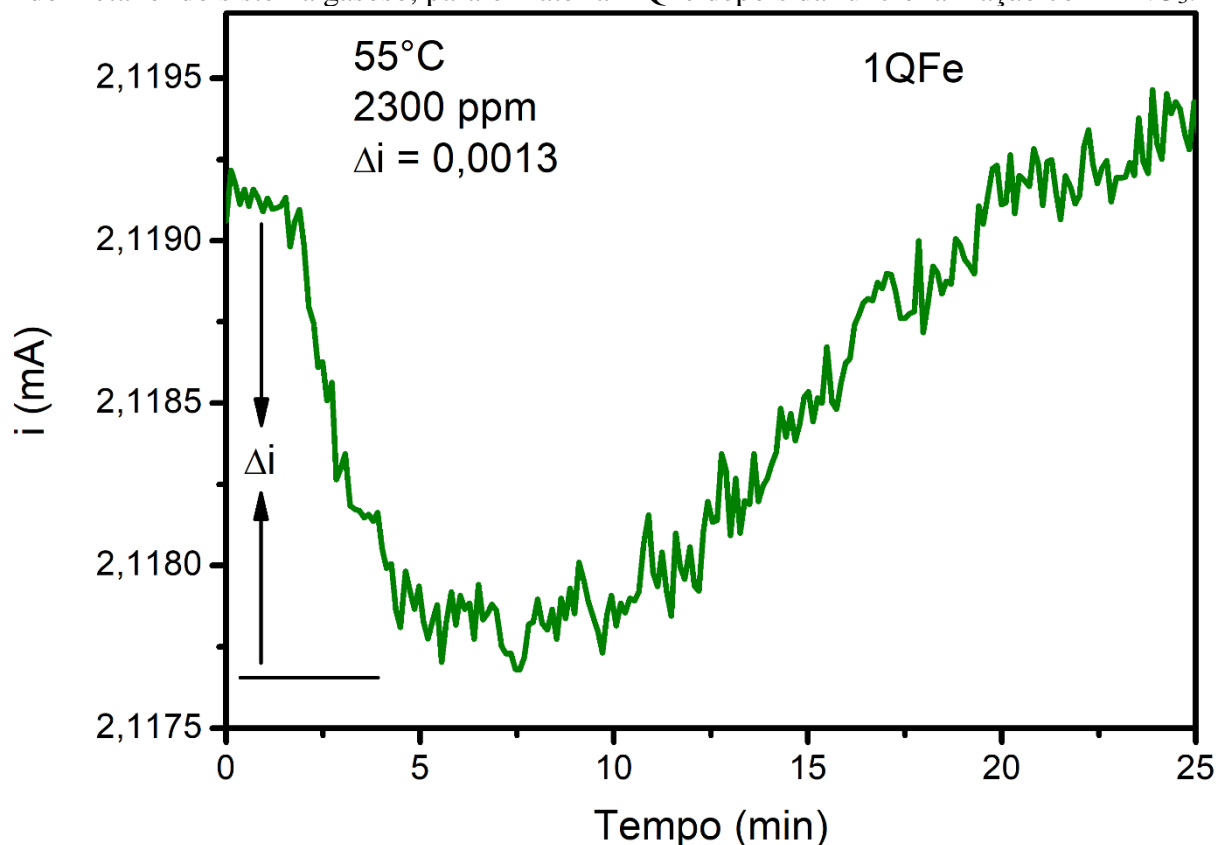


Fonte: próprio autor.

Por outro lado, a alta pressão de vapor de metanol e/ou temperatura mais baixa, o sinal do sensor é reproduzível. A Figura 39 indica que em altas temperaturas e baixa pressão de vapor de metanol, a reprodutibilidade é prejudicada pelo curto espaço de tempo. No entanto, para uma superfície limpa, observa-se a detecção de metanol, apontando para a presença de sítios capazes de adsorver metanol a alta temperatura.

O sensor preparado com a amostra 1QFe, que segundo o observado pela análise térmica da Figura 20 apresenta aproximadamente 14% em massa de resíduo e conforme o DRX possui a maior organização de carbono, é apresentado a seguir. Na Figura 39 verifica-se o tempo de recuperação da corrente ao valor inicial quando o metanol é retirado do sistema após 10 min de contato com o sensor, que semelhante ao ilustrado na Figura 37 para a amostra 5QFe, apresenta um valor próximo a 30 min.

Figura 39 - Variação da corrente com a exposição ao metanol e sua recuperação após remoção do metanol do sistema gasoso, para o material 1QFe depois da funcionalização com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

O teste da Figura 39 foi realizado nas mesmas condições que o realizado para a amostra 5QFe na temperatura de 55°C e 2300 ppm de concentração de metanol. No entanto, de acordo com a variação de corrente obtida (Δi), verifica-se que esta amostra apresenta menor

sensibilidade a metanol que a amostra anterior, pois esta exibiu, em comparação a da Figura 37, menor deflexão da corrente, que corrobora com o observado na análise textural dos materiais (Figura 30), na qual constatou-se para a amostra 1QFe menor área superficial e volume de poros, indicando que provavelmente há menos sítios disponíveis para ocorrer a adsorção do metanol. Tal resultado, também concorda com os valores das razões I_D/I_G obtidos pelo Raman, apresentados na Tabela 5, em que se verifica, para a amostra 1QFe, menor razão I_D/I_G , indicando menor quantidade de defeitos na amostra 1QFe.

Além disso, a maior deflexão verificada para o material 5QFe na adsorção de metanol, também pode estar relacionado com uma maior presença de grupos funcionais na estrutura do material, pois através das análises TG e TPO presente nas Figuras 20 e 22, respectivamente, foi verificado que a amostra 5QFe apresenta combustão do carbono em temperatura inferior as demais amostras, indicando que no material com maior teor de carbono provavelmente ocorreu, com a exposição ao ácido nítrico, maior inserção de grupos funcionais, conforme já discutido anteriormente.

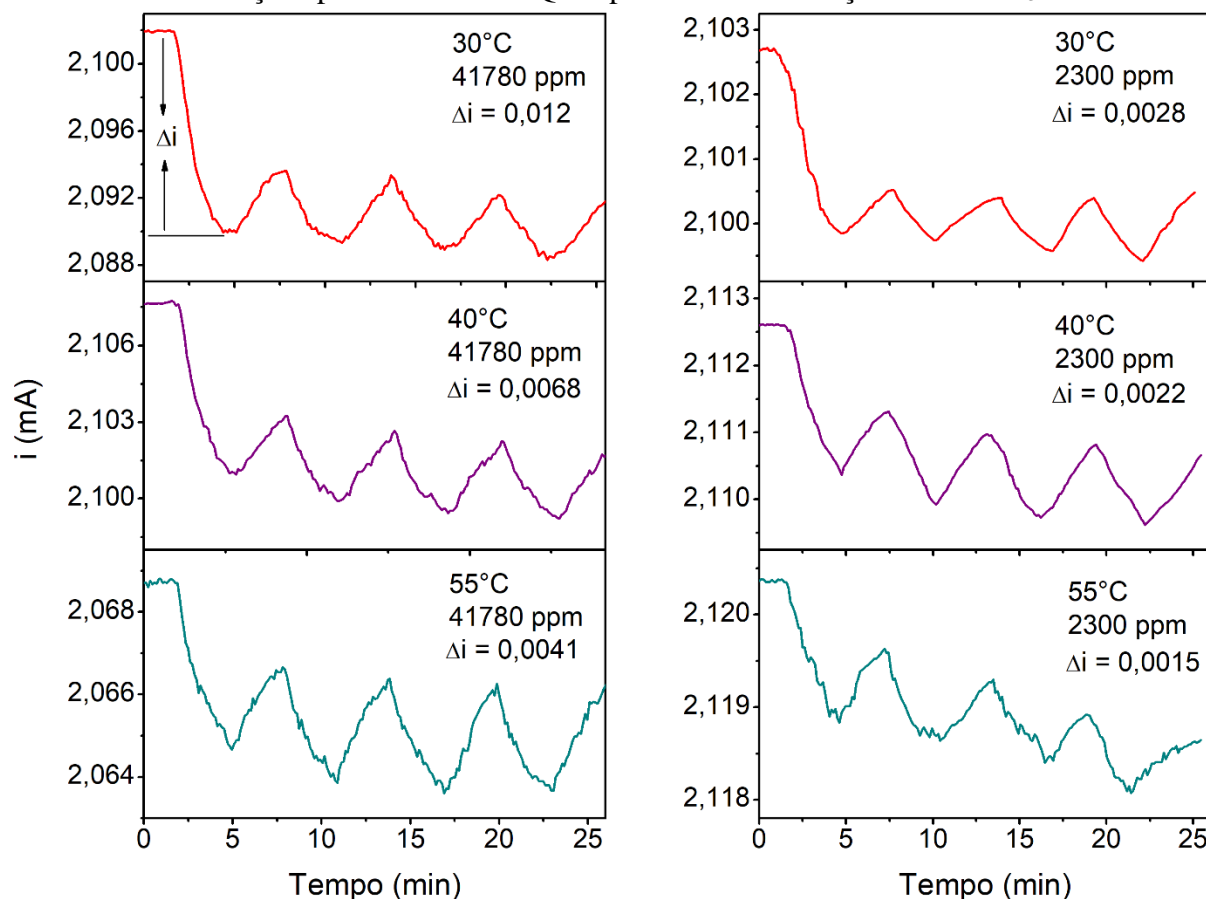
Semelhantemente à amostra 5QFe, realizou-se testes em outras temperaturas (30, 40 e 55°) e concentrações (41780 e 2300 ppm) de metanol considerando também o tempo de contato da mistura gasosa (nitrogênio mais metanol) de apenas cinco minutos e a dessorção do metanol pelo mesmo período, visto que nesse tempo de cinco minutos iniciais ocorre maior adsorção de metanol ao material. A resposta do sensor 1QFe, obtida nas condições indicadas, está apresentada na Figura 40.

Tal resultado indica comportamento similar à amostra que possui maior teor de carbono, pois não é verificado, dentro do tempo de cinco minutos, o completo retorno da corrente ao valor inicial quando o vapor de metanol é retirado do sistema, concordando com o observado na Figura 39. No entanto, a variação da corrente observada ao longo dos intervalos de adsorção e dessorção de metanol é reproduzível, sendo esta uma importante propriedade.

Além disso, observa-se que apesar de apresentar menor deflexão (Δi), a amostra 1QFe possui melhor desempenho em temperaturas superiores, quando comparado com a amostra 5QFe. O menor valor Δi obtido, pode estar relacionado com a interação do metanol com os grupos funcionais inseridos na estrutura, que em virtude da baixa proporção Qts/Fe, esta amostra deve apresentar fração inferior de grupos funcionais, justificando o Δi da amostra 1QFe. Porém, quanto ao melhor desempenho constatado em temperaturas superiores, pode ter relação com a organização cristalina do carbono, em que essa amostra apresentou melhor arranjo cristalino, observada através da análise de DRX (Figura 27) e Raman (Figura 32), uma

vez que o carbono com maior grau de cristalinidade apresenta maior estabilidade térmica e química (EFTEKHARI; GARCIA, 2017).

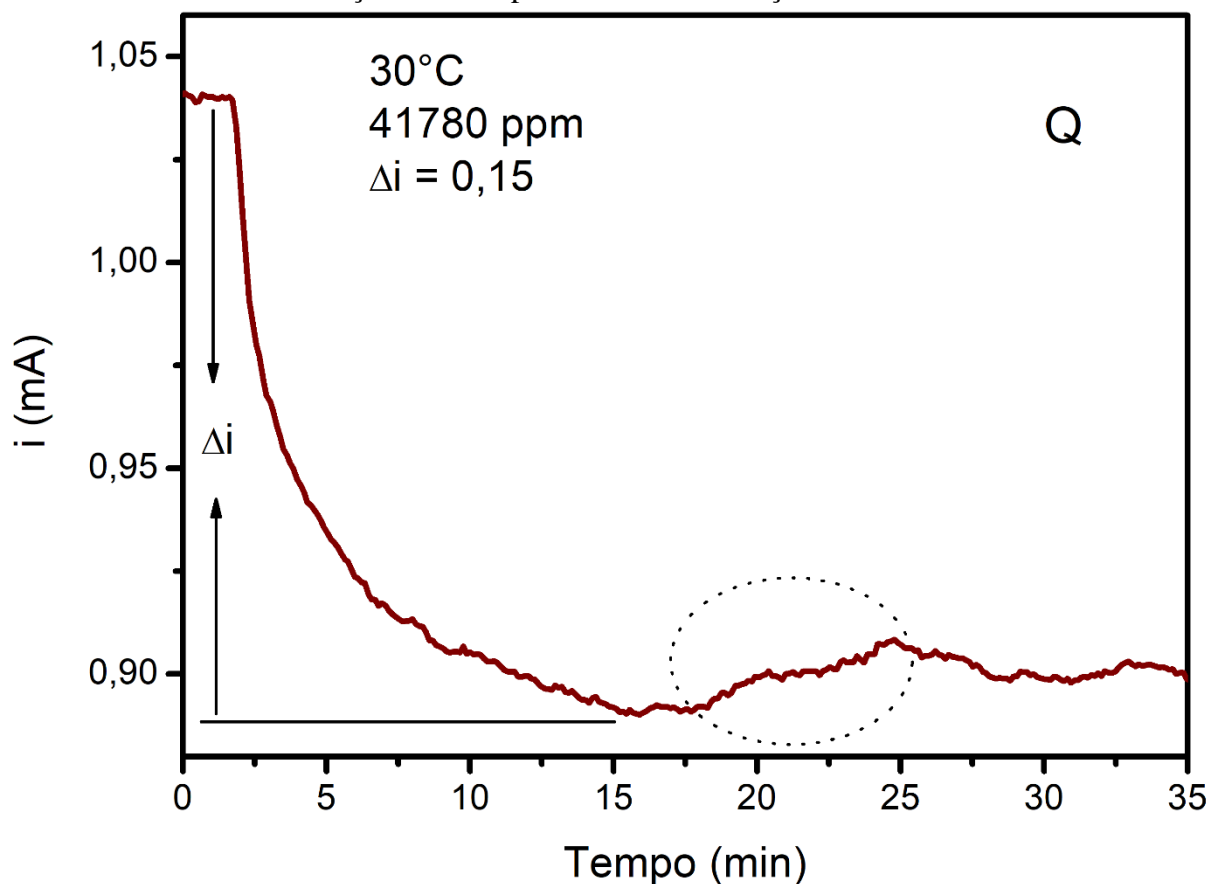
Figura 40 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol em diferentes condições para o material 1QFe após a funcionalização com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

Além dos sensores preparados com as amostras 5QFe e 1QFe, fez-se um sensor com a amostra Q. No entanto, a amostra Q apresentou dificuldades de fixar-se ao papel, e portanto, diferentemente da preparação dos primeiros materiais, o sensor do material com ausência de ferro, foi desenvolvido sob o método interdigital, descrito no item 3.2.2.2, porém sem a etapa de aquecimento, para melhor aderência do material ao suporte. A resposta do sensor da amostra Q, encontra-se na Figura 41. Tal teste foi realizado na temperatura de 30°C e concentração 41780 ppm de metanol.

Figura 41 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol para o material sem adição de Fe depois da funcionalização com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

A resposta do sensor da amostra Q apresentou, diferente das demais amostras, elevada variação da corrente quando a mistura gasosa de nitrogênio com metanol entrou em contato com o material e além disso foi verificado, em destaque na Figura 41, que ocorreu apenas uma pequena fração de dessorção de metanol. Tal fato pode ter relação com a maior quantidade de defeitos presentes na amostra, de acordo com a razão I_D/I_G da Tabela 5, que apresenta maior razão entre os materiais, sugerindo maior temperatura para a dessorção do gás (YAVARI; KORATKAR, 2012). Esse resultado também pode estar relacionado com a ausência da quantidade excessiva de ferro na amostra, observada pelo MEV na Figura 34, que apresenta um efeito dopante, da hematita, por exemplo, do tipo-n (LI *et al.*, 2017).

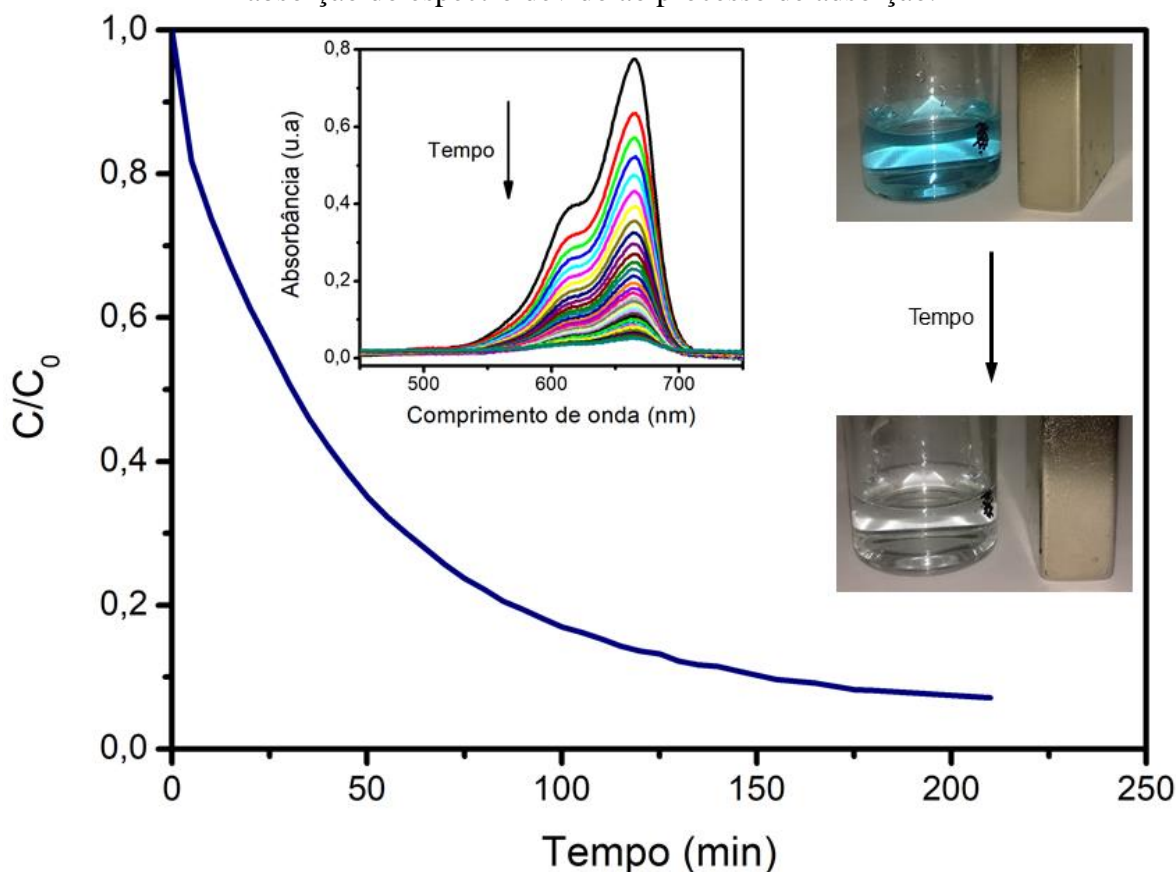
De acordo com a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 30), a amostra Q apresentou baixa área superficial, porém foi verificado no teste realizado (Figura 41) elevada deflexão na adsorção de metanol que pode ser justificada pela presença de grupos funcionais na estrutura da amostra, confirmado com a análise TG, ilustrada na Figura 20, e com o FTIR, presente na Figura 24, pois através do TG verifica-se que os picos de perda de massa são

referentes a queima de carbono oxigenado e ocorre em temperatura inferior as demais amostras, que corrobora com o infravermelho, no qual verifica-se a presença de bandas referentes a grupos funcionais, como -OH e C=O , por exemplo. Além disso, o uso de ácido nítrico, realiza um processo de ativação química desse carbono, ocorrendo um acréscimo da área superficial específica (SERP; MACHADO, 2015).

4.3.12 Teste de adsorção

Geralmente, os estudos de isotermas de adsorção são necessários para entender a interação adsorvato-adsorvente, bem como para conhecer a capacidade máxima de adsorção do sólido. No entanto, a cinética de adsorção pode fornecer informações interessantes relacionadas com a afinidade adsorvato-adsorvente. A Figura 42 apresenta a eficiência da amostra 5QFe, após tratamento térmico a 1000°C , $\text{N}_2/2$ h, na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

Figura 42 - Taxa de adsorção de azul de metileno para a amostra 5QFe, após tratamento a 1000°C , $\text{N}_2/2$ h. A inserção mostra o efeito magnético e a alteração da intensidade de absorção do espectro devido ao processo de adsorção.

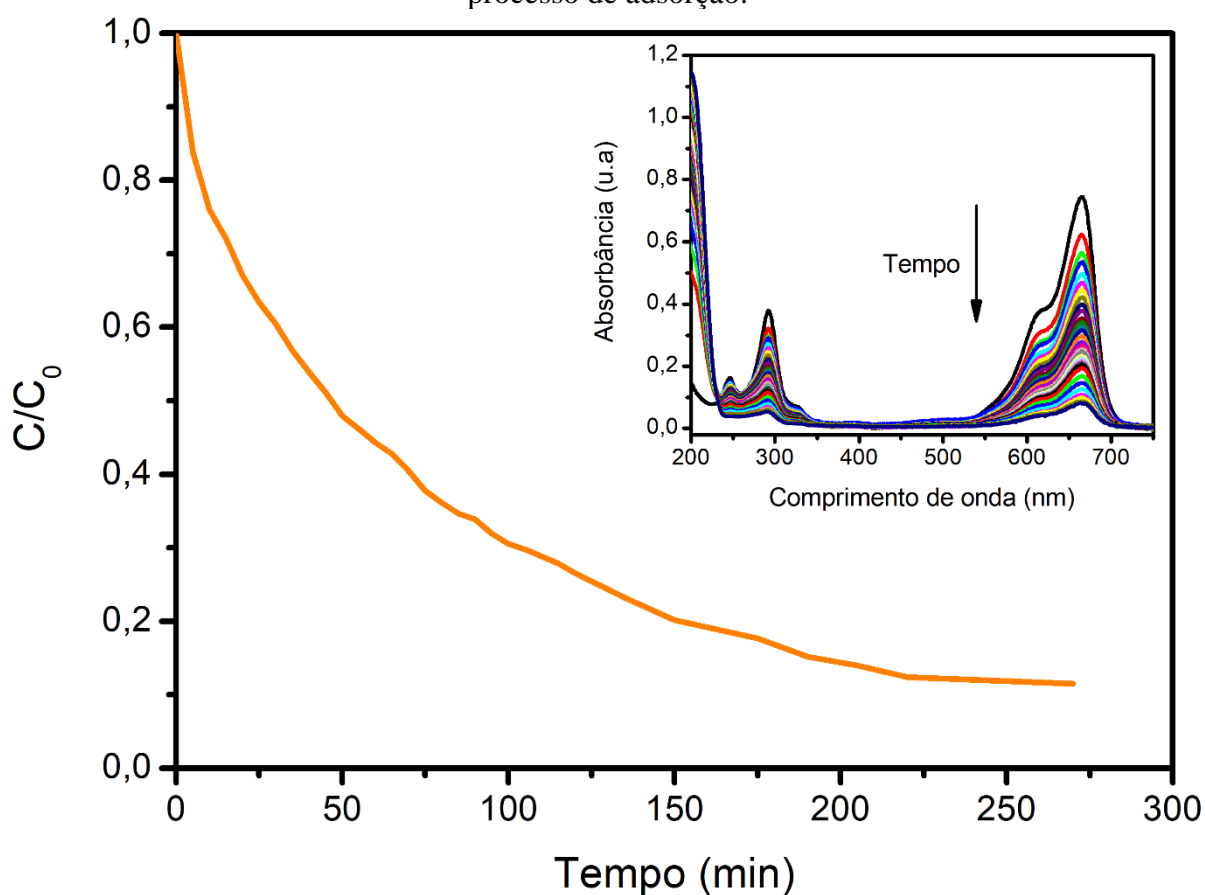


Fonte: próprio autor.

Na condição experimental aplicada para o teste de adsorção, a quantidade de corante adsorvido é de 13,96 $\mu\text{mol/g}$, o que é um bom valor, já que corresponde a 93% do corante presente na solução utilizada. O tempo necessário para atingir a adsorção de equilíbrio é acima de 210 minutos, apontando para o efeito de difusão. No entanto, a adsorção de 50% do corante ocorre nos primeiros 30 minutos, o que sugere uma boa afinidade entre a amostra e o azul de metileno. A inserção da imagem na Figura 42 ilustra a propriedade magnética, que deixa clara a facilidade de extração sólida (adsorvente).

A amostra 5QFe funcionalizada com ácido nítrico também foi submetida ao teste de adsorção com o corante azul de metileno em solução aquosa. A Figura 43 exibe a eficiência da amostra na remoção do corante.

Figura 43 - Taxa de adsorção de azul de metileno para a amostra 5QFe, após tratamento com HNO_3 . A inserção mostra a alteração da intensidade de absorção do espectro devido ao processo de adsorção.



Fonte: próprio autor.

O teste de adsorção foi realizado nas mesmas condições que o anterior, porém verificou-se que a amostra funcionalizada apresentou maior tempo (acima de 270 min) para

atingir o equilíbrio com aproximadamente 89% de adsorção do corante. Além disso, foi observado nos espectros (inseridos na Figura 43) um aumento da absorbância nos comprimentos de onda inferiores a 240 nm, que pode ser um indicativo de degradação do azul de metileno, gerando derivados benzênicos (SILVA, 2011), fato este que não foi verificado na amostra anterior ao tratamento ácido. Sendo este um resultado interessante, uma vez que não foi utilizado processo fotocatalítico para realizar a degradação do corante, e sim, apenas os grupos funcionais presentes na estrutura da amostra.

5 MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO

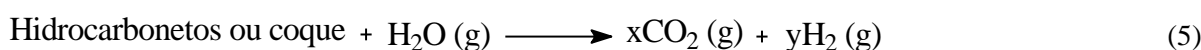
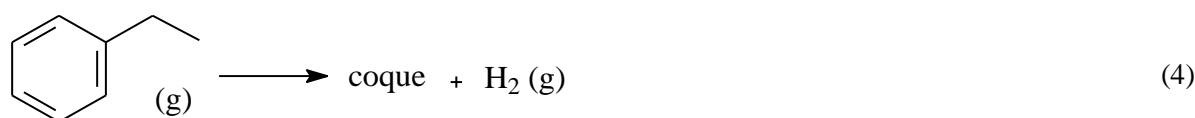
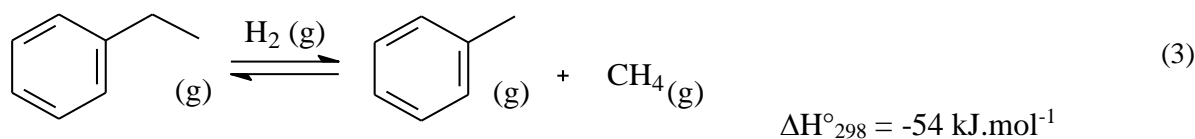
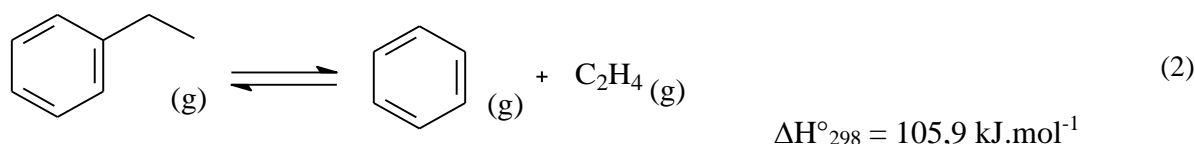
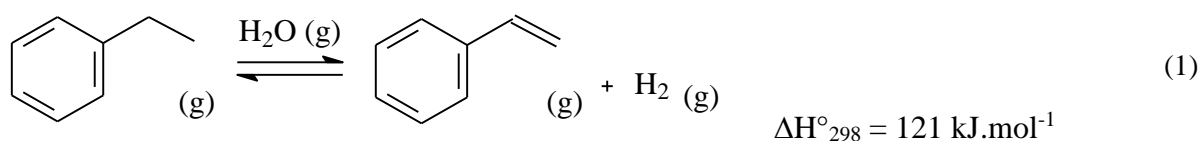
Nesta seção é relatado a preparação de filamentos de carbono via reação de desidrogenação do etilbenzeno, empregando-se os materiais sintetizados na etapa anterior, XQFe, com posterior uso como sensor para metanol.

5.1 Referencial Teórico

A seguir serão relatados aspectos teóricos interessantes para esta etapa do trabalho.

5.1.1 Desidrogenação do etilbenzeno

A reação de desidrogenação do etilbenzeno é um processo bastante utilizado na indústria para a produção de estireno, que é um importante produto químico utilizado como matéria-prima na fabricação de borrachas sintéticas, plásticos, resinas, na síntese de vários polímeros e como intermediário de síntese orgânica (BRAGA *et al.*, 2015). A produção do estireno é conduzida industrialmente em presença de vapor d'água (RAMOS *et al.*, 2008) e as reações que envolvem esse processo estão descritas a seguir:



A reação principal (1) é endotérmica, isto implica numa diminuição significativa na temperatura do leito catalítico, e com o decréscimo da temperatura pode ocorrer uma alteração nas condições de equilíbrio. Além disso, ocorrem reações secundárias também chamadas de reações paralelas (2, 3 e 4), essas podem promover a deposição de coque na superfície do catalisador, afetando a conversão do etilbenzeno conduzindo a desativação do catalisador (EDRAKI *et al.*, 2017). Dessa forma, o uso da água superaquecida no processo reacional tem como objetivo promover a remoção do coque depositado (reação 5) na superfície do material, prolongando a vida útil do catalisador, sendo os catalisadores que apresentam óxido de ferro em sua estrutura, os mais utilizados nesse processo (RANGEL *et al.*, 2014).

Portanto, a ausência de uma atmosfera oxidante durante o processo catalítico, aliada ao uso de elevadas temperaturas reacionais, favorece a ocorrência da degradação do etilbenzeno (reações 2, 3 e 4), podendo ser uma alternativa para geração de carbono filamentos, pois esse procedimento pode ocasionar a formação de materiais carbonáceos nanoestruturados, que são interessantes em diversos campos de atuação, incluindo a área de sensores (HUA *et al.*, 2017).

5.2 Metodologia

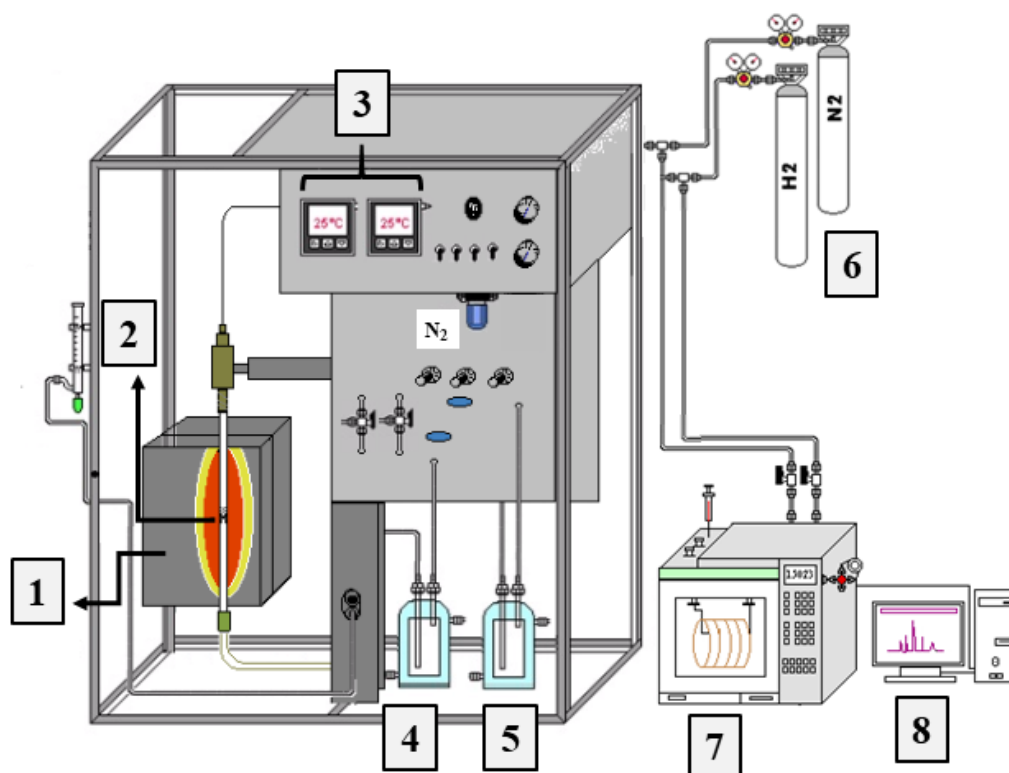
A seguir é explanada a metodologia desenvolvida para realizar a síntese dos filamentos de carbono, através da reação de desidrogenação do etilbenzeno, utilizando-se as amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe. Também é descrito o método de preparação do sensor, as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais e as condições empregadas no teste de sensor para metanol.

5.2.1 Síntese dos materiais

Nesta etapa do trabalho, filamentos de carbono foram sintetizados via reação de desidrogenação do etilbenzeno empregando como catalisador os materiais preparados na primeira parte da tese. A linha reacional utilizada na realização dos testes catalíticos para a reação de desidrogenação do etilbenzeno tendo em vista a produção de filamentos de carbono, está representada na Figura 44.

O sistema é composto de cilindros de gás ligados a uma válvula de segurança e uma válvula de agulha para ajustar o fluxo dos gases. A temperatura do sistema catalítico é estabilizada por um controlador de temperatura microprocessado, com termopares que são posicionados na parte interna e externa do leito catalítico.

Figura 44 - Esquema da linha reacional utilizada na reação de desidrogenação do etilbenzeno.



1- forno; 2- reator com amostra; 3- controladores de temperatura do forno; 4- saturador com etilbenzeno; 5- saturador com heptano; 6- cilindros de gases; 7- cromatógrafo a gás; 8- sistema de aquisição de dados.

Fonte: próprio autor.

As amostras sintetizadas na etapa anterior (1QFe, 2QFe e 5QFe) foram utilizadas, após o tratamento térmico a 1000°C, em teste catalítico a 650°C, sob pressão atmosférica e fluxo contínuo da mistura gasosa, empregando-se 50 mg de amostra. A ativação do material foi realizada a 650°C por um período de uma hora sob fluxo de nitrogênio e somente então, a mistura reacional, composta de etilbenzeno, heptano (utilizado como padrão interno) e nitrogênio (usado como gás de arraste), foi introduzida na linha reacional, num fluxo total de 26 mL/min. A reação foi realizada por um período de cinco horas e a conversão catalítica de etilbenzeno foi acompanhada por cromatografia gasosa dotado de detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar apolar.

Posterior ao teste catalítico os materiais foram purificados com HF durante 10 min e funcionalizados com uma solução 0,3 M de ácido nítrico a 100°C pelo período de 30 min.

5.2.2 Preparação do sensor

A preparação do sensor foi realizada apenas com a amostra oriunda do material 1QFe, utilizando-se papel de filtro como suporte, conforme o procedimento descrito no item 3.2.2.1.

5.2.3 Caracterizações

As amostras foram caracterizadas após os testes catalíticos, por Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica e Termodiferencial (TGA/DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). De modo que o procedimento utilizado para a realização das caracterizações citadas foi o mesmo relatado no item 3.2.3.

5.2.4 Teste sensor

O teste de sensor para metanol foi realizado apenas com a amostra oriunda do material 1QFe, efetuando-se o teste na temperatura de 30°C e concentração 10608 ppm de metanol. A linha utilizada para a realização do teste sensorial foi a mesma empregada na etapa anterior do trabalho, descrita no item 3.2.5, utilizando-se as mesmas condições para ativação do material, fluxo do gás de arraste e voltagem da diferença de potencial.

5.3 Resultados e Discussão

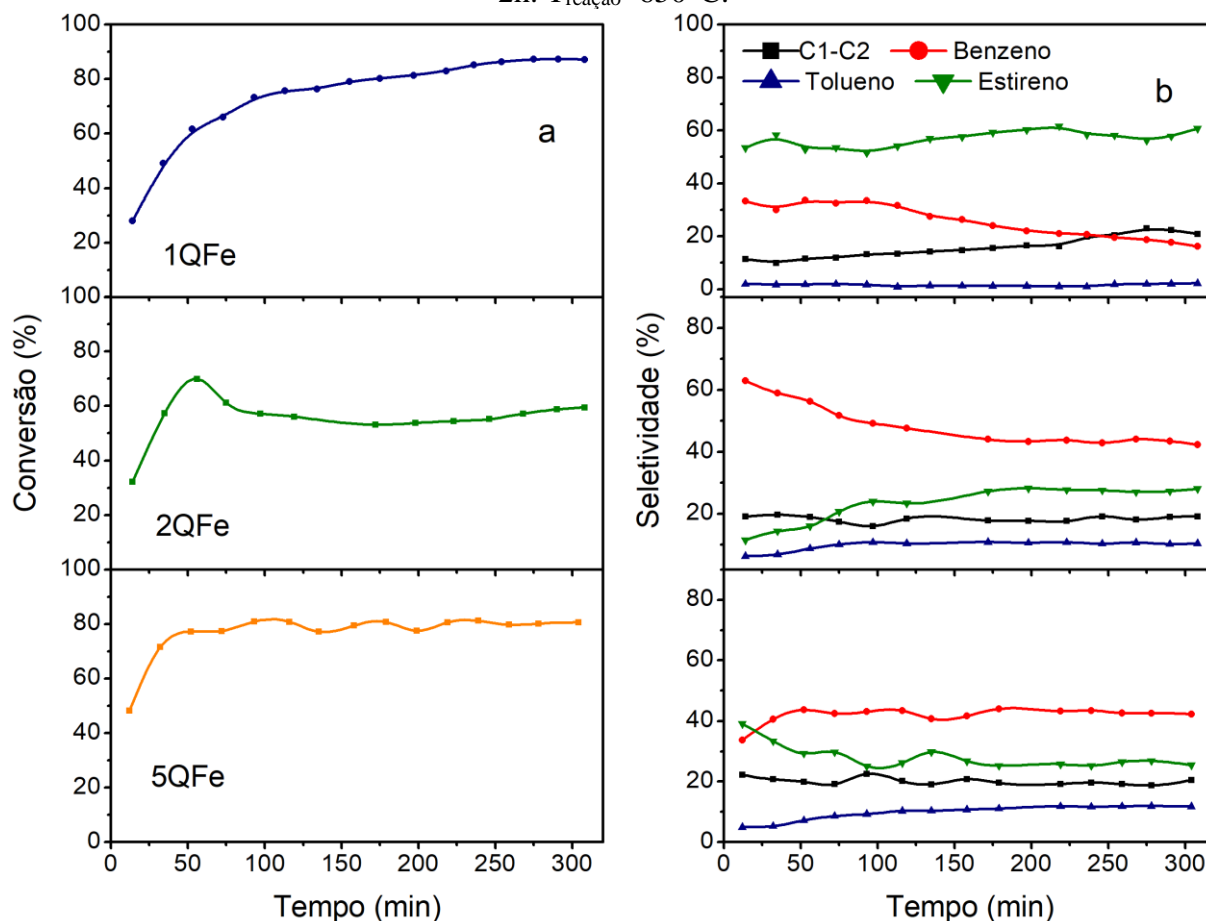
A seguir são exibidos os resultados obtidos das caracterizações e dos testes de desidrogenação do etilbenzeno e sensor referentes à segunda parte do trabalho, em que os materiais sintetizados na primeira etapa do trabalho (XQFe), foram aplicados na reação de desidrogenação do etilbenzeno para produção de nanotubos de carbono, conforme descrito na metodologia 4.2.1, e posterior aplicação como sensor para metanol.

5.3.1 Desidrogenação do etilbenzeno

Os materiais sintetizados na primeira etapa da tese segundo o item 3.2.1, as amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe, foram utilizadas como catalisadores, após o tratamento a 1000°C, N₂/2h, na reação de desidrogenação do etilbenzeno, visando a produção de filamentos

de carbono para posterior aplicação como sensores. Os testes foram realizados a 650°C, conforme descrito no item 4.2.1 deste capítulo. O resultado dos testes catalíticos está apresentado na Figura 45.

Figura 45 - Desempenho catalítico, (a) Conversão de etilbenzeno e (b) Seletividade, em função do tempo, para as amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe após tratamento térmico a 1000°C/N₂, 2h. T_{reação}=650°C.



Fonte: próprio autor.

Os ensaios catalíticos do processo de desidrogenação do etilbenzeno apresentaram elevada conversão de etilbenzeno (Figura 45a), observada com mais intensidade na amostra 1QFe, próximo a 90%, que pode ser justificada pela maior quantidade de ferro presente nessa amostra (31,3%), conforme a análise TG inserida na Figura 19.

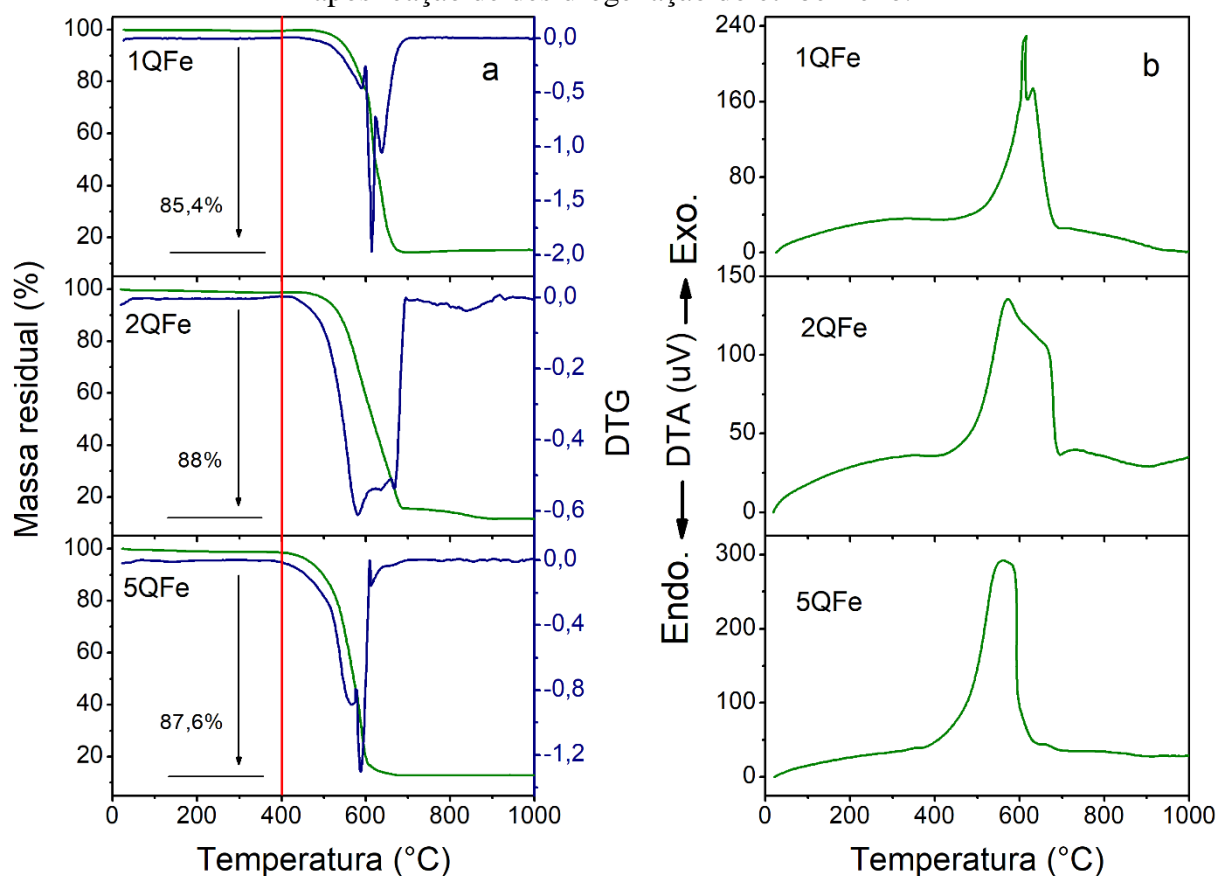
Além do alto teor de ferro na composição das amostras, a elevada conversão observada nos testes catalíticos é favorecida pela temperatura utilizada na reação, 650°C, que é próxima da temperatura em que ocorre o craqueamento do etilbenzeno, contribuindo para a ocorrência das reações 2, 3 e 4, descritas no item 4.1.1, que pode ser comprovado pelo gráfico da Figura 45b, de seletividade. Essas reações também são favorecidas pela ausência de

atmosfera oxidante (vapor d'água) durante o processo catalítico, otimizando a deposição de carbono nas amostras para produção de materiais nanoestruturados.

5.3.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e termodiferencial (DTA)

Após os testes de desidrogenação do etilbenzeno, o coque produzido durante a reação, acumulado sobre as amostras, foi avaliado por análise térmica (TGA/DTG e DTA), conforme ilustrado na Figura 46, com o intuito de verificar a quantidade e qualidade do carbono depositado nos materiais.

Figura 46 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e termodiferencial (DTA) das amostras após reação de desidrogenação do etilbenzeno.



Fonte: próprio autor.

Inicialmente observa-se, da mesma forma que verificado no TG anterior ao teste catalítico (Figura 19, no capítulo 3), um ganho de massa próximo a 400°C, sugerindo que seja oxidação de ferro, pois durante a reação pode ocorrer a redução desse elemento, tal evento é verificado com mais evidência nas amostras 1QFe e 2QFe, que possuem maior teor de ferro em

sua composição. A perda de massa, por sua vez, indica elevada deposição de carbono com valor acima de 80% em todas as amostras. No entanto, esse carbono é oriundo da reação de desidrogenação do etilbenzeno e da quitosana, uma vez que as amostras já possuíam carbono em sua estrutura antes da reação catalítica, proveniente da quitosana. Portanto, fazendo-se um comparativo entre as massas residuais das amostras antes e depois do teste catalítico (Figura 19 e Figura 46), é possível verificar maior deposição de carbono produzido durante a reação na amostra 1QFe (54,1%), seguido das amostras 2QFe (6,7%) e 5QFe (5,5%). Esse resultado gerado na reação pela amostra 1QFe, deve-se provavelmente a elevada quantidade de ferro presente na amostra.

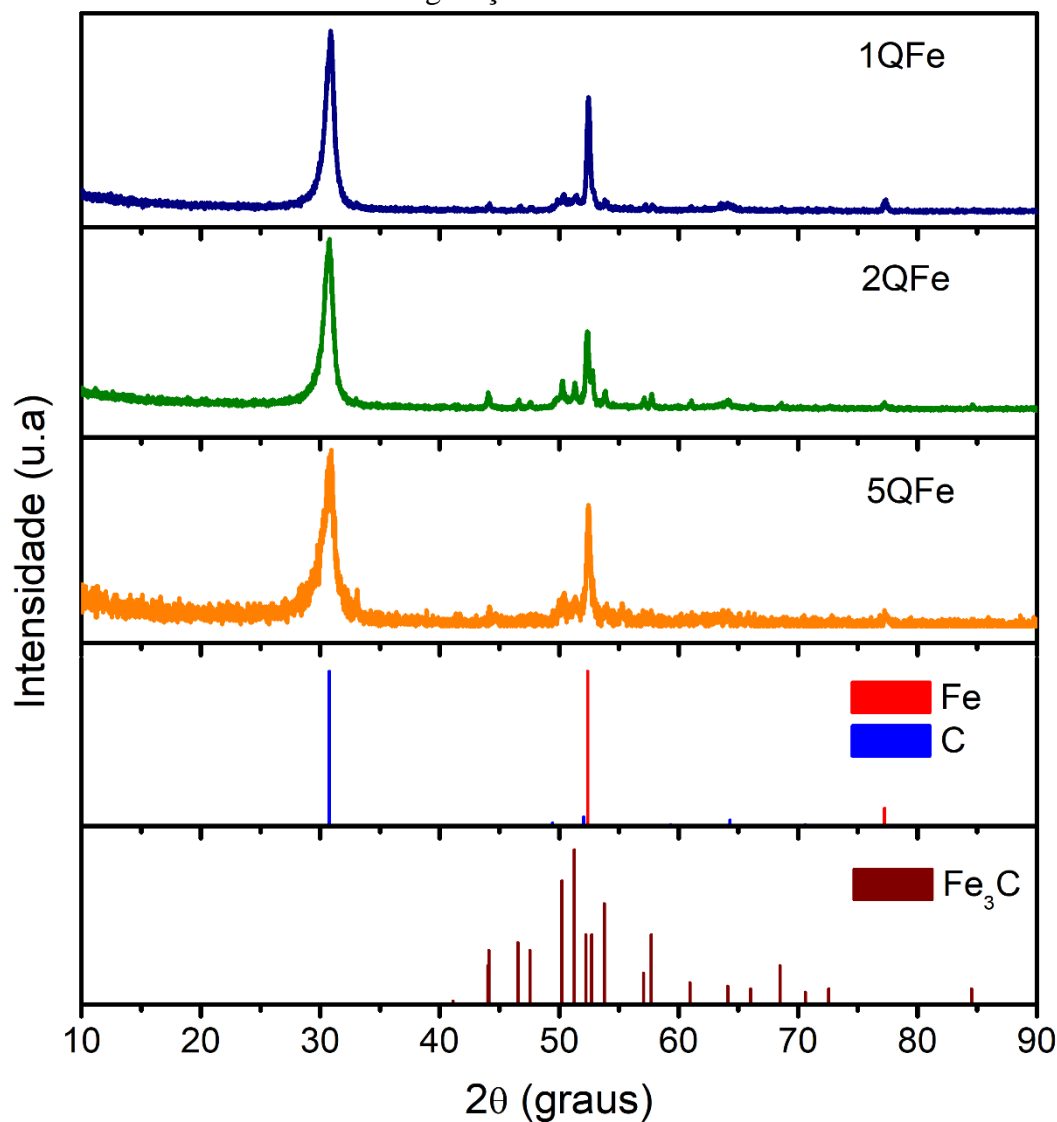
As três amostras apresentam basicamente três pontos de inflexão de perda de massa, entre 400°C e 700°C, exceto a amostra 2QFe que apresenta outro sinal acima de 800°C, indicando a presença de carbono com maior organização estrutural. Os diversos sinais verificados nessa faixa de temperatura sugerem a existência de carbono com diferentes arranjos estruturais, como o carbono amorfo e grafítico. Tal fato pode ter sido influenciado pela presença de diversas fontes de carbono, advindas dos produtos da reação, para produção desses materiais carbonáceos.

Observa-se ainda, que o início da perda de massa dos materiais ocorre mais rapidamente na amostra 5QFe, indicando a presença de oxigênio no material, sugerindo que a presença excessiva de carbono proveniente da quitosana favoreceu a inserção de grupos oxigenados à estrutura do material.

5.3.3 Difração de raios X (DRX)

Através da técnica de Difração de raios X, realizou-se a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras após os testes catalíticos, de modo a verificar, em decorrência do processo reacional realizado, se houve mudança nas fases cristalinas anteriormente identificadas, exibidas na Figura 25, página 57. Os difratogramas e o reconhecimento das fases através dos padrões de difração inseridos, encontram-se na Figura 47.

Figura 47 - Difração de raios X das amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.



Fonte: próprio autor.

Os difratogramas dos três materiais indicaram, de acordo com os padrões de difração, a formação das fases cristalinas, grafite (C, JCPDS 041-1487), ferro (α -Fe, JCPDS 087-0721) e a cementita (Fe₃C, JCPDS 034-0001), que corrobora com o verificado pela análise termogravimétrica da Figura 46, que evidenciou a presença de ferro através do ganho de massa observado e a existência de carbono grafítico de acordo com a temperatura de queima do material.

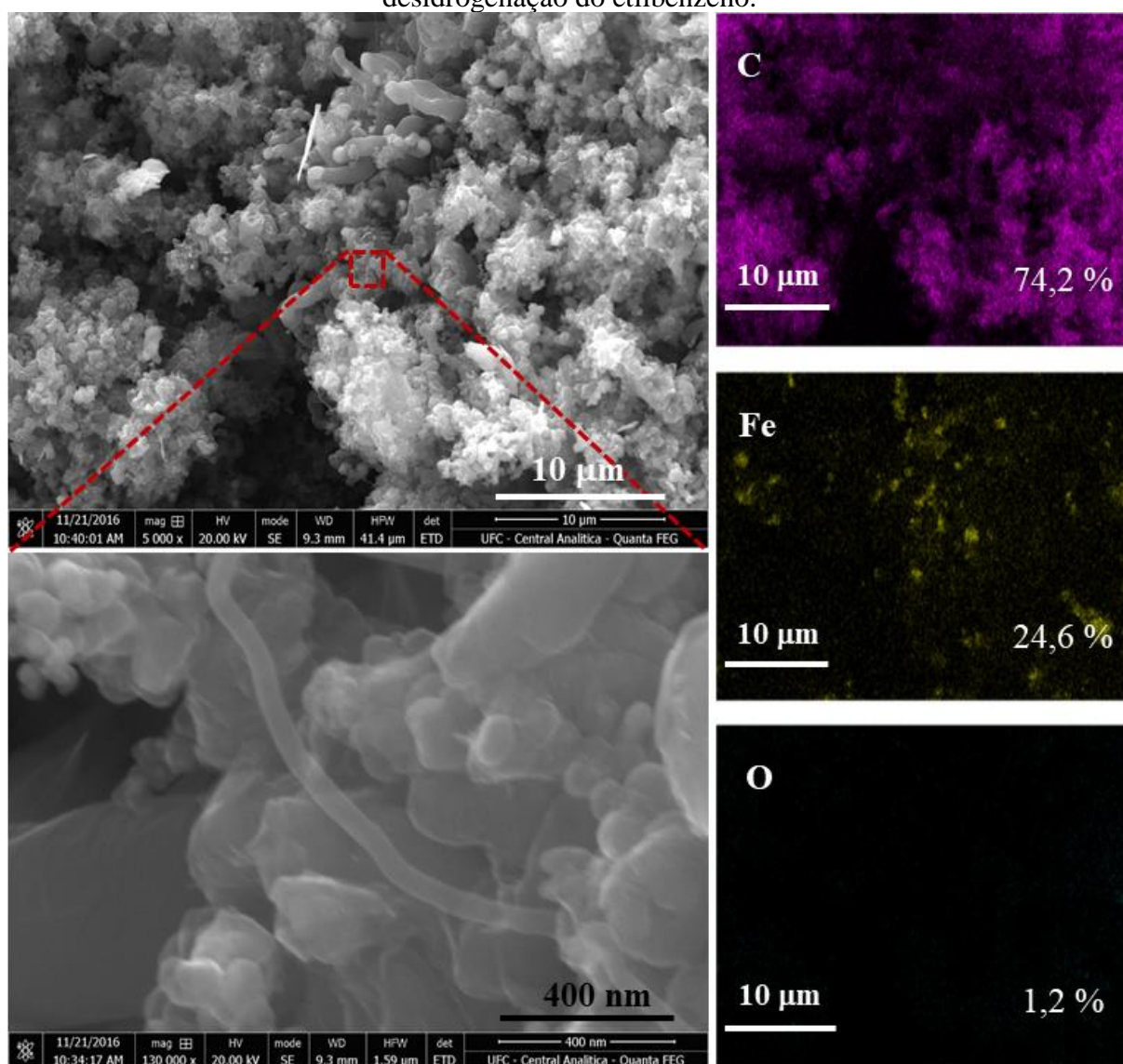
A formação da fase cementita é favorecida pela atmosfera redutora do processo reacional em que há redução dos íons Fe³⁺ e Fe²⁺, presentes nos óxidos identificados no DRX da Figura 25, para Fe⁰. A produção excessiva de carbono que ocorre durante a reação e a temperatura de 650°C utilizada no teste catalítico, também contribuem para a geração dessa

fase (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). De modo que a presença das fases cementita e ferro, podem ser fontes metálicas para ocorrência do crescimento de nanotubos ou nanofibras de carbono (HE *et al.*, 2011).

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de verificar a morfologia das amostras 1QFe, 2QFe e 5QFe após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura, ilustrada nas Figuras 48, 49 e 50, respectivamente, investigando-se também a dispersão dos elementos identificados.

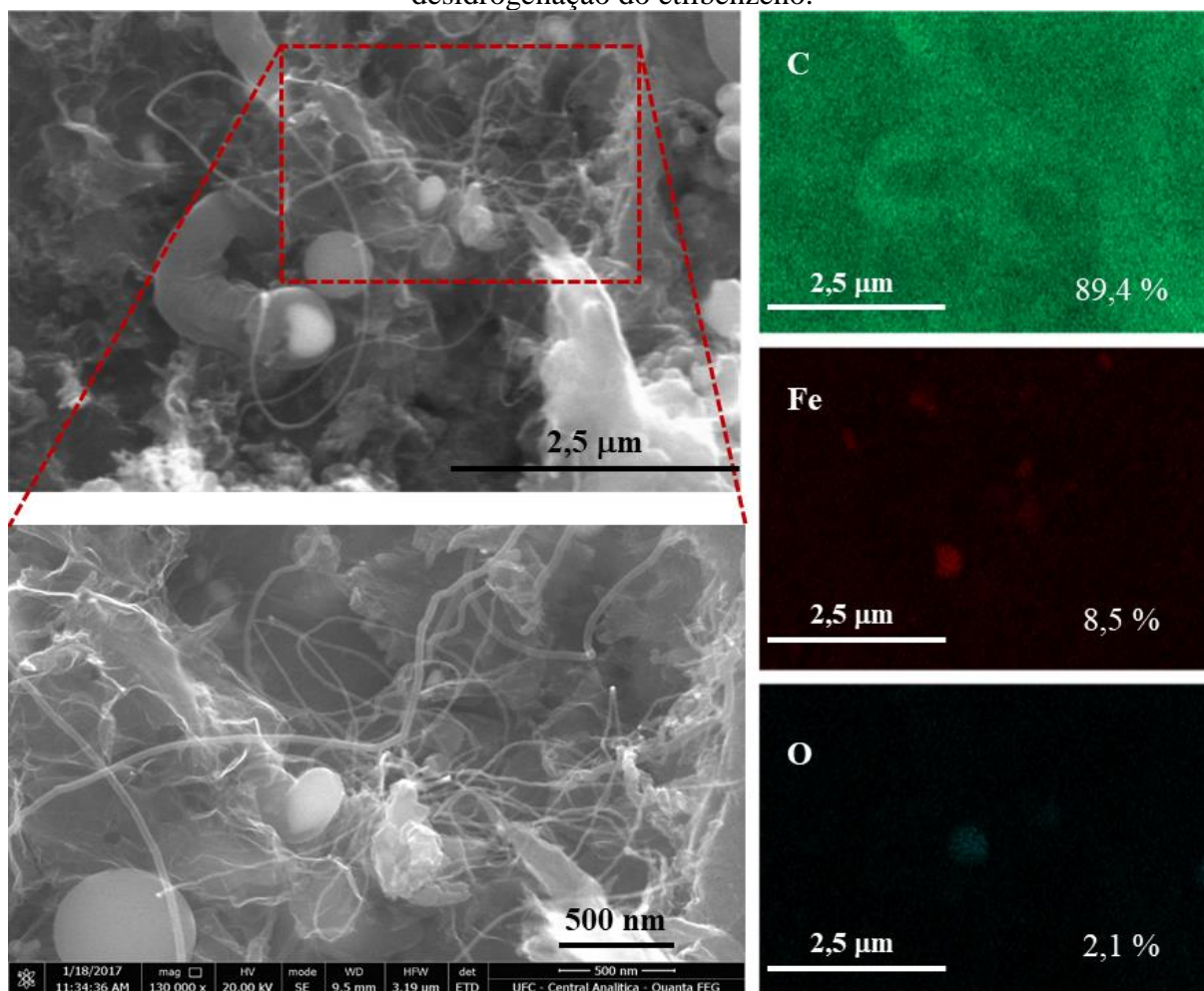
Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.



Fonte: próprio autor.

A Figura 48, referente a amostra 1QFe após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, indica a presença de filamentos de carbono, confirmando o evidenciado pela análise termogravimétrica, na Figura 46, que indicou queima de carbono com maior organização estrutural. Os elementos na composição do material são substancialmente carbono, ferro e oxigênio. O baixo teor de oxigênio (1,2%) observado concorda com o DRX da Figura 47, pois as fases de óxido de ferro outrora identificadas (Figura 25), não foram detectadas no DRX após o teste catalítico, indicando que essas fases podem ter sido a maior parte reduzidas a ferro metálico, conforme DRX.

Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 2QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

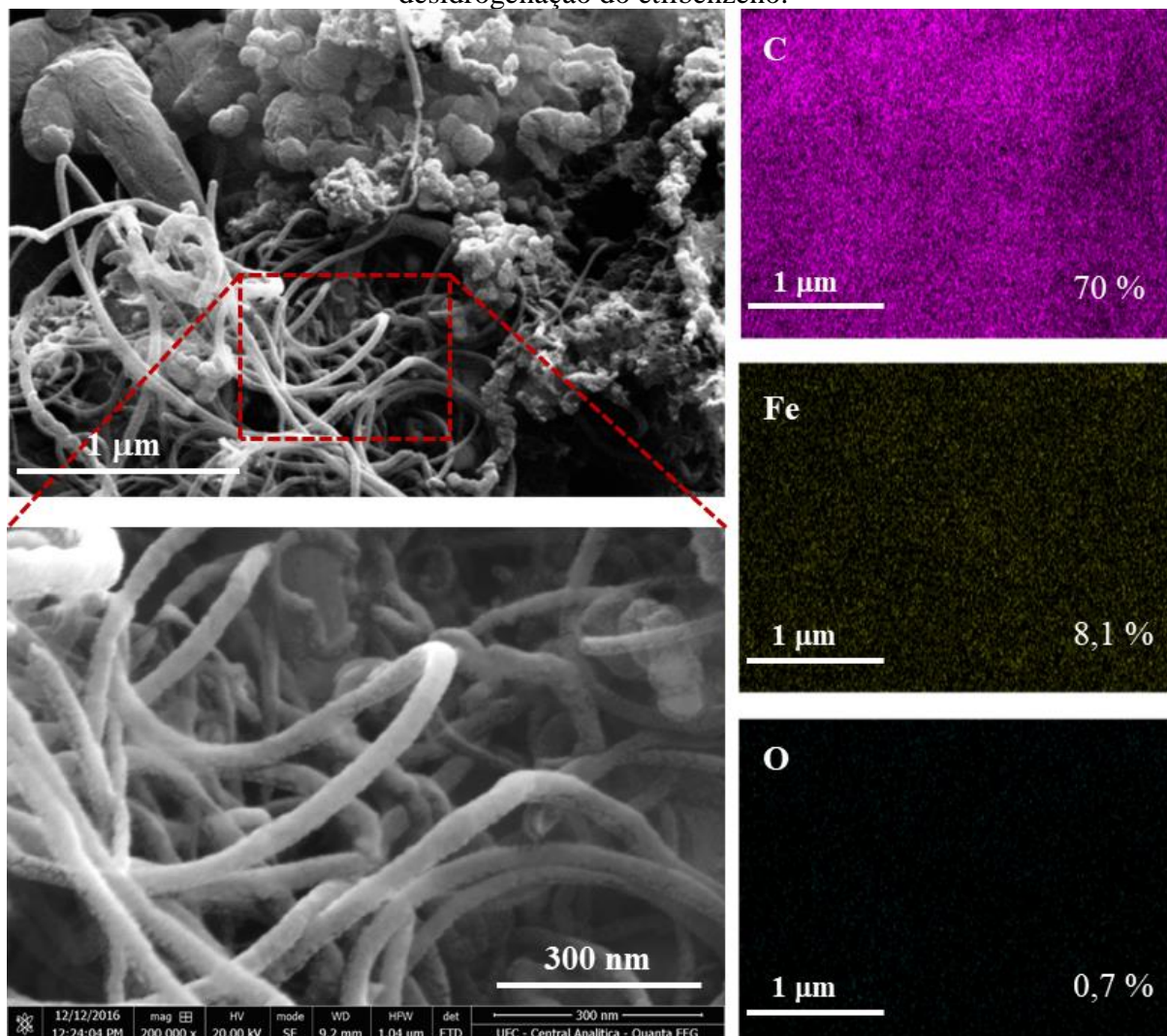


Fonte: próprio autor.

A análise de MEV da amostra 2QFe, ilustrada na Figura 49, também apresenta a formação de estruturas filamentosas de carbono, concordando, da mesma forma que a amostra anterior, com o TGA do material após a reação de desidrogenação do etilbenzeno. Similarmente

à amostra anterior, o material possui carbono, ferro e oxigênio em sua composição. No entanto, a diferença observada nas taxas de ferro e carbono das duas amostras, deve-se a característica inicial do material, que apresenta desde o processo de síntese proporções diferentes de carbono, oriundo da quitosana, e ferro.

Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.



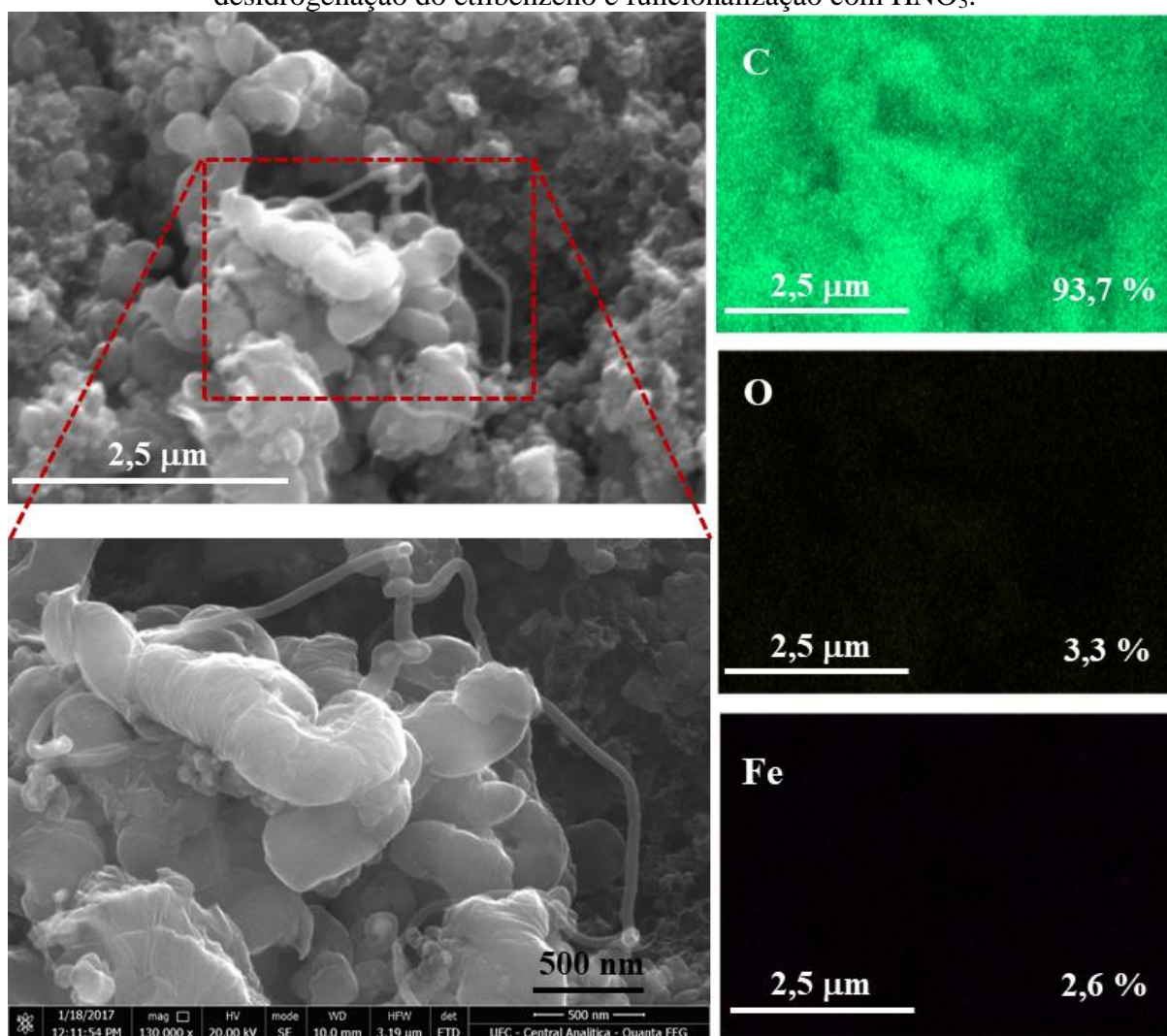
Fonte: próprio autor.

Na Figura 50 encontra-se o MEV da amostra 5QFe após o teste catalítico e de modo semelhante aos demais materiais, verifica-se a formação de filamentos de carbono durante o processo reacional, que concorda também com a análise TG, apresentada na Figura 46. O material, de igual modo, é constituído por carbono, ferro e oxigênio, porém o teor de oxigênio é o menor observado nas três amostras, sugerindo que o óxido de ferro presente na estrutura do

material antes do teste catalítico, foi quase que completamente reduzido a ferro metálico, que corrobora com o DRX da Figura 47.

Posterior aos testes catalíticos e confirmação da geração de nanoestruturas de carbono, preparou-se um sensor com a amostra 1QFe. Nesse planejamento, o material foi submetido a um processo de extração com uma solução de HF por 10 min, para retirar impurezas como carbono amorfo e partículas metálicas do material, seguido do procedimento de funcionalização com uma solução 0,3 M de HNO₃ a 100°C durante 30 min. Na Figura 51 estão ilustrados o MEV e a dispersão dos elementos identificados na amostra 1QFe, posterior ao procedimento de funcionalização com o ácido nítrico.

Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1QFe, após a reação de desidrogenação do etilbenzeno e funcionalização com HNO₃.

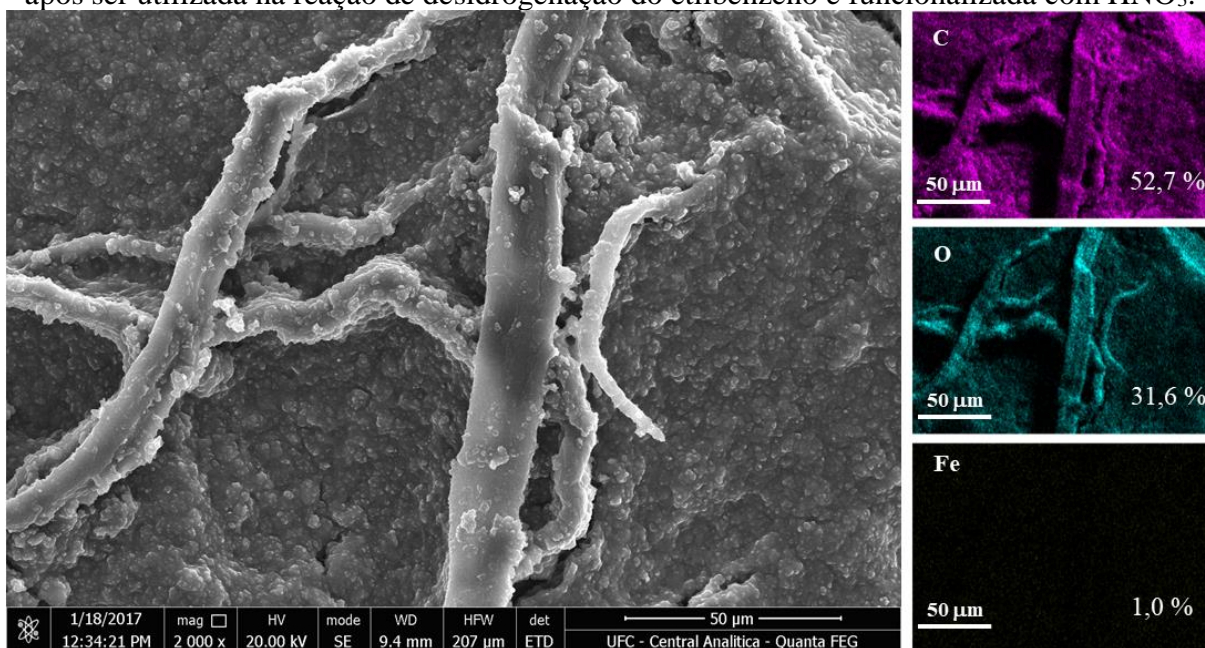


Fonte: próprio autor.

Na ilustração da Figura 51 é possível observar a presença de filamentos de carbono com diversas espessuras, indicando a presença de partículas de metal com diferentes diâmetros. Além disso, percebe-se por meio do EDS, uma significativa redução no teor de ferro, devido aos tratamentos ácidos (HF e HNO₃) que a amostra foi submetida.

Após o procedimento de funcionalização, sujeitou-se a amostra 1QFe ao processo de confecção do sensor no papel de filtro, conforme descrito no item 3.2.2.1, obtendo-se um compósito contendo ferro, nanofibras de carbono e carbono grafítico. A característica morfológica desse sensor, investigada por MEV, encontra-se ilustrada na Figura 52.

Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura do sensor no papel de filtro da amostra 1QFe após ser utilizada na reação de desidrogenação do etilbenzeno e funcionalizada com HNO₃.



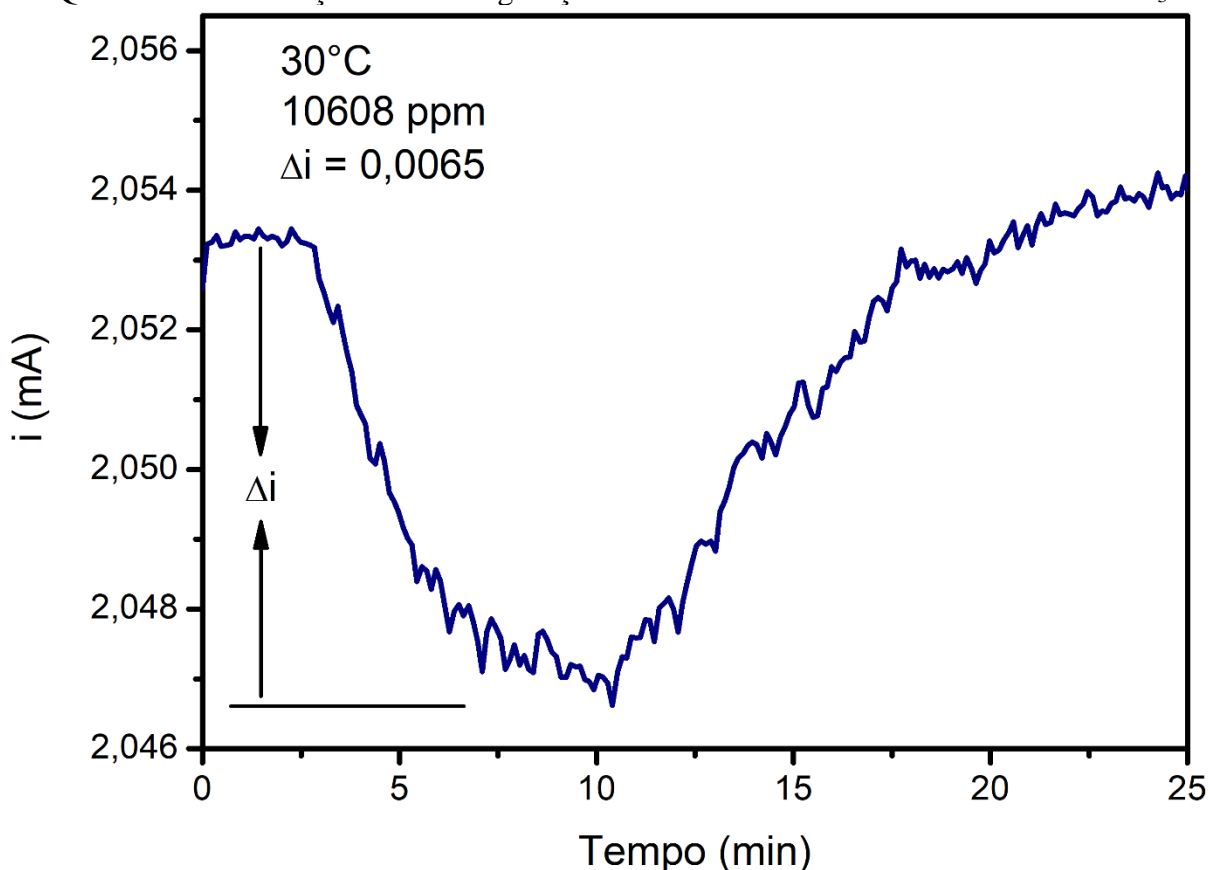
Fonte: próprio autor.

Portanto, de acordo com a Figura 52, o sensor da amostra 1QFe pós teste catalítico é constituído de carbono, ferro e oxigênio em que o baixo teor de ferro observado é consequência dos tratamentos ácidos que o material foi submetido, primeiramente com a solução de HF e posteriormente com a solução de HNO₃, visto que anteriormente, na Figura 46 (TGA), maior taxa de ferro foi verificada, de acordo com o resíduo observado. Analogamente, percebe-se diferença na quantidade de oxigênio antes e depois da preparação do sensor. Neste caso, o aumento no teor desse elemento deve-se ao processo de funcionalização da estrutura do carbono e a presença da fibra de algodão.

5.3.5 Teste de resposta do sensor

Os filamentos de carbono obtidos da reação de desidrogenação do etilbenzeno, temperatura de 650°C com a amostra 1QFe, foram testados como sensor para metanol após o tratamento com HF e HNO₃, na temperatura de 30°C e concentração 10608 ppm de metanol. A resposta do sensor encontra-se apresentada na Figura 53.

Figura 53 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol para a amostra 1QFe utilizada na reação de desidrogenação do etilbenzeno e funcionalizada com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

A imagem da Figura 53 ilustra o tempo de recuperação da corrente ao valor inicial quando o metanol é retirado do sistema gasoso após 10 min de contato com o sensor, apresentando tempo de retorno próximo a 15 min, semelhante ao sensor desse material anterior ao teste catalítico presente na Figura 39, página 76.

Ao comparar a resposta deste sensor com o preparado antes do processo catalítico (Figura 39), a variação de corrente ($\Delta i = 0,0065$) observada no teste da Figura 53, apresenta valor cinco vezes maior que o do sensor anterior. Porém, o teste realizado nesta etapa foi feito

sob concentração de metanol quase cinco vezes maior que a primeira e em menor temperatura, justificando o valor obtido na variação da corrente. Por outro lado, diante das condições utilizadas no teste do material obtido posterior a reação de desidrogenação do etilbenzeno, a inflexão da corrente observada nesse intervalo de tempo deveria ter sido maior, pois há maior quantidade de metanol no sistema gasoso, indicando menor interação dos filamentos de carbono com o vapor de metanol. Tal resultado sugere que a obtenção de compósito de filamentos de carbono com o carbono proveniente da síntese do material é prejudicial a sensibilidade ao metanol. Uma possibilidade para esse acontecimento é o menor grau de funcionalização ou, a corrente elétrica na estrutura filamentar é menos afetada pela funcionalização ou adsorção de metanol em sua superfície, necessitando de posterior estudo a respeito.

6 MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DA REFORMA A SECO DO METANO

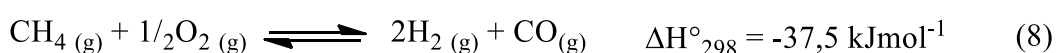
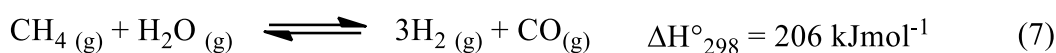
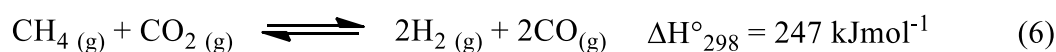
Esta seção é dedicada aos materiais sintetizados através da reforma a seco metano utilizando um catalisador de óxido de níquel disperso em sílica, com posterior aplicação como sensor para metanol.

6.1 Referencial Teórico

A seguir serão relatados aspectos teóricos interessantes para esta etapa do trabalho.

6.1.1 Reforma a seco do metano

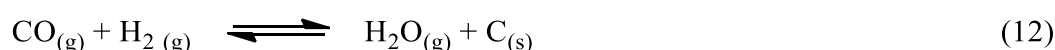
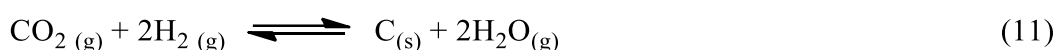
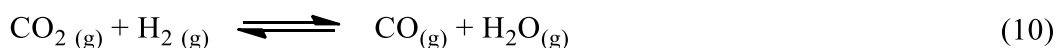
Os processos reacionais que envolvem a reforma do gás natural indicados a seguir, cujo principal constituinte é o metano, são a reforma a seco (6), reforma a vapor (7) e oxidação parcial do metano (8). Pesquisas são realizadas com essas reações em virtude de os produtos obtidos, hidrogênio e gás de síntese (H_2/CO), serem de grande aplicabilidade industrial (DUARTE *et al.*, 2011; BRAGA *et al.*, 2014; GOSCIANSKA *et al.*, 2018; TAJI *et al.*, 2018). O hidrogênio produzido pode ser utilizado industrialmente em refinaria de petróleo, na síntese de amônia ou ainda em células a combustíveis (RAMOS; ZEPPIERI, 2013; HAMES *et al.*, 2018; JOKAR *et al.*, 2018). O gás de síntese, mistura de H_2 e CO , por sua vez, pode ser convertido em outros produtos como metanol e hidrocarbonetos através do processo Fischer-Tropsch (RAMOS; ZEPPIERI, 2013; GAVRILOVIĆ *et al.*, 2018).



Industrialmente a reação de reforma a vapor do metano (7) é a utilizada para obtenção de hidrogênio e gás de síntese. No entanto, o processo utilizando o dióxido de carbono (reforma a seco – 6) apresenta-se com mais vantagens em relação às demais reações (vapor e oxidação parcial – 8), uma vez que é produzida uma baixa razão H_2/CO (1:1 ou menor), tornando o processo interessante visto que uma menor razão H_2/CO é necessária para produção

de compostos oxigenados (GOSCIANSKA *et al.*, 2018), além de possibilitar o consumo dos principais gases de efeito estufa, metano e dióxido de carbono.

A reação principal da reforma a seco do metano (6) é resultante das reações 9 e 13 e pode ser acompanhada de reações paralelas (10, 11 e 12).



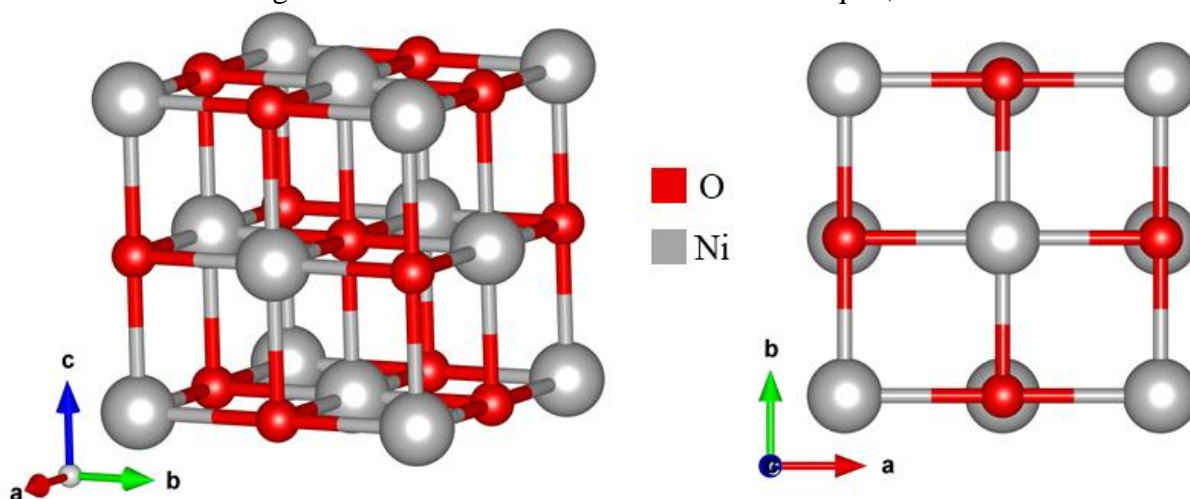
As reações de formação de carbono (9, 11, 12 e 13) sendo esta última conhecida por reação de Boudouard, de modo geral são indesejáveis, pois o coque deposita-se na superfície do catalisador, obstruindo os poros do material, causando a desativação. Porém, torna-se interessante o estudo do coque depositado no catalisador, pois, dependendo das condições reacionais, o carbono formado durante o processo catalítico pode ser do tipo sp^2 ocorrendo por exemplo, a produção de nanotubos de carbono (BRAGA *et al.*, 2014), que podem ser utilizados como sensores (CHEN *et al.*, 2018).

Estudos realizados com diversos tipos de catalisadores na reforma do metano indicam que o uso de materiais a base de níquel apresentam-se interessantes pois além de serem ativos na reação, possuem um baixo custo ao comparar-se com catalisadores que contem em sua composição metais nobres como paládio e platina (BRAGA *et al.*, 2014; RASTEGARPANAH *et al.*, 2018).

6.1.2 Óxido de níquel

O óxido de níquel, NiO, apresenta o elemento químico níquel em seu estado de oxidação mais comum (+2) e sua estrutura cristalina, ilustrada na Figura 54, possui o mesmo sistema cristalino do cloreto de sódio, NaCl (NIKLISSON; GRANQVIST, 2007). Tal estrutura, apresenta sistema cristalino cúbico com grupo espacial $Fm-3m$ e parâmetros de rede $a = b = c = 4,1780 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Figura 54 - Estrutura cristalina do óxido de níquel, NiO.



Fonte: próprio autor.

Existem na literatura diversas aplicações referentes ao óxido de níquel, podendo citar-se seu uso como filmes antiferromagnéticos, sensores ou catalisadores (AHMED *et al.*, 2015; BHATI *et al.*, 2018; DAS; MENON, 2018). Os catalisadores a base de níquel são bastante utilizados no processo de obtenção de gás de síntese e hidrogênio através da reforma do metano, devido esses materiais serem, neste processo reacional, ativos, estáveis e apresentarem baixo custo, quando comparados com amostras que apresentam paládio e platina em sua composição (PEGIOS *et al.*, 2018). Além disso, catalisadores contendo níquel em sua estrutura, são utilizados no crescimento de nanotubos de carbono (PINJARI *et al.*, 2018; HE *et al.*, 2018).

6.2 Metodologia

A seguir é descrita a metodologia desenvolvida na produção de nanotubos de carbono sob o uso da reação de reforma a seco do metano, em que foi utilizado um catalisador de óxido de níquel disperso em sílica, também relatada a metodologia da sua síntese. Descreve-se ainda o método de preparação do sensor, as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais e as condições empregadas no teste de sensor para metanol com os nanotubos obtidos.

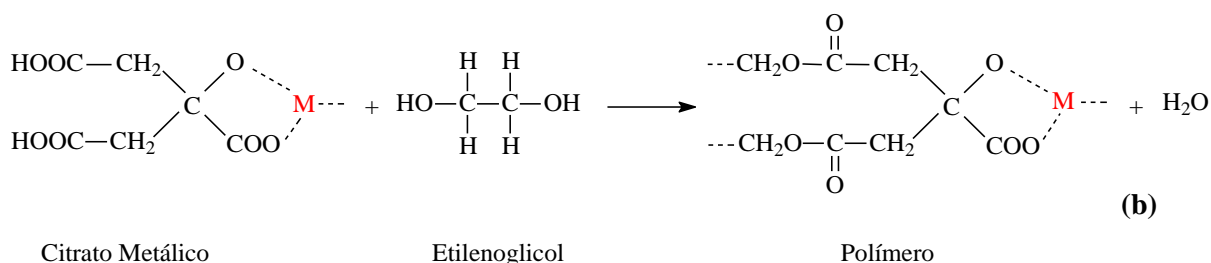
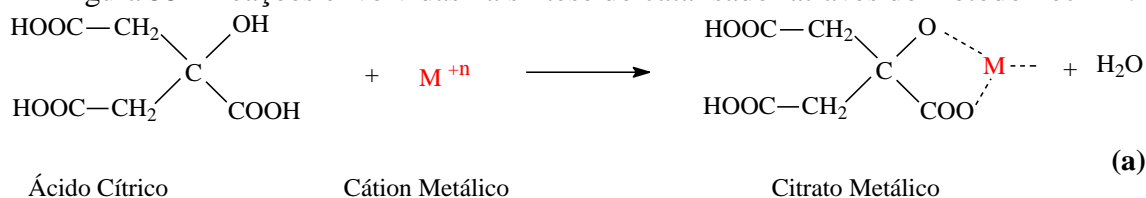
6.2.1 Síntese do catalisador

O catalisador de óxido de níquel disperso em sílica, utilizado nesta etapa do trabalho para produção de nanotubos de carbono via reação de reforma a seco do metano, foi preparado

segundo o método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos (CARREÑO, N. L. V *et al.* 2002; PECHINI, 1967).

Esse procedimento consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (Ni^{2+} e Si^{4+}) com o ácido cítrico em solução aquosa (Figura 55a) e posterior polimerização utilizando etilenoglicol (Figura 55b) através de uma reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o agente polimerizante (CARREÑO, N. L. V. *et al.*, 2002).

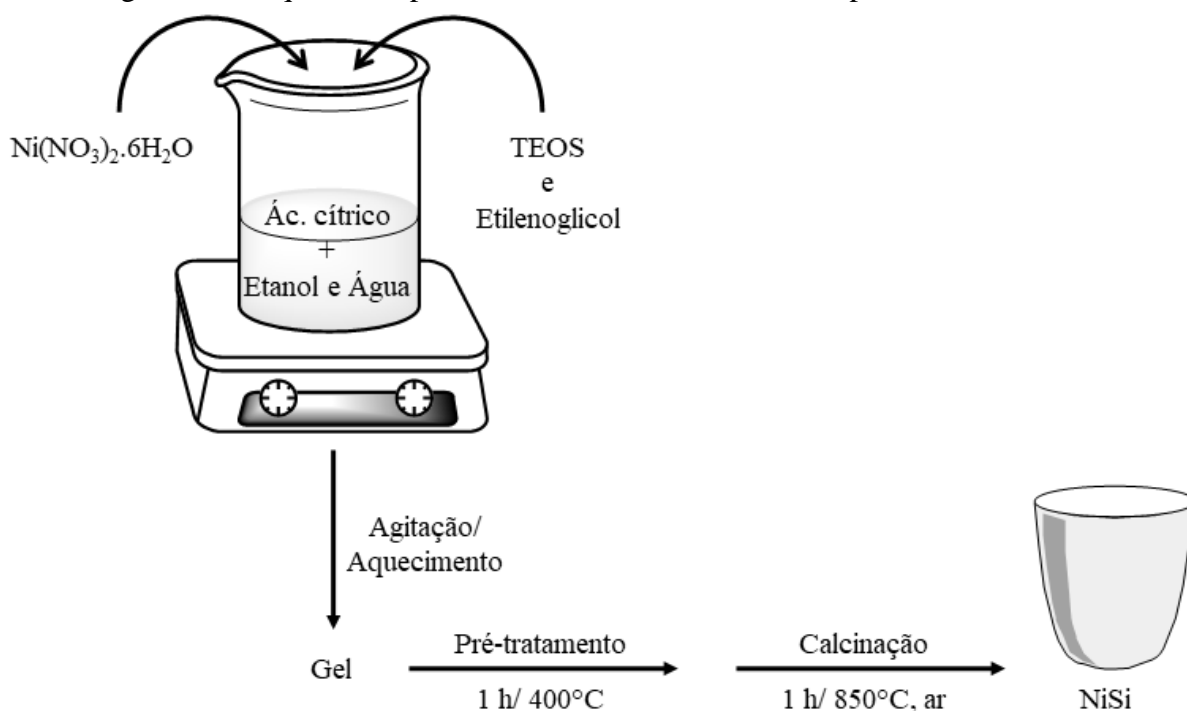
Figura 55 - Reações envolvidas na síntese do catalisador através do método Pechini.



Fonte: adaptado de (SANTOS, 2016).

Na preparação do catalisador, esquematizado na Figura 56, utilizou-se nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%), tetraetilortosilicato (TEOS) ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 99%), ácido cítrico monohidratado (AC) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99,5%) e etilenoglicol (EG) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99,5%) como precursores dos metais. Inicialmente o AC foi dissolvido em solução etanólica (50% v/v), seguida da adição do nitrato de níquel e TEOS, permanecendo em agitação e aquecimento a 60°C por quatro horas. Posteriormente foi acrescentado o EG, seguido de aquecimento a 90°C até a mistura atingir a consistência de gel.

Figura 56 - Esquema do processo de síntese do catalisador pelo método Pechini.



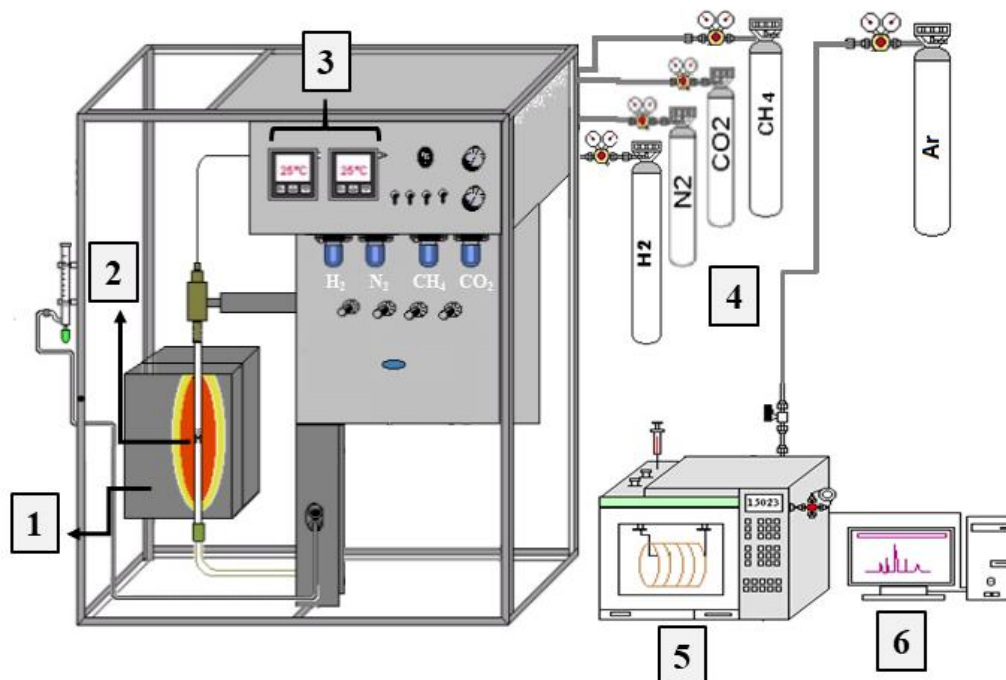
Fonte: próprio autor.

O gel obtido no processo foi submetido ao tratamento térmico, para eliminar a matéria orgânica, a 400°C durante uma hora, seguido de calcinação a 850°C por uma hora sob fluxo de ar, obtendo-se o catalisador na forma de pó. A amostra, denominada NiSi, foi preparada visando obter-se 10% de níquel disperso em sílica.

6.2.2 Síntese dos nanotubos de carbono a partir da reação de reforma a seco do metano

Com o objetivo de produzir nanotubos de carbono para serem investigados como sensor, o catalisador NiSi foi aplicado na reação de reforma a seco do metano em teste microcatalítico sob pressão atmosférica e fluxo contínuo dos gases, na temperatura de 750°C e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0, empregando-se 50 mg da amostra. A linha reacional utilizada para a realização do teste catalítico está representada na Figura 57. O sistema é composto de cilindros de gás ligados a uma válvula de segurança e uma válvula de agulha para ajustar o fluxo dos gases. A temperatura do sistema catalítico é estabilizada por um controlador de temperatura microprocessado, com termopares que são posicionados na parte interna e externa do leito catalítico.

Figura 57 - Esquema da linha reacional utilizada na reação de reforma a seco do metano.



1- forno; 2- reator com amostra; 3- controladores de temperatura do forno; 4- cilindros de gases; 5- cromatógrafo a gás; 6- sistema de aquisição de dados.

Fonte: próprio autor.

O material foi ativado a 800°C por um período de trinta minutos sob fluxo de hidrogênio e somente então, a mistura reacional, composta de metano, dióxido de carbono e nitrogênio foi introduzida ao reator. O fluxo dos gases utilizados foi 18 mL/min de metano, 6 mL/min de dióxido de carbono e 11 mL/min de nitrogênio, totalizando 35 mL/min . A reação foi realizada por um período de cinquenta horas e a conversão catalítica foi acompanhada por cromatografia gasosa, dotado de um detector de condutividade térmica, colunas Porapak-Q e PM 5A e argônio como gás de arraste. Para fins analíticos, o N_2 adicionado à mistura reacional (CH_4/CO_2) foi empregado como diluente e/ou padrão interno.

Após o processo catalítico o material foi submetido ao processo de purificação com HF durante 24 horas, seguido do processo de funcionalização com a solução $0,3\text{ M}$ de HNO_3 pelo período de 30 min.

6.2.3 Preparação do sensor

A preparação do sensor foi realizada com o material pós-teste catalítico, antes e depois do procedimento de funcionalização com HNO_3 , utilizando-se o modo interdigital, conforme o procedimento descrito no item 3.2.2.2.

6.2.4 Caracterizações

O catalisador preparado, NiSi, foi caracterizado após o procedimento de calcinação a 850°C sob fluxo de ar, por Difração de Raios X (DRX), Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , Redução em Temperatura Programada (TPR) e após o teste catalítico, por Espectroscopia Raman, Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). De modo que o procedimento utilizado para a realização das caracterizações citadas foi o mesmo relatado no item 3.2.3.

6.2.5 Teste sensor

O teste de sensor para metanol foi realizado com a amostra oriunda do catalisador NiSi, efetuando-se o teste na temperatura de 30°C e concentração 13086 ppm de metanol para a amostra anterior ao processo de funcionalização com HNO_3 . Já para o material funcionalizado, os testes foram submetidos nas temperaturas 25, 40 e 55°C , e concentrações 11000, 9375, 2758 e 491 ppm. A linha utilizada para a realização dos testes sensoriais foi a mesma empregada nas etapas anteriores do trabalho, descrita no item 3.2.5, utilizando-se as mesmas condições para ativação do material, fluxo do gás de arraste e voltagem da diferença de potencial.

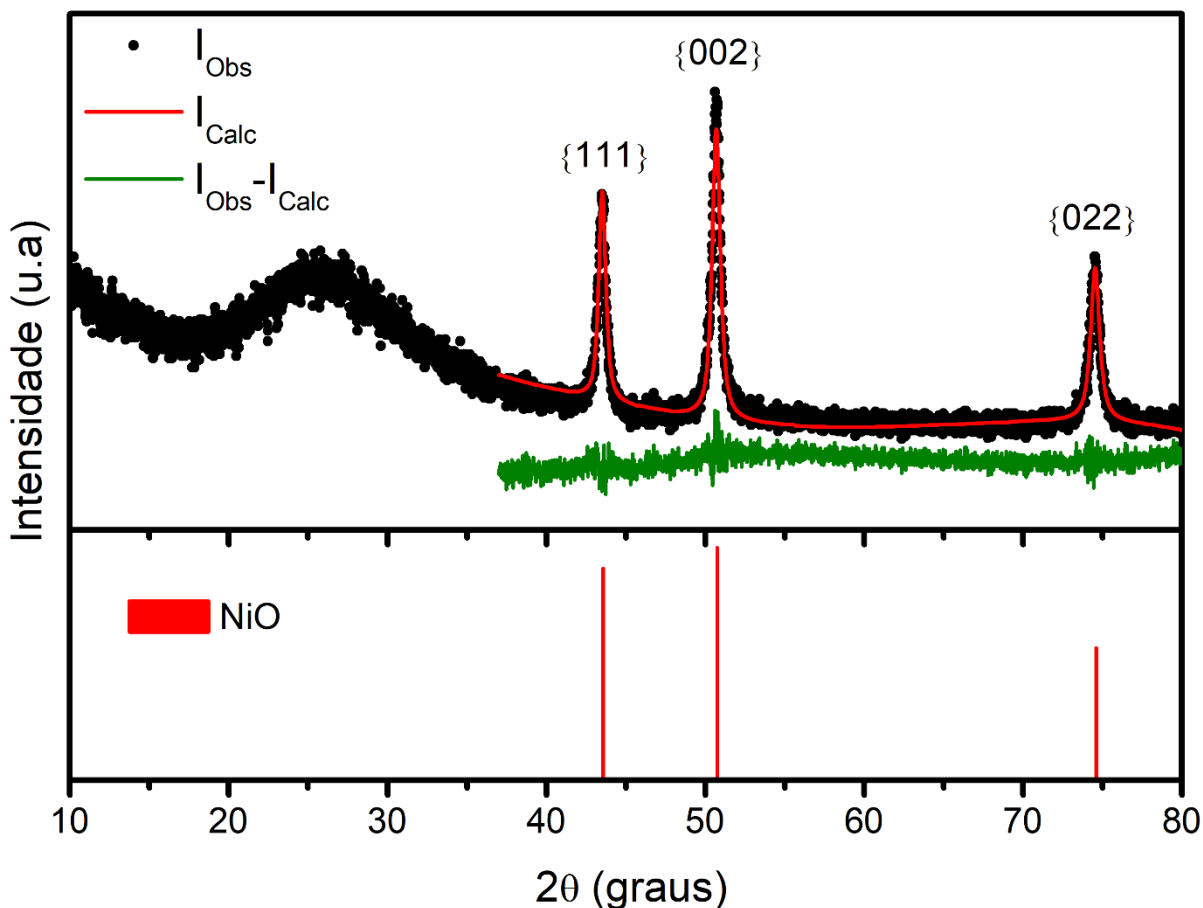
6.3 Resultados e Discussão

A seguir são exibidos os resultados obtidos das caracterizações, teste catalítico e dos testes de sensor referentes à terceira parte do trabalho, do material NiSi, sintetizado pelo método Pechini e utilizado na reforma a seco do metano, conforme descrito na metodologia do item 5.2.

6.3.1 Difração de raios X (DRX)

Sob uso da técnica de Difração de Raios X, realizou-se a identificação da fase cristalina presente na amostra NiSi, após o processo de síntese esquematizado na Figura 56 no item 5.2.1. O difratograma obtido na análise e o padrão de difração está inserido na Figura 58.

Figura 58 - Difração de Raios X (DRX) da amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.



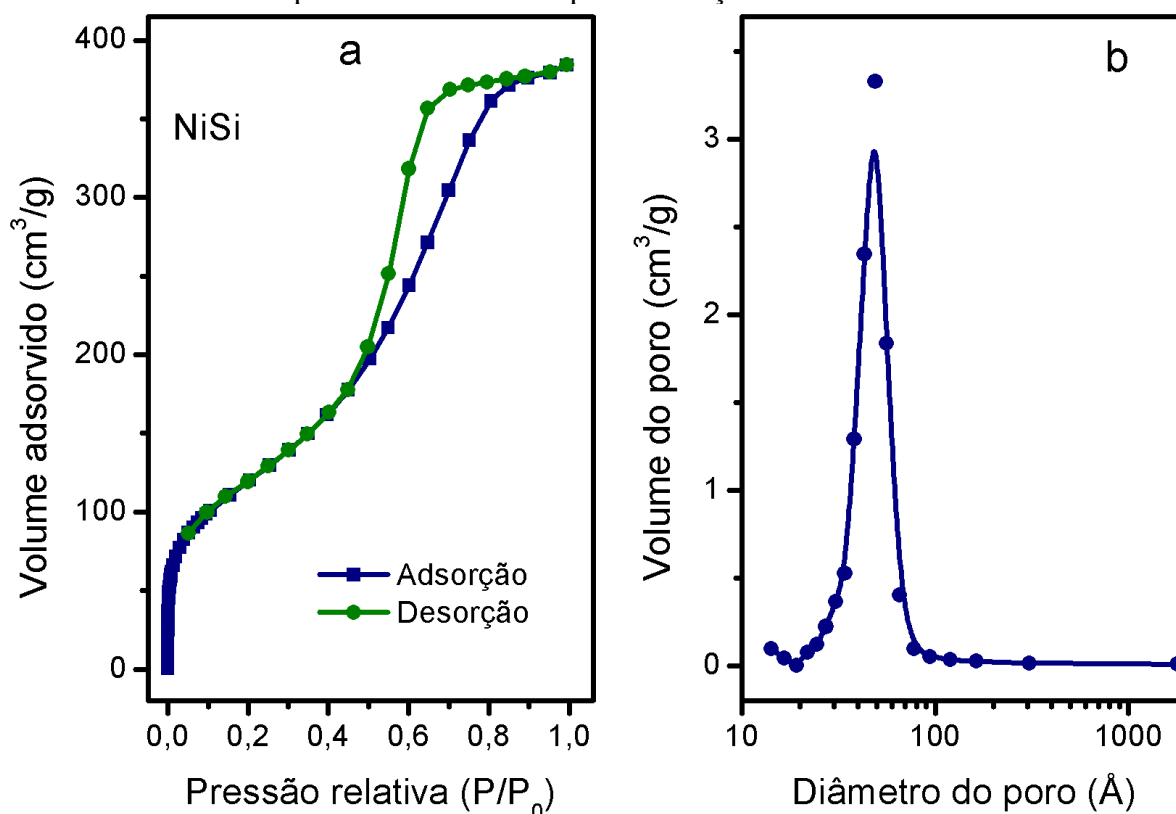
Fonte: próprio autor.

O padrão de difração obtido, evidencia a formação da fase óxido de níquel (NiO, JCPDS 004-0835) e o refinamento da estrutura cristalina, realizado através do método de Rietveld (RIETVELD, 1969), possibilitou estimar o valor médio do tamanho de partícula da fase NiO, calculado utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978), obtendo-se 18 nm de diâmetro do cristalito.

6.3.2 Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

Com o intuito de se obter informações relacionadas às propriedades texturais do catalisador NiSi, a amostra foi submetida à análise de adsorção/dessorção de N₂, cujo perfil está apresentado na Figura 59.

Figura 59 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (a) e distribuição do diâmetro de poros (b) para a amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.



Fonte: próprio autor.

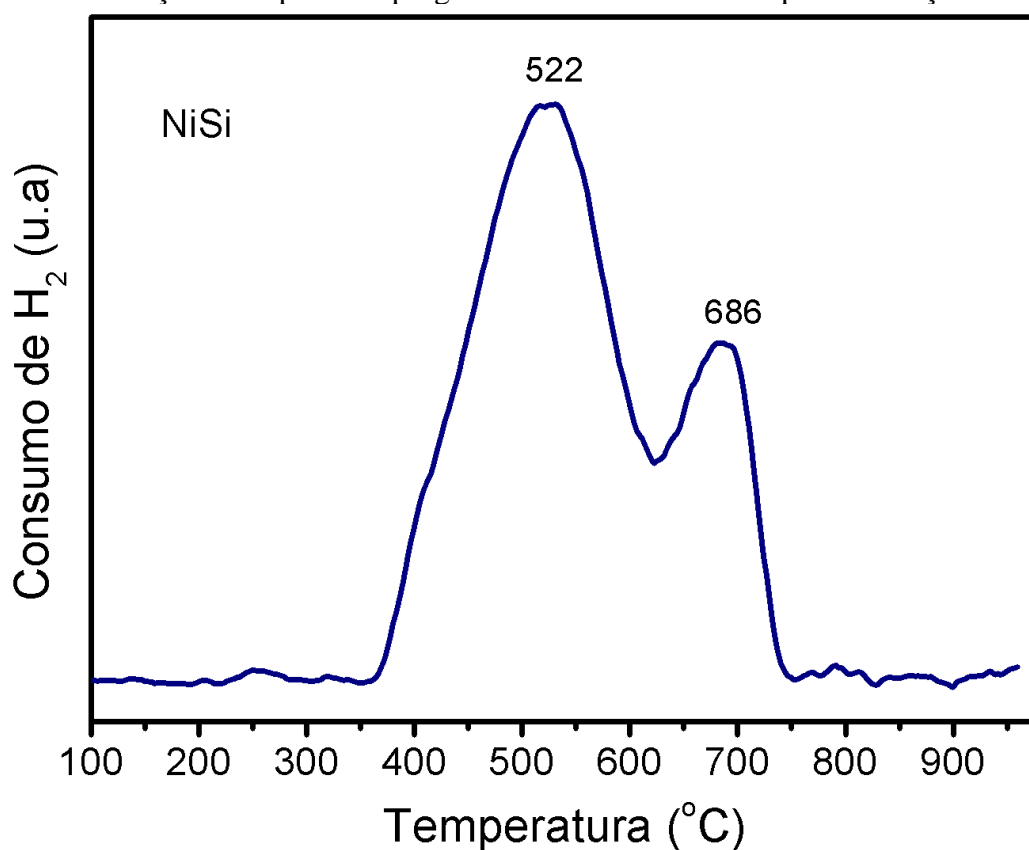
O perfil de adsorção/dessorção ilustrado na Figura 59 sugere que o catalisador NiSi é mesoporoso com isoterma do tipo IV, histerese H2(a) (THOMMES *et al.*, 2015) e de elevada área superficial ($S_{\text{BET}} = 436 \text{ m}^2/\text{g}$), calculado pelo método BET. Tal propriedade pode ser confirmada através da análise da Figura 59b que sob uso do método BJH se verificou um expressivo volume de poros ($V_p = 0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$) e diâmetro médio dos poros na ordem de mesoporos ($D_p = 54 \text{ \AA}$). Além disso, verifica-se a formação de microporos, visto que há uma significativa quantidade de N₂ adsorvido a baixa pressão relativa. No entanto, a amostra é considerada mesoporosa, que é interessante para o processo reacional, visto que o diâmetro de

poros pode influenciar no desempenho catalítico, ou seja, a presença de poros com diâmetro na ordem de micro (microporos) pode ocasionar problemas difusionais.

6.3.3 Redução a temperatura programada (TPR)

Deste modo, como forma de investigar a interação do metal com o suporte, além de colher informação a respeito da fase ativa para a reação (M^0), o catalisador foi analisado por redução a temperatura programada, e o respectivo perfil da amostra NiSi está apresentada na Figura 60.

Figura 60 – Redução a temperatura programada da amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.



Fonte: próprio autor.

O catalisador NiSi, conforme o resultado de DRX, apresentou a formação de óxido de níquel como única fase presente no material. A análise de TPR indicou dois picos de consumo de H₂, os quais são relativos a redução do óxido de níquel, de Ni²⁺ a Ni⁰; um em 522°C e outro de menor intensidade em 686°C. A primeira banda de consumo de H₂ deve referir-se à redução do NiO de menor interação com o suporte, estando, portanto, mais exposto na

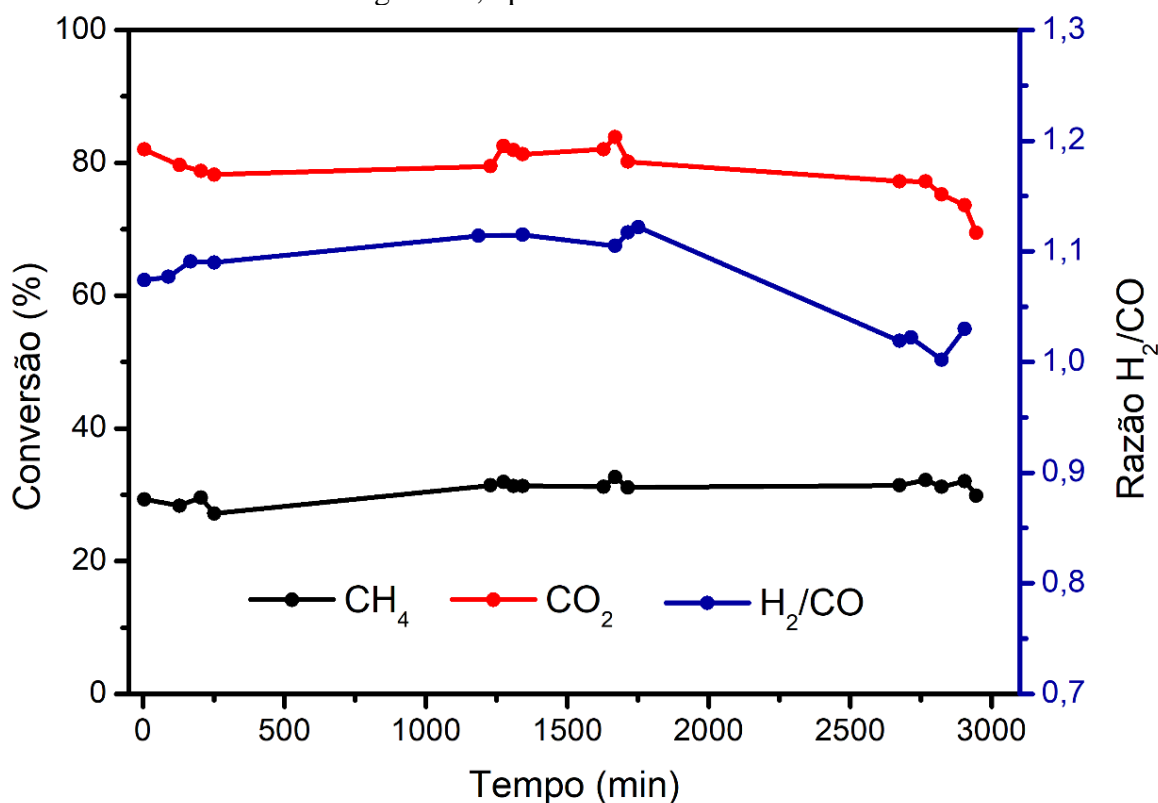
superfície da sílica. A segunda banda, menos intensa, possivelmente diz respeito ao NiO contido no interior dos poros da sílica sendo necessária maior temperatura para promover a redução, devido a sua maior “interação” com o suporte.

6.3.4 Reforma a seco do metano

Com o intuito de produzir preferencialmente materiais carbonáceos nanoestruturados, o catalisador NiSi foi submetido a reação de reforma a seco do metano na temperatura de 750°C e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0, com base em trabalhos anteriores (BRAGA *et al.*, 2014), cujo resultado está apresentado na Figura 61. A reação ocorreu por um período de 50 h com o objetivo de verificar a estabilidade do catalisador, além de obter maior qualidade na produção de carbono.

A escolha da condição (750°C e razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3,0$) utilizada na reação foi anteriormente investigada a partir de testes em diferentes temperaturas e razão CH_4/CO_2 (BRAGA *et al.*, 2014) de modo a identificar a condição ideal para a obtenção do carbono com maior grau de organização.

Figura 61 – Reforma a seco do metano realizada na temperatura de 750°C e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0 para o catalisador NiSi.



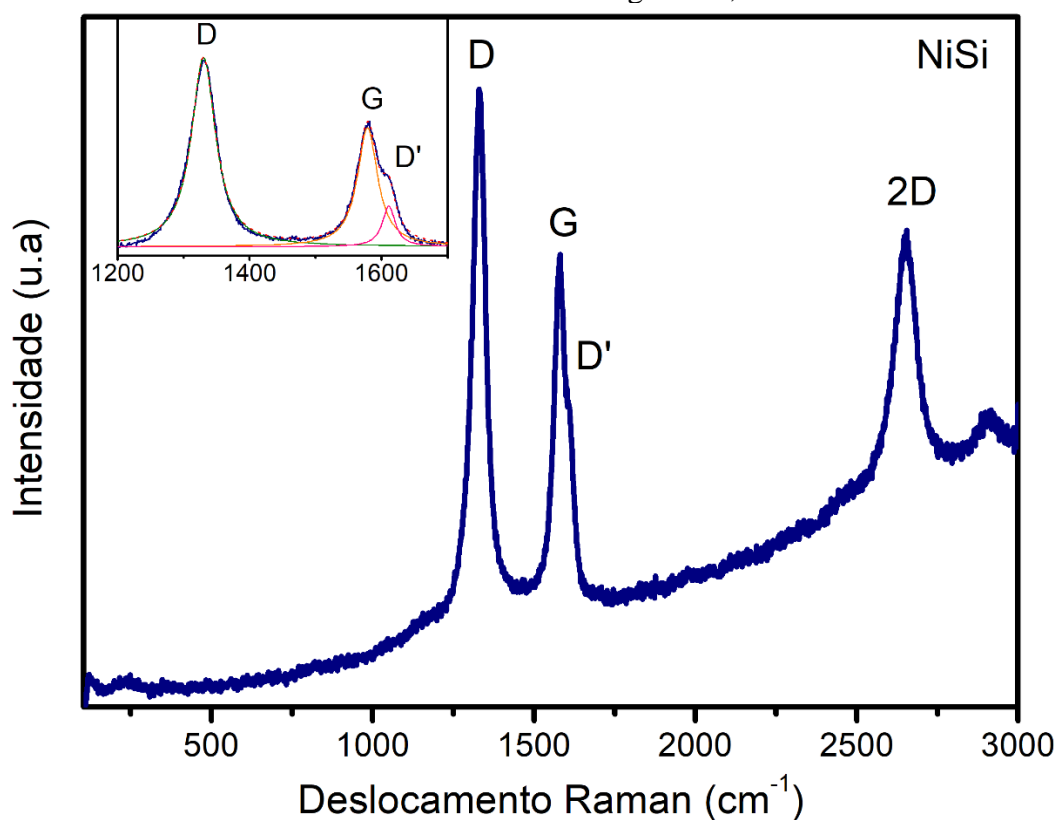
Fonte: próprio autor.

Durante o período estudado (50 horas de reação), a amostra (NiSi) apresentou-se ativa e verificou-se conversão de metano e dióxido de carbono próximo a 30 e 80% respectivamente e razão H_2/CO próximo a unidade. O coque depositado no catalisador NiSi durante o processo catalítico na temperatura de $750^\circ C$ e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0 foi analisado após a reação por espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a avaliar a produção de carbono durante o período reacional de 50 horas, para posterior uso do material carbonáceo como sensor.

6.3.5 Espectroscopia Raman

Com o intuito de obter informações relativas a estrutura do coque formado na superfície do catalisador NiSi, realizou-se a análise de espectroscopia Raman com um laser de comprimento de onda 532 nm, com o material carbonáceo obtido após o teste catalítico de 50 horas na temperatura de $750^\circ C$ e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0, cujo resultado é apresentado na Figura 62.

Figura 62 - Espectroscopia Raman da amostra NiSi após o teste catalítico na temperatura de $750^\circ C$ e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0.



Fonte: próprio autor.

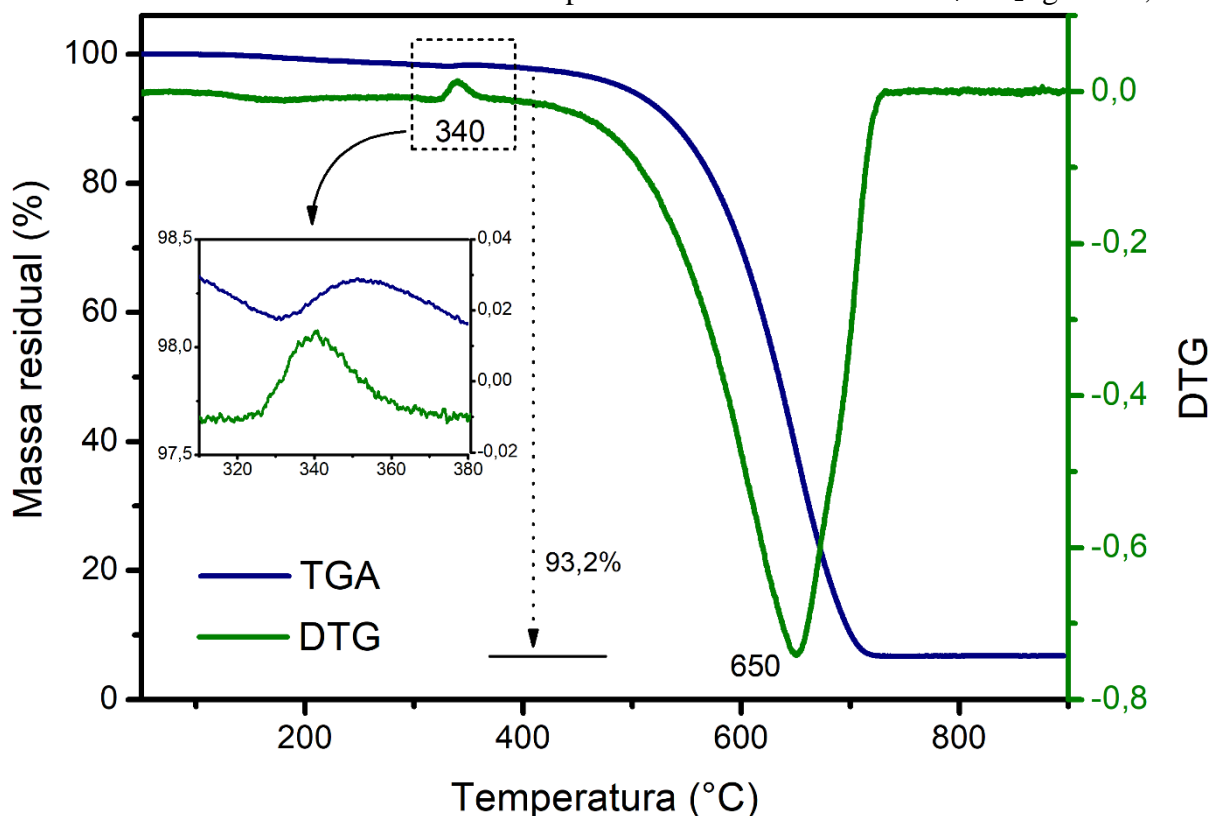
As posições das bandas D (1330 cm^{-1}), G (1578 cm^{-1}), D' (1610 cm^{-1}) e 2D ou G' (2652 cm^{-1}) observadas na análise de espectroscopia Raman, são características de materiais grafíticos, indicando a formação de carbono com organização estrutural diferente do amorfo, como nanotubos de carbono de paredes múltipla (MWNT) (GUADAGNO *et al.*, 2011). Conforme já discutido no item 3.3.9, a banda D está relacionada a modos vibracionais de defeitos em carbonos do tipo sp^2 e a banda G é associada ao modo de vibração tangencial do carbono grafítico. Já a banda D' é relacionada a desordem e defeitos de carbonos sp^2 , enquanto a banda 2D ou G', além de estar correlacionada aos defeitos, associa-se a quantidade de camadas de grafeno nas estruturas de carbono.

A correlação entre as intensidades das bandas D e G da análise da Figura 62, proporciona uma razão $I_D/I_G = 1,15$, indicando que o coque depositado no catalisador NiSi durante o teste catalítico, apresenta carbono grafítico com grande número de defeitos na sua estrutura, sendo interessante para a inserção de grupos funcionais através da funcionalização.

6.3.6 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

Após o teste de reforma a seco do metano, item 5.3.4, o coque obtido na reação foi submetido a um processo de extração com ácido fluorídrico (HF), durante 24 horas para remover impurezas como partículas metálicas do catalisador. Feito esse procedimento, a quantidade e qualidade do carbono residual foi avaliado por análise termogravimétrica, conforme indicado na Figura 63.

Figura 63 - Análise termogravimétrica do carbono depositado na amostra NiSi após extração com HF obtido do teste catalítico na temperatura de 750°C e razão CH₄/CO₂ igual a 3,0.



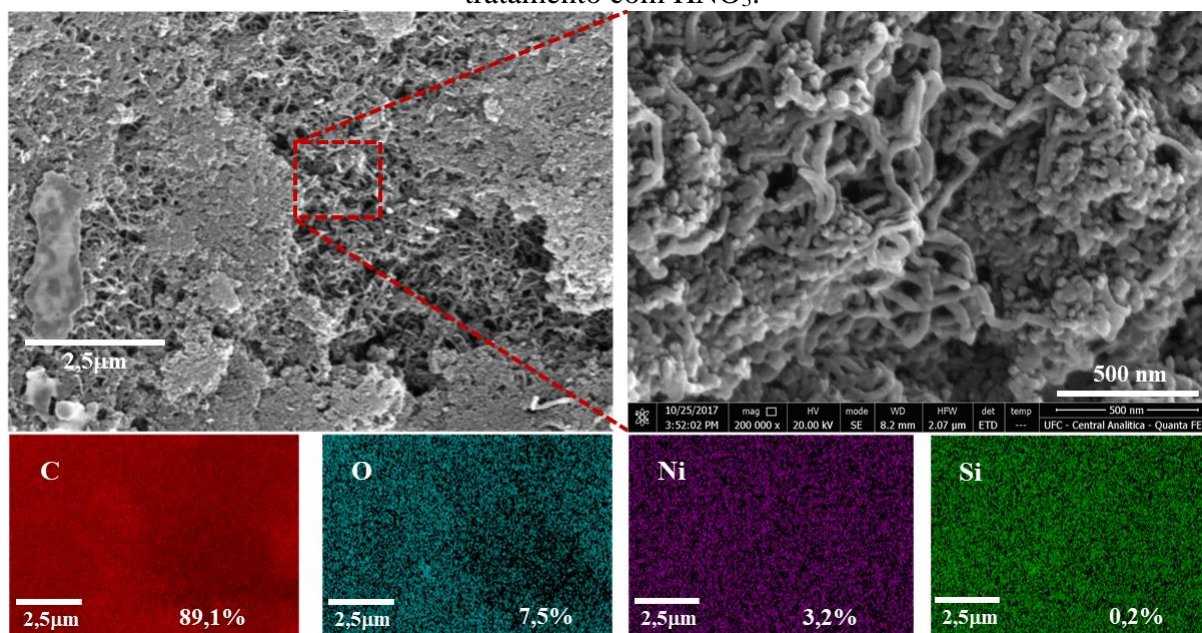
Fonte: próprio autor.

A massa residual obtida no processo termogravimétrico, foi de 6,8%. Inicialmente, a curva de TGA apresenta um ganho de massa em 340°C (região ampliada), que pode ser devido a oxidação do elemento químico níquel, ainda presente no material (XU *et al.*, 2011). Enquanto que a perda de massa observada entre 450°C e 720°C é característica da queima de nanotubos de carbono (BRAGA *et al.*, 2014), que corrobora com a análise de espectroscopia Raman, apresentada na Figura 62.

6.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após o tratamento com ácido fluorídrico, o material foi funcionalizado com uma solução 0,3 M de ácido nítrico (HNO₃) a 100°C durante trinta minutos (TERNERO-HIDALGO *et al.*, 2016) e realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 64, em que é possível verificar filamentos semelhantes a nanotubos de carbono, concordando com as análises Raman e TGA, anteriormente discutidas nas Figuras 62 e 63, respectivamente.

Figura 64 – Microscopia eletrônica de varredura do carbono depositado na amostra NiSi após tratamento com HNO_3 .



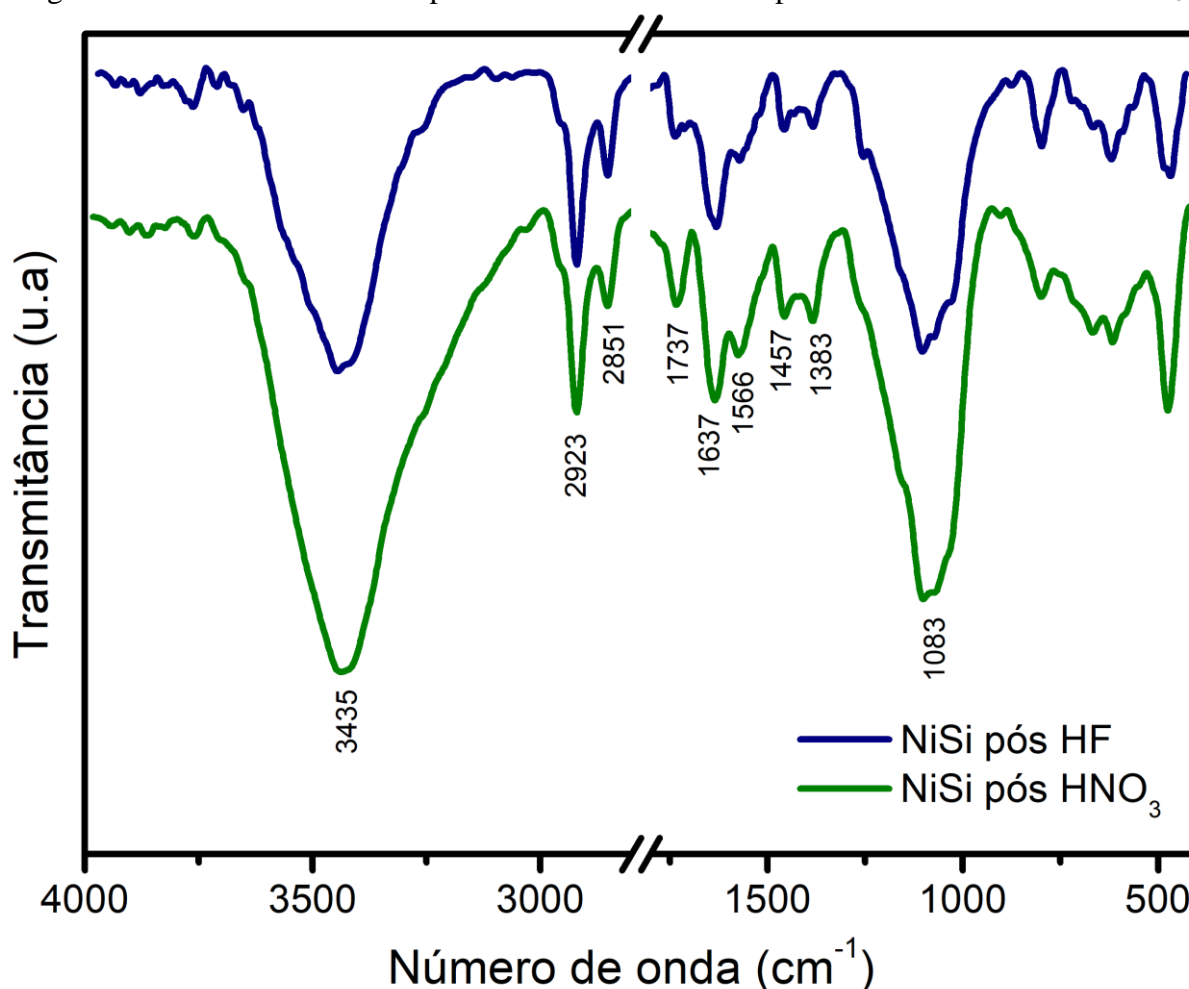
Fonte: próprio autor.

Além dos filamentos de carbono observados, verifica-se também, através do mapeamento, a presença dos elementos níquel, silício e oxigênio, oriundos do catalisador e do processo de funcionalização, no caso do oxigênio. O níquel presente no material mesmo após os procedimentos com HF e HNO_3 , provavelmente encontra-se encapsulado com o carbono, pois, de acordo com a literatura, o crescimento dos filamentos de carbono dá-se através do metal (SERP; FIGUEIREDO, 2009), sendo coerente também com o TGA apresentado na Figura 63, em que foi verificado um possível pico de oxidação do metal além do resíduo observado ao final da análise.

6.3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de verificar a presença de possíveis grupos funcionais na estrutura dos filamentos de carbono, obtidos após a reação catalítica de reforma a seco do metano, realizou-se a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresentada na Figura 65, antes e depois do procedimento de funcionalização com ácido nítrico.

Figura 65 - FTIR do carbono depositado na amostra NiSi após tratamento com HF e HNO₃.



Fonte: próprio autor.

Foi possível, através da análise FTIR, verificar a presença de bandas semelhantes em ambos os procedimentos (antes e após exposição ao HNO₃), apresentando diferença apenas na intensidade relativa de algumas bandas (1737 e 1566 cm⁻¹), indicando que durante a reação de reforma a seco do metano ocorreu além da produção dos filamentos de carbono, conforme já evidenciado pelas técnicas Raman, TGA e MEV, houve a inserção de grupos funcionais, que foram potencializados com a exposição ao ácido nítrico.

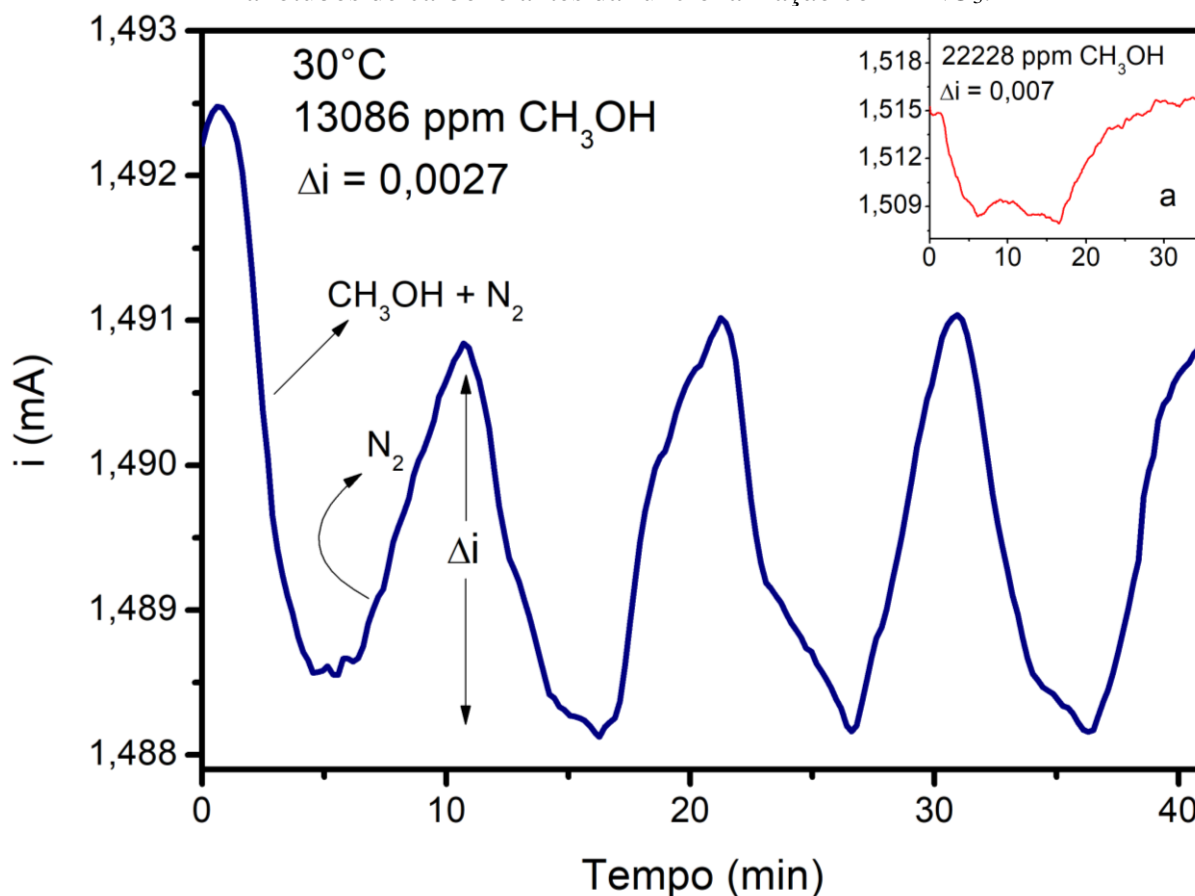
A banda larga observada em 3435 e em 1631 cm⁻¹ é atribuída a modos vibracionais dos grupos O-H (TOLOMAN *et al.*, 2017; PETIT; PUSKAR, 2018), enquanto que o sinal em 1083 cm⁻¹ é atribuídos as vibrações de C-O originadas de grupos carboxílicos (WANG, YAOGUANG; HU; *et al.*, 2017). O sinal em 1566 cm⁻¹ pode referir-se a ligações C=C de aromáticos (DONG *et al.*, 2012). No entanto, as bandas em 2923 e em 2851 cm⁻¹ são atribuídas as vibrações de C-H e os sinais em 1737 e 1457 cm⁻¹ são referentes as ligações C=O e C-O-H, respectivamente (DUTTA *et al.*, 2018; AZAM *et al.*, 2018). Observa-se ainda um sinal em 1383

cm^{-1} conferido a deformações vibracionais de O-H (GHAYEB *et al.*, 2017), ou ainda a presença de íons NO_3^- na estrutura do material (RADOVIC, 2001).

6.3.9 Teste de resposta do sensor

Os nanotubos de carbono obtidos da reação de reforma a seco do metano com o catalisador NiSi, teste de 50 horas realizado na temperatura de 750°C e razão CH_4/CO_2 igual a 3,0, foram então testados como sensor para metanol antes e depois da funcionalização com HNO_3 . A preparação do sensor ocorreu conforme descrito no item 3.2.2.2 e os testes foram realizados de acordo com o item 3.2.5. A resposta do sensor antes e após a funcionalização está apresentada a seguir, nas Figuras 66 e 67, respectivamente.

Figura 66 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol para os nanotubos de carbono antes da funcionalização com HNO_3 .



Fonte: próprio autor.

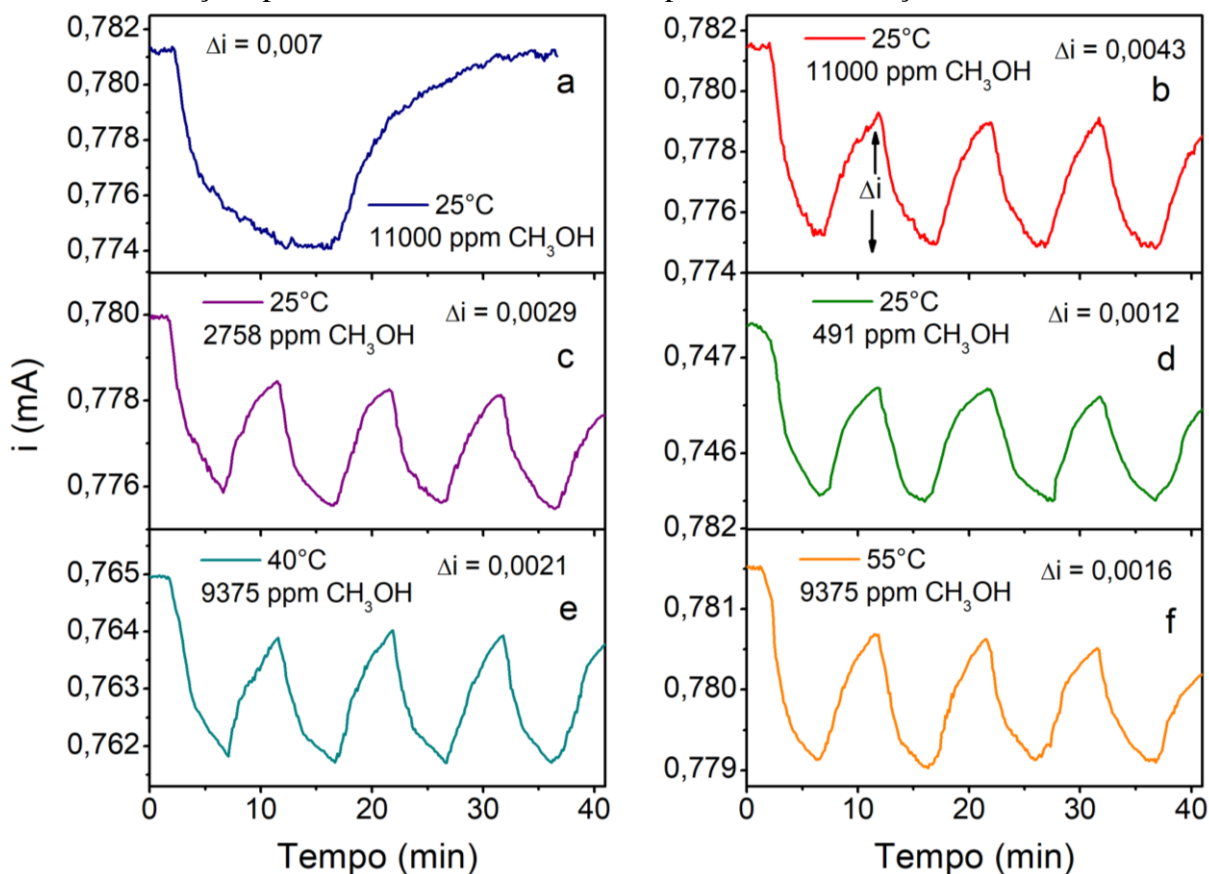
O teste para sensor realizado com o material antes do tratamento com ácido nítrico, ilustrado na Figura 66, mostra uma típica resposta da corrente versus tempo para a detecção de

metanol. O ensaio, ocorrido na temperatura de 30°C sob concentração 13086 ppm de CH₃OH, apresentou um decréscimo na corrente quando o metanol foi exposto ao sensor. No entanto, apenas uma mudança fraca de corrente foi observada ($\Delta i = 0,0027$), porém é razoável este resultado, pois a amostra presente no sensor é anterior ao tratamento com HNO₃.

Além disso, o retorno completo à corrente elétrica inicial no período de cinco minutos não é observado, no entanto, a resposta do sensor é reproduzível como sugere os dados apresentados. O gráfico inserido (Figura 66a) sugere o tempo de recuperação de 15 min para o retorno da corrente ao valor inicial.

Os testes subsequentes de resposta do sensor, mostrados na Figura 67, foram realizados em diferentes temperaturas e concentrações de metanol usando a amostra tratada com HNO₃. O sensor operou a 25, 40 e 55°C sob concentração de metanol de 11000, 2758 e 491 ppm para a primeira temperatura e 9375 ppm para as demais temperaturas.

Figura 67 - Variação da corrente versus tempo durante a detecção de metanol em diferentes condições para os nanotubos de carbono após a funcionalização com HNO₃.



Fonte: próprio autor.

A Figura 67a apresenta, assim como o gráfico de inserção na Figura 66, o tempo necessário para o retorno da corrente ao valor inicial, o qual é de aproximadamente 15 min. A variação da corrente ($\Delta i = 0,007$) apresenta o mesmo valor em ambos os testes (Figura 66 e 67); no entanto, a concentração de metanol empregada no sensor com a amostra posterior ao tratamento com HNO_3 (Figura 67), foi duas vezes menor que a utilizada no procedimento anterior, indicando maior sensibilidade do material exposto ao ácido nítrico, que corrobora com o observado por FTIR, em que tal amostra apresentou a intensificação de bandas, referentes aos grupos funcionais.

Na Figura 67b, 67e, 67f, observa-se uma diminuição na resposta do sensor devido ao aumento da temperatura, o que é consistente com uma menor quantidade de adsorção de metanol, como esperado termodinamicamente devido ao aumento da temperatura. Da mesma forma, a sensibilidade do sensor diminuiu para uma menor concentração de metanol, mostrada nas Figuras 67b e 67d. No entanto, observa-se maior sensibilidade ao metanol no sensor com a amostra funcionalizada, o que é aceitável com a funcionalização.

O aumento da resistência ou decaimento da corrente, observado em todos os testes realizados para sensor de metanol, é característico do comportamento de materiais semicondutores do tipo-p (RIGONI *et al.*, 2014; NOREMBERG *et al.*, 2017; BORA *et al.*, 2017), em que a condutividade elétrica é dominada pelos vazios (TOLOMAN *et al.*, 2017; ABIDEEN *et al.*, 2017). Portanto, o metanol atua como um doador de elétrons e a sua adsorção reduz a corrente elétrica devido ao decréscimo da densidade dos vazios na estrutura carbonácea (YUN; KIM, 2010; NOREMBERG *et al.*, 2017).

Os testes de sensor realizados mostram que o aumento da temperatura e/ou a diminuição da concentração de metanol produz um decréscimo na resposta do sensor, que é consistente com a menor quantidade da adsorção de metanol. É relevante considerar que a propriedade dos grupos funcionais influencia no processo de adsorção do metanol, pois o processo de adsorção de metanol em grupos $-\text{COOH}$ ou $-\text{OH}$, é mais favorável que a adsorção no grupo funcional éter, por exemplo, devido a possibilidade da ocorrência de duas ligações de hidrogênio no grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) e uma no grupo hidroxila ($-\text{OH}$). Portanto, a lenta dessorção do metanol, pode ser devido aos grupos funcionais $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$ na estrutura do carbono, que tem uma forte interação com o metanol (NOREMBERG *et al.*, 2017).

Outra possibilidade que pode ser considerada na adsorção de metanol, é a adsorção de mais de uma molécula de metanol por grupo funcional (TARASEVICH; AKSENENKO, 2003; BARROSO-BUJANS *et al.*, 2010), que é compatível com a resposta do sensor observada nos testes, pois apresenta, nos primeiros instantes, uma rápida diminuição na corrente elétrica,

seguido de um lento decréscimo. De modo que o primeiro momento (rápido decréscimo) pode ser devido a primeira molécula de metanol interagindo com o grupo carboxílico ou hidroxila, que é mais favorável termodinamicamente e cineticamente, enquanto que a lenta diminuição na corrente pode ser a adsorção da segunda molécula gasosa de metanol, que também afeta a condutividade elétrica, porém é cineticamente desfavorável (BARROSO-BUJANS *et al.*, 2010).

Por outro lado, quando o metanol é retirado do sistema, observa-se um rápido, seguido de um lento acréscimo na corrente elétrica, em que o rápido aumento se deve a dessorção do excesso de metanol, adsorvido mais fracamente, enquanto que o lento aumento na corrente, deve-se ao processo de dessorção da molécula de metanol que primeiro interagiu com os grupos funcionais. Esses resultados indicam que os materiais sintetizados apresentam boa sensibilidade a metanol e reprodutibilidade.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia proposta para a síntese de materiais contendo óxidos metálicos inseridos em uma matriz de carbono grafítico, utilizando o biopolímero quitosana como precursor do carbono, apresentou-se promissora, pois a formação dos óxidos é confirmada por DRX e comprovada por TPR, enquanto a cristalinidade e organização do carbono foi confirmada por Difração de raios X e Espectroscopia Raman, comprovando-se, através da amostra feita apenas com quitosana, que a presença de ferro é importante para ocorrer a organização do carbono. Já a análise FTIR indicou que o tratamento das amostras com HNO_3 , ocasionou a inserção de grupos funcionais como hidroxila e carbonila.

O uso dos materiais contendo óxidos de ferro e carbono na reação catalítica de desidrogenação do etilbenzeno, gerou o crescimento de filamentos de carbono, confirmados por Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de varredura, análise térmica (TGA/DTA) e DRX, que indicou a formação de carbono grafítico.

Já a produção de nanotubos de carbono ocorrida durante o processo reacional de 50 horas na reforma a seco do metano sob uso do catalisador contendo níquel disperso em sílica, foi reconhecida por MEV, TGA e FTIR, em que esta última indicou também a incorporação de grupos funcionais à estrutura carbonácea.

A fabricação dos dispositivos avaliados na função de sensor gasoso, envolvendo metais/óxidos metálicos em uma matriz carbonácea, utilizando a celulose como suporte, apresentou-se como uma metodologia promissora, exprimindo resultados semelhantes ao suporte com circuito interdigital.

O desempenho dos sensores proveniente das diferentes fontes de carbono apresenta perfil semelhante, com decréscimo da corrente ao entrar em contato com o metanol. Porém, há diferença na sensibilidade do sensor, pois é verificado que a inserção de filamentos de carbono, através da desidrogenação do etilbenzeno, aos materiais com carbono provindo da síntese com a quitosana não foi positivo, pois diminuiu a sensibilidade do sensor para metanol. No entanto, o sensor feito com os nanotubos de carbono obtidos por meio da reforma a seco do metano, apresentou melhores resultados que os demais sensores, manifestando maior sensibilidade para metanol.

A resposta dos testes realizados com as diversas amostras sintetizadas, para detectar metanol em diferentes temperaturas e concentrações de metanol, indicaram um desempenho satisfatório das amostras, indicando que a metodologia utilizada na preparação dos materiais como sensor se mostra promissora. Sugerindo a possibilidade de modificação da composição

por meio da inserção de outros metais de transição imersos na estrutura do carbono, conferindo assim, sensibilidade a outras substâncias.

REFERÊNCIAS

- ABIDEEN, Z. U.; KIM, J.-H.; LEE, J.-H.; *et al.* Electrospun Metal Oxide Composite Nanofibers Gas Sensors: A Review. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 54, n. 5, p. 366–379, 2017. Disponível em: <http://www.jkcs.or.kr/journal/view.php?doi=10.4191/kcers.2017.54.5.12>. Acesso em: 21 set. 2018.
- AFKHAMI, A.; KHOSHSAFAR, H.; BAGHERI, H.; MADRAKIAN, T. Facile simultaneous electrochemical determination of codeine and acetaminophen in pharmaceutical samples and biological fluids by graphene–CoFe₂O₄ nanocomposite modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, p. 909–918, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.031>. Acesso em: 3 maio 2017.
- AHMED, S.; BUI, M. P. N.; ABBAS, A. Paper-based chemical and biological sensors: Engineering aspects. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 77, p. 249–263, 2016. Elsevier. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.09.038>. Acesso em: 28 set. 2016.
- AHMED, W.; NOOR EL-DIN, M. R.; ABOUL-ENEIN, A. A.; AWADALLAH, A. E. Effect of textural properties of alumina support on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via methane decomposition. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 359–366, 2015. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510015002188>. Acesso em: 18 set. 2018.
- AHSAN, S. M.; THOMAS, M.; REDDY, K. K.; *et al.* Chitosan as biomaterial in drug delivery and tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 110, p. 97–109, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017318846>. Acesso em: 13 jul. 2018.
- AKBARI, E.; AFROOZEH, A.; TAN, M. L. P.; ARORA, V. K.; GHADIRY, M. Analytical assessment of carbon allotropes for gas sensor applications. **Measurement**, v. 92, p. 295–302, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263224116001238>. Acesso em: 28 set. 2016.
- AZAM, M. A.; MUDTALIB, N. E. S. A. A.; SEMAN, R. N. A. R. Synthesis of graphene nanoplatelets from palm-based waste chicken frying oil carbon feedstock by using catalytic chemical vapour deposition. **Materials Today Communications**, v. 15, p. 81–87, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492818300382>. Acesso em: 11 jul. 2018.
- BALAKRISHNAN, V.; DINH, T.; PHAN, H.-P.; DAO, D. V.; NGUYEN, N.-T. Highly sensitive 3C-SiC on glass based thermal flow sensor realized using MEMS technology. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 279, p. 293–305, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424718301638#fig0010>. Acesso em: 24 set. 2018.

BAPTISTA, F. R.; BELHOUT, S. A.; GIORDANI, S.; QUINN, S. J. Recent developments in carbon nanomaterial sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 13, p. 4433–4453, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00379A>. Acesso em: 23 fev. 2018.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01145a126>. Acesso em: 23 out. 2018.

BARROSO-BUJANS, F.; CERVENY, S.; ALEGRÍA, A.; COLMENERO, J. Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide. **Carbon**, v. 48, n. 11, p. 3277–3286, 2010. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310003465?via%3Dihub>. Acesso em: 26 dez. 2018.

BEKYAROVA, E.; CHEREVAN, A.; DRAGOMAN, D.; *et al.* **Carbon Nanotubes and Graphene**. 2^a ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2014.

BHATI, V. S.; RANWA, S.; FANETTI, M.; VALANT, M.; KUMAR, M. Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 588–597, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517315290>. Acesso em: 18 set. 2018.

BORA, A.; MOHAN, K.; PEGU, D.; GOHAIN, C. B.; DOLUI, S. K. A room temperature methanol vapor sensor based on highly conducting carboxylated multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanotube composite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 253, p. 977–986, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517312315>. Acesso em: 24 set. 2018.

BRAGA, T. P.; LONGHINOTTI, E.; PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A. Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 362, n. 1–2, p. 139–146, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.034>. Acesso em: 31 mar. 2016.

BRAGA, T. P.; PINHEIRO, A. N.; LEITE, E. R.; SANTOS, R. C. R. DOS; VALENTINI, A. Cu, Fe, or Ni doped molybdenum oxide supported on Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 5, p. 712–720, 2015. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872206714603132>. 14 nov. 2017.

BRAGA, T. P.; PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A. CO₂ Na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 792–797, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000500012&script=sci_abstract&tlng=p. Acesso em: 20 maio 2016.

BRAGA, T. P.; SALES, B. M. C.; PINHEIRO, A. N.; *et al.* Catalytic properties of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide for ethylbenzene dehydrogenation with

CO₂. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 8, p. 1383, 2011. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/cy/c1cy00176k>. Acesso em: 20 maio 2016.

BRAGA, T. P.; SANTOS, R. C. R.; SALES, B. M. C.; *et al.* CO₂ mitigation by carbon nanotube formation during dry reforming of methane analyzed by factorial design combined with response surface methodology. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 4, p. 514–523, 2014. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60018-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60018-8). Acesso em: 17 maio 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 23 out. 2018.

CADORE, A. R.; MANIA, E.; ALENCAR, A. B.; *et al.* Enhancing the response of NH₃ graphene-sensors by using devices with different graphene-substrate distances. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 266, p. 438–446, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518306622>. Acesso em: 20 set. 2018.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8^a ed. John Wiley & Sons, Inc., 2009.

CAMPOS, B. B.; CONTRERAS-CÁCERES, R.; BANDOSZ, T. J.; *et al.* Carbon dots as fluorescent sensor for detection of explosive nitrocompounds. **Carbon**, v. 106, p. 171–178, 2016. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316303840>. Acesso em: 9 fev. 2017.

CAO, G.; LIU, X.; LIU, W.; *et al.* Chemical environment dominated Fermi level pinning of a graphene gas sensor. **Carbon**, v. 124, p. 57–63, 2017. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317308126>. Acesso em: 21 set. 2018.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; *et al.* Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Química Nova**, v. 25, n. 6a, p. 935–942, 2002. Disponível em: <http://doi.org/10.1590/S0100-40422002000600010>. Acesso em: 9 mar. 2018.

CHEN, D.; XU, M.; HUANG, P. Core@shell upconverting nanoarchitectures for luminescent sensing of temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 576–583, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516303641>. Acesso em: 19 maio 2016.

CHEN, S.; WU, J.; ZHOU, R.; *et al.* Porous Carbon Spheres Doped with Fe₃C as an Anode for High-Rate Lithium-ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 180, p. 78–85, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.100>. Acesso em: 26 out. 2017.

CHEN, X.; HUANG, Z.; LI, J.; *et al.* Methane gas sensing behavior of lithium ion doped carbon nanotubes sensor. **Vacuum**, v. 154, p. 120–128, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X18302653>. Acesso em: 4 jul.

2018.

CHEN, Y.-J.; XIAO, G.; WANG, T.-S.; *et al.* Porous Fe₃O₄/Carbon Core/Shell Nanorods: Synthesis and Electromagnetic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 28, p. 13603–13608, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp202473y>. Acesso em: 19 maio 2016.

COLLETT, C. H.; MCGREGOR, J. Things Go Better with Coke: The Beneficial Role of Carbonaceous Deposits in Heterogeneous Catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 2, p. 363–378, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CY01236H>. Acesso em: 19 jun. 2016.

COLLINS, J.; GOURDIN, G.; FOSTER, M.; QU, D. Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation. **Carbon**, v. 92, p. 193–244, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.007>. Acesso em: 22 fev. 2017.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2^a ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DAS, J.; MENON, K. S. R. On the evolution of antiferromagnetic nanodomains in NiO thin films: A LEEM study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 449, p. 415–422, 2018. North-Holland. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317315809>. Acesso em: 19 set. 2018.

DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622308000717>. Acesso em: 26 out. 2017.

DEEMER, E. M.; PAUL, P. K.; MANCIU, F. S.; *et al.* Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. **Materials Science and Engineering: B**, v. 224, p. 150–157, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.07.018>. Acesso em: 20 nov. 2017.

DIAS, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Hematite-based photoelectrode for solar water splitting with very high photovoltage. **Nano Energy**, v. 38, n. January, p. 218–231, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.051>. Acesso em: 26 out. 2017.

DONG, Y.; ZHANG, H.; RAHMAN, Z. U.; *et al.* Graphene oxide–Fe₃O₄ magnetic nanocomposites with peroxidase-like activity for colorimetric detection of glucose. **Nanoscale**, v. 4, n. 13, p. 3969, 2012. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2nr12109c>. Acesso em: 1 jun. 2016.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SUGIHARA, K.; SPAIN, I. L.; GOLDBERG, H. A. **Graphite Fibers and Filaments**. 5^a ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988.

DU, Q.-S.; LI, D.-P.; LONG, S.-Y.; *et al.* Graphene like porous carbon with wood-ear architecture prepared from specially pretreated lignin precursor. **Diamond and Related**

Materials, v. 90, p. 109–115, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963518304205>. Acesso em: 30 out. 2018.

DUARTE, R. B.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C. DE; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Study of Sm₂O₃-doped CeO₂–Al₂O₃-supported Pt catalysts for partial CH₄ oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, n. 1–2, p. 134–145, 2011. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11001773>. Acesso em: 7 ago. 2018.

DUTTA, A. K.; GHORAI, U. K.; CHATTOPADHYAY, K. K.; BANERJEE, D. Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 6–15, 2018. North-Holland. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947717318763>. Acesso em: 4 jul. 2018.

EDRAKI, Z.; FARSI, M.; RAHIMPOUR, M. R. Optimal dynamic trajectory of feed temperature and steam injection rate in ethylbenzene dehydrogenation process during process run time. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 77–86, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017305229>. Acesso em: 2 ago. 2018.

EFTEKHARI, A.; GARCIA, H. The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene. **Materials Today Chemistry**, v. 4, p. 1–16, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468519417300034>. Acesso em: 3 maio 2017.

EISING, M.; CAVA, C. E.; SALVATIERRA, R. V.; GORGATTI ZARBIN, A. J.; ROMAN, L. S. Doping Effect on Self-assembled Films of Polyaniline and Carbon Nanotube applied as Ammonia Gas Sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, p. 25–33, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.132>. Acesso em: 9 fev. 2017.

EL-GENDY, A. A.; IBRAHIM, E. M. M.; KHAVRUS, V. O.; *et al.* The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties. **Carbon**, v. 47, n. 12, p. 2821–2828, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309003753>. Acesso em: 29 abr. 2016.

EVANS, G. P.; POWELL, M. J.; JOHNSON, I. D.; *et al.* Room temperature vanadium dioxide–carbon nanotube gas sensors made via continuous hydrothermal flow synthesis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 1119–1129, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517312984>. Acesso em: 26 fev. 2018.

FAN, W.; GAO, W.; ZHANG, C.; *et al.* Hybridization of graphene sheets and carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a synergistic adsorbent of organic dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p. 25108, 2012. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm35609k>. Acesso em: 19 maio 2016.

- FARIA, D. L. A. DE; LOPES, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, n. 2, p. 117–121, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092420310700063X>. Acesso em: 26 out. 2017.
- FEDOSEEVA, Y. V.; BULUSHEVA, L. G.; OKOTRUB, A. V.; *et al.* Effect of oxidation and heat treatment on the morphology and electronic structure of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 1, p. 235–240, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.063>. Acesso em: 29 abr. 2016.
- FIGUEIREDO, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 33, p. 9351, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta10876g>. Acesso em: 1 jul. 2015.
- FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 2–7, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586109002466>. Acesso em: 11 jun. 2016.
- GADIPELLI, S.; GUO, Z. X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. **Progress in Materials Science**, v. 69, p. 1–60, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>. Acesso em: 28 set. 2016.
- GAO, X.; ZHANG, Y.; DAI, Y.; FU, F. High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 239, p. 265–273, 2016. Elsevier. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.001>. Acesso em: 19 jun. 2016.
- GAVRILOVIĆ, L.; BRANDIN, J.; HOLMEN, A.; *et al.* Fischer-Tropsch synthesis— Investigation of the deactivation of a Co catalyst by exposure to aerosol particles of potassium salt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 203–209, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318301693>. Acesso em: 9 ago. 2018.
- GE, H.; BAO, H.; ZHANG, L.; CHEN, G. Preparation of porous graphene using cuprous oxide microspheres as sacrificial templates for enriching proteins and peptides. **Carbon**, v. 82, n. C, p. 579–589, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.011>. Acesso em: 19 jan. 2015.
- GHAYEB, Y.; MOMENI, M. M.; MENATI, M. Reduced graphene oxide/Cu₂O nanostructure composite films as an effective and stable hydrogen evolution photocathode for water splitting. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 7650–7659, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-017-6458-9>. Acesso em: 20 nov. 2017.
- GOLDONI, A.; ALIJANI, V.; SANGALETTI, L.; D'ARSIÈ, L. Advanced promising routes of carbon/metal oxides hybrids in sensors: A review. **Electrochimica Acta**, v. 266, p. 139–150, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618302172>. Acesso em: 23 fev. 2018.

GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S. DE; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1723–1726, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700008&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 19 jun. 2016.

GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R.; MATOS, J. Catalytic performance of ordered mesoporous carbons modified with lanthanides in dry methane reforming. **Catalysis Today**, v. 301, p. 204–216, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117303231>. Acesso em: 7 ago. 2018.

GUADAGNO, L.; VIVO, B. DE; BARTOLOMEO, A. DI; *et al.* Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 49, n. 6, p. 1919–1930, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.017>. Acesso em: 20 nov. 2017.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 19 jun. 2016.

GUO, L.; KOU, X.; DING, M.; *et al.* Reduced graphene oxide/ α -Fe₂O₃ composite nanofibers for application in gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 233–242, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516321086>. Acesso em: 21 set. 2018.

GUO, W.; LI, H.; LI, M.; *et al.* Synthesis of nickel nanosheet/graphene composites for biosensor applications. **Carbon**, v. 79, n. 1, p. 636–645, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.043>. Acesso em: 19 jan. 2015.

GUTIERREZ-MUÑIZ, O. E.; GARCÍA-ROSALES, G.; ORDOÑEZ-REGIL, E.; OLGUIN, M. T.; CABRAL-PRIETO, A. Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As(V) from water. **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 1–7, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.09.027>. Acesso em: 16 mar. 2016.

HAMES, Y.; KAYA, K.; BALTACIOGLU, E.; TURKSOY, A. Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10810–10821, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917348711>. Acesso em: 9 ago. 2018.

HAMOUCHE, H.; MAKHLOUF, S.; CHAOUCHI, A.; LAGHROUCHE, M. Humidity Sensor Based on Keratin bio Polymer Film. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 282, p. 132–141, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424718306101>. Acesso em: 20 set. 2018.

HAN, J.-W.; KIM, B.; LI, J.; MEYYAPPAN, M. Carbon Nanotube Based Humidity Sensor

on Cellulose Paper. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 41, p. 22094–22097, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp3080223>. Acesso em: 28 set. 2016.

HANG, N. T.; ZHANG, S.; NOH, J.-S.; YANG, W. Study on the optimization of graphene sensors using Ag-nanostructures decoration. **Thin Solid Films**, v. 660, p. 631–636, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609018303006>. Acesso em: 20 set. 2018.

HE, L.; HU, S.; JIANG, L.; *et al.* Carbon nanotubes formation and its influence on steam reforming of toluene over Ni/Al₂O₃ catalysts: Roles of catalyst supports. **Fuel Processing Technology**, v. 176, p. 7–14, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382018301115>. Acesso em: 19 set. 2018.

HE, Z.; MAURICE, J. L.; GOHIER, A.; *et al.* Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, Fe₃C or both? **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 24, p. 5379–5387, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm202315j>. Acesso em: 11 set. 2018.

HOSSEINZADEH, A.; BIDMESHKIPOUR, S.; ABDI, Y.; ARZI, E.; MOHAJERZADEH, S. Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 71–77, 2018. North-Holland. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218310596>. Acesso em: 26 nov. 2018.

HOU, B.; WU, C.; INOUE, T.; *et al.* Extended alcohol catalytic chemical vapor deposition for efficient growth of single-walled carbon nanotubes thinner than (6,5). **Carbon**, v. 119, p. 502–510, 2017. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231730413X>. Acesso em: 11 jul. 2018.

HOU, P.-X.; LIU, C.; CHENG, H.-M. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 15, p. 2003–2025, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862230800448X>. Acesso em: 20 nov. 2017.

HUA, C.; SHANG, Y.; WANG, Y.; *et al.* A flexible gas sensor based on single-walled carbon nanotube-Fe₂O₃ composite film. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 405–411, 2017. North-Holland. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217303288>. Acesso em: 26 fev. 2018.

HUANG, X.; YIN, Z.; WU, S.; *et al.* Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. **Small**, v. 7, n. 14, p. 1876–1902, 2011. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.201002009>. Acesso em: 28 set. 2016.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. Disponível em: <http://www.nature.com/doi/10.1038/354056a0>. Acesso em: 10 maio 2018.

INAGAKI, M. Carbon coating for enhancing the functionalities of materials. **Carbon**, v. 50,

n. 9, p. 3247–3266, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.045>. Acesso em: 19 jan. 2015.

JAFARI, S.; AZIZIAN, S.; JALEH, B. Enhancement of methyl violet removal by modification of TiO₂ nanoparticles with AgI. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 2124–2128, 2012. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.006>. Acesso em: 19 jun. 2016.

JAGGERNAUTH, A.; SILVA, R. M.; NETO, M. A.; *et al.* Nanographene Oxide Functionalization with Organic and Hybrid Organic–Inorganic Polymers by Molecular Layer Deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 42, p. 24176–24186, 2016. American Chemical Society. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07909>. Acesso em: 20 nov. 2017.

JI, M.; CHEN, G.; WANG, J.; WANG, X.; ZHANG, T. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂ over iron oxide-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 158, n. 3–4, p. 464–469, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.014>. Acesso em: 6 jun. 2016.

JOKAR, S. M.; PARVASI, P.; BASILE, A. The evaluation of methane mixed reforming reaction in an industrial membrane reformer for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15321–15329, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918320159>. Acesso em: 7 ago. 2018.

JOURDAIN, V.; BICHARA, C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 58, p. 2–39, 2013. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313001875>. Acesso em: 11 jul. 2018.

KAR, B.; SAHOO, H.; RATH, S. S.; DAS, B. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 1–6, 2013. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687513001453>. Acesso em: 10 dez. 2018.

KHOSRAVI, M.; AZIZIAN, S. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution by iron oxide nanospheres. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2561–2567, 2014. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.040>. Acesso em: 12 jun. 2016.

KOKAI, F.; NOZAKI, I.; KOSHIO, A. Outer and inner diameters of multi-walled carbon nanotubes grown by laser vaporization. **Diamond and Related Materials**, v. 24, p. 25–28, 2012. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963511002925>. Acesso em: 6 jul. 2018.

KOSAKA, F.; HATANO, H.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Iron oxide redox reaction with oxide ion conducting supports for hydrogen production and storage systems. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 380–387, 2015. Elsevier. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.012>. Acesso em: 12 jun. 2016.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. Nature Publishing Group. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>. Acesso em: 17 abr. 2018.

KUBÁNIOVÁ, D.; KUBÍČKOVÁ, L.; KMJEČ, T.; *et al.* Hematite: Morin temperature of nanoparticles with different size. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 475, p. 611–619, 2019. North-Holland. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318327896#s0085>. Acesso em: 18 dez. 2018.

KUMAR, R.; AVASTHI, D. K.; KAUR, A. Fabrication of chemiresistive gas sensors based on multistep reduced graphene oxide for low parts per million monitoring of sulfur dioxide at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 461–468, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.018>. Acesso em: 9 fev. 2017.

KUPGAN, G.; LIYANA-ARACHCHI, T. P.; COLINA, C. M. NLDFT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials. **Langmuir**, v. 33, n. 42, p. 11138–11145, 2017. American Chemical Society. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.7b01961>. Acesso em: 23 out. 2018.

LAVAGNA, L.; MUSSO, S.; FERRO, G.; PAVESE, M. Cement-based composites containing functionalized carbon fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 88, p. 165–171, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946517307771>. Acesso em: 11 maio 2018.

LEE, S. W.; LEE, W.; HONG, Y.; LEE, G.; YOON, D. S. Recent advances in carbon material-based NO₂ gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 1788–1804, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517316404>. Acesso em: 21 set. 2018.

LEÓN, O.; MUÑOZ-BONILLA, A.; SOTO, D.; *et al.* Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 375–383, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718304582>. Acesso em: 12 jul. 2018.

LI, J.; LEE, E.-C. Functionalized multi-wall carbon nanotubes as an efficient additive for electrochemical DNA sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 652–659, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.068>. Acesso em: 9 fev. 2017.

LI, J.; TANG, J.; YUAN, J.; *et al.* Porous carbon nanotube/graphene composites for high-performance supercapacitors. **Chemical Physics Letters**, v. 693, p. 60–65, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.052>. Acesso em: 21 fev. 2018.

LI, Q.; TANG, G.; XIONG, X.; *et al.* Carbon coated magnetite nanoparticles with improved

water-dispersion and peroxidase-like activity for colorimetric sensing of glucose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 215, p. 86–92, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.029>. Acesso em: 13 ago. 2015.

LI, Y.-W.; DONG, L.; HUANG, C.-X.; *et al.* Decoration of upconversion nanoparticles@mSiO₂ core–shell nanostructures with CdS nanocrystals for excellent infrared light triggered photocatalysis. **RSC Adv.**, v. 6, n. 59, p. 54241–54248, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA09261F>. Acesso em: 7 jun. 2016.

LI, Y.; ZENG, C.; WANG, C.; ZHANG, L. Preparation of C@silica core/shell nanoparticles from ZIF-8 for efficient ciprofloxacin adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 645–653, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718301694>. Acesso em: 25 abr. 2018.

LI, Y.; ZHAO, H.; BAN, H.; YANG, M. Composites of Fe₂O₃ nanosheets with polyaniline: Preparation, gas sensing properties and sensing mechanism. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, n. 2, p. 34–43, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517301107>. Acesso em: 6 mar. 2017.

LIU, X.; SHANGGUAN, E.; LI, J.; *et al.* A novel electrochemical sensor based on FeS anchored reduced graphene oxide nanosheets for simultaneous determination of dopamine and acetaminophen. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 628–636, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.034>. Acesso em: 9 fev. 2017.

LOHSE, S. E.; MURPHY, C. J. Applications of Colloidal Inorganic Nanoparticles: From Medicine to Energy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 38, p. 15607–15620, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja307589n>. Acesso em: 7 jun. 2016.

LUO, L.; LI, F.; ZHU, L.; *et al.* Nonenzymatic glucose sensor based on nickel(II)oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 307–311, 2013. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776512004377>. Acesso em: 26 fev. 2018.

MAHAJAN, M.; LALLA, N. P.; SINGH, K.; PANDEY, O. P. Synthesis and photoluminescence properties of in-situ synthesized core-shell (m-VC@C) nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 48–58, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.004>. Acesso em: 3 jul. 2015.

MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, S.; SEN, T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 1–2, p. 24–46, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2010.05.006>. Acesso em: 11 jun. 2016.

MAJUMDAR, S.; KRISHNATREYA, G.; GOGOI, N.; THAKUR, D.; CHOWDHURY, D. Carbon-Dot-Coated Alginate Beads as a Smart Stimuli-Responsive Drug Delivery System. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 50, p. 34179–34184, 2016. American

Chemical Society. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b10914>. Acesso em: 22 out. 2018.

MARKOVSKI, C.; BYRNE, J. M.; LALLA, E.; *et al.* Abiotic versus biotic iron mineral transformation studied by a miniaturized backscattering Mössbauer spectrometer (MIMOS II), X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Icarus**, v. 296, p. 49–58, 2017. Elsevier Inc. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2017.05.017>. Acesso em: 26 out. 2017.

MATEI GHIMBEU, C.; LUCHNIKOV, V. A. Hierarchical porous nitrogen-doped carbon beads derived from biosourced chitosan polymer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 42–52, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718111730776X#undfig1>. Acesso em: 13 jul. 2018.

MATOS, I.; BERNARDO, M.; FONSECA, I. Porous carbon: A versatile material for catalysis. **Catalysis Today**, v. 285, p. 194–203, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117300391>. Acesso em: 23 fev. 2018.

MATYJASZEWSKI, K.; SUMERLIN, B. S.; TSAREVSKY, N. V.; CHIEFARI, J. **Controlled Radical Polymerization : Materials**. American Chemical Society, 2015.

MILLS, A.; HAWTHORNE, D.; BURNS, L.; HAZAFY, D. Novel temperature-activated humidity-sensitive optical sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 1009–1015, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516314150>. Acesso em: 20 set. 2018.

MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, 2016. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216309889>. Acesso em: 22 out. 2018.

MITTAL, M.; KUMAR, A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, p. 349–362, 2014. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514006091>. Acesso em: 20 set. 2018.

MOON, S.; VUONG, N. M.; LEE, D.; *et al.* Co₃O₄–SWCNT composites for H₂S gas sensor application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 166–172, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.072>. Acesso em: 17 fev. 2017.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039–2045, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000800011&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 20 maio 2016.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; MOHAMED, T. Y.; KHATAB, M. A controlled, template-

free, and hydrothermal synthesis route to sphere-like α -Fe₂O₃ nanostructures for textile dye removal. **RSC Advances**, v. 6, n. 24, p. 20001–20013, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA26112K>. Acesso em: 19 maio 2016.

NAVIK, R.; GAI, Y.; WANG, W.; ZHAO, Y. Curcumin-assisted ultrasound exfoliation of graphite to graphene in ethanol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 96–102, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718300555>. Acesso em: 30 out. 2018.

NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 127–156, 2007. The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B612174H>. Acesso em: 2 ago. 2018.

NIU, Y.; WANG, R.; JIAO, W.; *et al.* MoS₂ graphene fiber based gas sensing devices. **Carbon**, v. 95, n. 2, p. 34–41, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622315301196>. Acesso em: 9 fev. 2017.

NOREMBERG, B. S.; SILVA, R. M.; PANIZ, O. G.; *et al.* From banana stem to conductive paper: A capacitive electrode and gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 459–467, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516314319>. Acesso em: 11 jan. 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>. Acesso em: 11 jun. 2016.

OUYANG, Y.; SHI, H.; FU, R.; WU, D. Highly monodisperse microporous polymeric and carbonaceous nanospheres with multifunctional properties. **Scientific reports**, v. 3, p. 1430, 2013. Disponível em: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3594760&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>. Acesso em: 7 jun. 2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4^a ed. BROOKS/COLE CENGAGE Learning, 2009.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. , 1967. United States Patent No. 3330697. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/3330697.html>. Acesso em: 15 mar. 2018.

PECHOUSEK, J.; KOURIL, L.; NOVAK, P.; KASLIK, J.; NAVARIK, J. Austenitemeter – Mössbauer spectrometer for rapid determination of residual austenite in steels. **Measurement**, v. 131, p. 671–676, 2019. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224118308510>. Acesso em: 18 dez. 2018.

PEGIOS, N.; BLIZNUK, V.; THEOFANIDIS, S. A.; *et al.* Ni nanoparticles and the Kirkendall effect in dry reforming of methane. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 239–247, 2018. North-Holland. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321831208X>. Acesso em: 19 set. 2018.

PERREAULT, F.; FONSECA DE FARIA, A.; ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5861–5896, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00021A>. Acesso em: 8 mar. 2016.

PETIT, T.; PUSKAR, L. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. **Diamond and Related Materials**, v. 89, p. 52–66, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963517307045>. Acesso em: 10 dez. 2018.

PHASUKSOM, K.; PRISSANAROON-OUAJAI, W.; SIRIVAT, A. Electrical conductivity response of methanol sensor based on conductive polyindole. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 262, p. 1013–1023, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518303666>. Acesso em: 24 set. 2018.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications**. 1^a ed. Noyes Publications, 1993.

PINJARI, S.; KUMARAVELAN, M. K.; PEDDY, V. C.; *et al.* Maximizing the production of hydrogen and carbon nanotubes: Effect of Ni and reaction temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 5, p. 2781–2793, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917348528>. Acesso em: 19 set. 2018.

QIN, J.; HE, C.; ZHAO, N.; *et al.* Graphene networks anchored with Sn@Graphene as lithium ion battery anode. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1728–1738, 2014. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn406105n>. Acesso em: 26 out. 2017.

RADOVIC, L. R. **Chemistry and Physics of Carbon**. 1st ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

RAHMANI, Z.; SAMADI, M. T.; KAZEMI, A.; RASHIDI, A. M.; RAHMANI, A. R. Nanoporous graphene and graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient, superhydrophobic, and reusable oil spill absorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 5025–5032, 2017. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717304669>. Acesso em: 20 nov. 2017.

RAMOS, L.; ZEPPIERI, S. Feasibility study for mega plant construction of synthesis gas to produce ammonia and methanol. **Fuel**, v. 110, p. 141–152, 2013. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112010691>. Acesso em: 7 ago. 2018.

RAMOS, M. DE S.; SANTOS, M. DE S.; GOMES, L. P.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. DO C. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, n. 1–2, p. 12–17, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.035>. Acesso em: 8 nov. 2018.

RANGEL, M. D. C.; MONTEIRO, A. P. D. M.; MARCHETTI, S. G.; LIMA, S. B.; RAMOS, M. D. S. Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over magnesia-supported iron oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 387, p. 147–155, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.002>. Acesso em: 14 ago. 2018.

RASTEGARPANAH, A.; REZAEI, M.; MESHKANI, F.; DAI, H.; ARANDIYAN, H. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous Ni/xMgO·Al₂O₃ nanocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15112–15123, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991831869X>. Acesso em: 9 ago. 2018.

RATTANACHUESKUL, N.; SANING, A.; KAOWPHONG, S.; CHUMHA, N.; CHUENCHOM, L. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 164–172, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416316832>. Acesso em: 13 fev. 2017.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. International Union of Crystallography. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889869006558>. Acesso em: 15 nov. 2017.

RIGONI, F.; DRERA, G.; PAGLIARA, S.; GOLDONI, A.; SANGALETTI, L. High sensitivity, moisture selective, ammonia gas sensors based on single-walled carbon nanotubes functionalized with indium tin oxide nanoparticles. **Carbon**, v. 80, n. 1, p. 356–363, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.074>. Acesso em: 9 fev. 2017.

RIVAS, G. A.; RODRÍGUEZ, M. C.; RUBIANES, M. D.; *et al.* Carbon nanotubes-based electrochemical (bio)sensors for biomarkers. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 566–588, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940717303086>. Acesso em: 27 fev. 2018.

SADASIVUNI, K. K.; PONNAMMA, D.; KO, H.-U.; *et al.* Flexible NO₂ sensors from renewable cellulose nanocrystals/ iron oxide composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 233, n. 2, p. 633–638, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.134>. Acesso em: 12 jun. 2016.

SAFO, I. A.; LIU, F.; XIE, K.; XIA, W. Oxidation and stability of multi-walled carbon nanotubes in hydrogen peroxide solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 472–481, 2018. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058418303900>. Acesso em: 11 maio 2018.

SANTOS, R. C. R. **Catalisadores bimetálicos de óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários quômicos**, 2016. Universidade Federal do Ceará. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18539>. Acesso em: 2 ago. 2018.

SANTOS, R. C. R.; PINHEIRO, A. N.; LEITE, E. R.; *et al.* Simple synthesis of Al₂O₃ sphere composite from hybrid process with improved thermal stability for catalytic applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 119–130, 2015. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058415300146>. Acesso em: 1 abr. 2016.

SCHÖNHERR, J.; BUCHHEIM, J.; SCHOLZ, P.; STELTER, M. Oxidation of carbon nanotubes with ozone and hydroxyl radicals. **Carbon**, v. 111, p. 631–640, 2017. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316308727>. Acesso em: 11 maio 2018.

SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. **Carbon Materials for Catalysis**. 1^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

SERP, P.; MACHADO, B. **Nanostructured Carbon Materials for Catalysis**. 23^a ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2015.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>. Acesso em: 13 fev. 2017.

SHAH, K. A.; TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 67–82, 2016. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115301402>. Acesso em: 6 jul. 2018.

SHEN, L.; CHEN, M.; HU, L.; CHEN, X.; WANG, J. Growth and stabilization of silver nanoparticles on carbon dots and sensing application. **Langmuir**, v. 29, n. 52, p. 16135–16140, 2013. American Chemical Society. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/la404270w>. Acesso em: 12 jul. 2018.

SILVA, E. B. DA. **Recuperação de prata dos resíduos de indústria farmacêutica e estudo nanocristalino**, 2011. Universidade federal do Ceará. Disponível em: http://www.pgquim.ufc.br/wp-content/uploads/2011/11/Dissertação-p-impressao_a.pdf. Acesso em: 8 set. 2015.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000300393&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 11 jun. 2016.

SONG, S.; WANG, X.; ZHANG, H. CeO₂-encapsulated noble metal nanocatalysts: enhanced activity and stability for catalytic application. **NPG Asia Materials**, v. 7, n. 5, p. 1–18, 2015. Nature Publishing Group. Disponível em: <http://www.nature.com/doi/10.1038/am.2015.27>. Acesso em: 7 jun. 2016.

SOUSA, A. F. DE; BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; VALENTINI, A.; LONGHINOTTI, E. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 143–149, 2012. Elsevier B.V. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.080>. Acesso em: 19 maio 2016.

SU, Y.; ZHANG, Y. Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma. **Carbon**, v. 83, p. 90–99, 2015. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314010951>. Acesso em: 6 jul. 2018.

SUN, M.-H.; HUANG, S.-Z.; CHEN, L.-H.; *et al.* Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. **Chemical Society Reviews**, 2016. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CS00135A>. Acesso em: 7 jun. 2016.

SWAMINATHAN-GOPALAN, K.; BORNER, A.; MURRAY, V. J.; *et al.* Development and validation of a finite-rate model for carbon oxidation by atomic oxygen. **Carbon**, v. 137, p. 313–332, 2018. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622318304494>. Acesso em: 11 maio 2018.

TAJI, M.; FARSI, M.; KESHAVARZ, P. Real time optimization of steam reforming of methane in an industrial hydrogen plant. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 29, p. 13110–13121, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918316100>. Acesso em: 7 ago. 2018.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 337–346, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407014707>. Acesso em: 19 jun. 2016.

TAN, Y.; ZHU, K.; LI, D.; *et al.* N-doped graphene/Fe–Fe₃C nano-composite synthesized by a Fe-based metal organic framework and its anode performance in lithium ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 93–100, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714009565>. Acesso em: 26 out. 2017.

TAO, F. **Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications**. 17th ed. The Royal Society of Chemistry, 2014.

TARASEVICH, Y. I.; AKSENENKO, E. V. Interaction of water, methanol and benzene molecules with hydrophilic centres at a partially oxidised model graphite surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 215, n. 1–3, p. 285–291, 2003. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702004910?via%3Dihub>. Acesso em: 26 dez. 2018.

TASALTIN, C.; BASARIR, F. Preparation of flexible VOC sensor based on carbon nanotubes and gold nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 194, p. 173–179, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.063>. Acesso em: 9 fev. 2017.

TERNERO-HIDALGO, J. J.; ROSAS, J. M.; PALOMO, J.; *et al.* Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups. **Carbon**, v.

101, p. 409–419, 2016. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316301087>. Acesso em: 11 jun. 2016.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. Acesso em: 26 mar. 2016.

TOLOMAN, D.; POPA, A.; STAN, M.; *et al.* Reduced graphene oxide decorated with Fe doped SnO₂ nanoparticles for humidity sensor. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 410–417, 2017. Elsevier B.V. Disponível em:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217300648>. Acesso em: 9 fev. 2017.

TOM, J.; ANDREAS, H. A. The influence of carbon-oxygen surface functional groups of carbon electrodes on the electrochemical reduction of hemoglobin. **Carbon**, v. 112, p. 230–237, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.090>. Acesso em: 22 jul. 2017.

TRAVLOU, N. A.; SECOR, J.; BANDOSZ, T. J. Highly luminescent S-doped carbon dots for the selective detection of ammonia. **Carbon**, v. 114, n. 2, p. 544–556, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316311125>. Acesso em: 9 jul. 2017.

VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FIORI, S.; FÁVERE, V. T. DE; KLUG, M. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - Álcool Polivinílico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 12–15, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100003&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 12 set. 2015.

WAN, S.; BI, H.; ZHOU, Y.; *et al.* Graphene oxide as high-performance dielectric materials for capacitive pressure sensors. **Carbon**, v. 114, p. 209–216, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316311009>. Acesso em: 9 fev. 2017.

WANG, C.; JIANG, J.; ZHOU, X.; *et al.* Alternative synthesis of cobalt monophosphide@C core-shell nanocables for electrochemical hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 286, p. 464–469, 2015. Elsevier B.V. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.002>. Acesso em: 7 jun. 2016.

WANG, J.; CHEN, Y.; LIU, G.; CAO, Y. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of inexpensive and non-toxic Fe₂O₃–Fe₃O₄ nano-composites supported by montmorillonite and modified by graphene. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, n. 1, p. 211–222, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.055>. Acesso em: 7 mar. 2017.

WANG, J.; HUANG, R.; ZHANG, Y.; *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes as bifunctional catalysts with enhanced catalytic performance for selective oxidation of ethanol. **Carbon**, v. 111, p. 519–528, 2017. Pergamon. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316309009>. Acesso em: 4 jul. 2018.

WANG, K.; WU, C.; WANG, F.; *et al.* In-situ insertion of carbon nanotubes into metal-organic frameworks-derived α -Fe₂O₃ polyhedrons for highly sensitive electrochemical detection of nitrite. **Electrochimica Acta**, v. 285, p. 128–138, 2018. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618317560>. Acesso em: 21 set. 2018.

WANG, L.; LOU, Z.; ZHANG, R.; *et al.* Hybrid Co₃O₄/SnO₂ Core–Shell Nanospheres as Real-Time Rapid-Response Sensors for Ammonia Gas. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 10, p. 6539–6545, 2016. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b00305>. Acesso em: 19 maio 2016.

WANG, X.; ZHANG, P.; WANG, W.; *et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of graphite carbon encapsulated Fe₃C nanoparticles for applications as adsorbents. **RSC Advances**, v. 5, n. 35, p. 27857–27861, 2015. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA00624D>. Acesso em: 26 out. 2017.

WANG, Y.; HU, L.; ZHANG, G.; *et al.* Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 380–388, 2017. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979717301327>. Acesso em: 13 fev. 2017.

WANG, Z.; ZHAO, C.; HAN, T.; *et al.* High-performance reduced graphene oxide-based room-temperature NO₂ sensors: A combined surface modification of SnO₂ nanoparticles and nitrogen doping approach. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, n. 2, p. 269–279, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.101>. Acesso em: 9 fev. 2017.

WENELSKA, K.; KIERZEK, K.; KALEŃCZUK, R. J.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Nanoconfinement Induced Formation of Core/Shell Structured Mesoporous Carbon Spheres Coated with Solid Carbon Shell. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 8, p. 3042–3047, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am303124t>. Acesso em: 7 jun. 2016.

WOODHEAD, A. L.; SOUZA, M. L. DE; CHURCH, J. S. An investigation into the surface heterogeneity of nitric acid oxidized carbon fiber. **Applied Surface Science**, v. 401, p. 79–88, 2017. North-Holland. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321632949X>. Acesso em: 11 maio 2018.

WU, F.; HUANG, R.; MU, D.; WU, B.; CHEN, Y. Controlled synthesis of graphitic carbon-encapsulated α -Fe₂O₃ nanocomposite via low-temperature catalytic graphitization of biomass and its lithium storage property. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 508–516, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861530880X>. Acesso em: 27 jun. 2016.

WU, T.; LIU, Y.; ZENG, X.; *et al.* Facile Hydrothermal Synthesis of Fe₃O₄/C Core–Shell Nanorings for Efficient Low-Frequency Microwave Absorption. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 11, p. 7370–7380, 2016. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b00264>. Acesso em: 13 fev. 2017.

XIN, X.; SUN, S.; LI, H.; WANG, M.; JIA, R. Electrochemical bisphenol A sensor based on core-shell multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanoribbons. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 275–280, 2015. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514015238>. Acesso em: 26 abr. 2018.

XU, L.; LIU, Y.; LI, Y.; *et al.* Catalytic CH₄ reforming with CO₂ over activated carbon based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 387–397, 2014. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X13006303>. Acesso em: 29 out. 2018.

XU, L.; SONG, H.; CHOU, L. Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO–MgO–Al₂O₃ composite oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108–109, p. 177–190, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.028>. Acesso em: 27 nov. 2017.

YAHYAEI, B.; AZIZIAN, S. Rapid adsorption of anionic dyes by ordered nanoporous alumina. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 589–596, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.055>. Acesso em: 19 jun. 2016.

YAHYAZADEH, A.; KHOSHANDAM, B. Carbon nanotube synthesis via the catalytic chemical vapor deposition of methane in the presence of iron, molybdenum, and iron–molybdenum alloy thin layer catalysts. **Results in Physics**, v. 7, p. 3826–3837, 2017. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379717305612>. Acesso em: 11 jul. 2018.

YAN, Y.; MIAO, J.; YANG, Z.; *et al.* Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 3295–3346, 2015. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25855947>. Acesso em: 9 jun. 2016.

YAN, Z.; ZHANG, M.; XIE, J.; SHEN, P. K. Vanadium carbide and graphite promoted Pd electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 336–342, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.063>. Acesso em: 7 jun. 2016.

YANG, C.-M.; WEIDENTHALER, C.; SPLIETHOFF, B.; MAYANNA, M.; SCHÜTH, F. Facile Template Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon with Polypyrrole as Carbon Precursor. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 2, p. 355–358, 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm049164v>. Acesso em: 28 set. 2016.

YANG, Y.; FAN, X.; CASILLAS, G.; *et al.* Three-Dimensional Nanoporous Fe₂O₃/Fe₃C-Graphene Heterogeneous Thin Films for Lithium-Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 8, n. 4, p. 3939–3946, 2014. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500865d>. Acesso em: 26 out. 2017.

YANG, Z.; REN, J.; ZHANG, Z.; *et al.* Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 5159–5223, 2015. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr5006217>. Acesso em: 11 jun. 2016.

YAVARI, F.; KORATKAR, N. Graphene-Based Chemical Sensors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 13, p. 1746–1753, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz300358t>. Acesso em: 28 set. 2016.

YE, Y.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; *et al.* Core-shell structure carbon coated ferric oxide (Fe₂O₃@C) nanoparticles for supercapacitors with superior electrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, n. 3, p. 422–427, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.113>. Acesso em: 19 maio 2016.

YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 1837–1841, 2013. Pergamon. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800113001893>. Acesso em: 10 dez. 2018.

YU, J.; MALIUTINA, K.; TAHMASEBI, A. A review on the production of nitrogen-containing compounds from microalgal biomass via pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 689–701, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418312318>. Acesso em: 26 mar. 2019.

YUAN, K.; CHE, R.; CAO, Q.; *et al.* Designed Fabrication and Characterization of Three-Dimensionally Ordered Arrays of Core–Shell Magnetic Mesoporous Carbon Microspheres. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 9, p. 5312–5319, 2015. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am508683p>. Acesso em: 19 maio 2016.

YUN, S.; KIM, J. Multi-walled carbon nanotubes–cellulose paper for a chemical vapor sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 1, p. 308–313, 2010. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510005721?via%3Dihub>. Acesso em: 26 dez. 2018.

ZANG, X.; JIANG, Y.; WANG, X.; *et al.* Highly sensitive pressure sensors based on conducting polymer-coated paper. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1195–1201, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518312371>. Acesso em: 24 set. 2018.

ZAPOROTSKOVA, I. V.; BOROZNINA, N. P.; PARKHOMENKO, Y. N.; KOZHITOV, L. V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. **Modern Electronic Materials**, v. 2, n. 4, p. 95–105, 2016. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452177917300178>. Acesso em: 21 set. 2018.

ZARBIN, ALDO J. C.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas De Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>. Acesso em: 19 jan. 2015.

ZENG, Y.; HUA, Z.; TIAN, X.; *et al.* Selective detection of methanol by zeolite/Pd-WO₃ gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1291–1299, 2018. Elsevier.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518312796?via%3Dihub>. Acesso em: 21 set. 2018.

ZHANG, D.; LIU, J.; JIANG, C.; LIU, A.; XIA, B. Quantitative detection of formaldehyde and ammonia gas via metal oxide-modified graphene-based sensor array combining with neural network model. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 55–65, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.085>. Acesso em: 17 fev. 2017.

ZHANG, F.; SONG, Y.; SONG, S.; ZHANG, R.; HOU, W. Synthesis of Magnetite–Graphene Oxide-Layered Double Hydroxide Composites and Applications for the Removal of Pb(II) and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solutions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7251–7263, 2015. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b00433>. Acesso em: 6 mar. 2017.

ZHANG, H.; LIANG, C.; LIU, J.; TIAN, Z.; SHAO, G. The formation of onion-like carbon-encapsulated cobalt carbide core/shell nanoparticles by the laser ablation of metallic cobalt in acetone. **Carbon**, v. 55, n. 4, p. 108–115, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.015>. Acesso em: 7 jun. 2016.

ZHANG, J.; WANG, K.; XU, Q.; *et al.* Beyond Yolk–Shell Nanoparticles: Fe₃O₄@Fe₃C Core@Shell Nanoparticles as Yolks and Carbon Nanospindles as Shells for Efficient Lithium Ion Storage. **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 3369–3376, 2015. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nano.5b00760>. Acesso em: 28 jun. 2016.

ZHANG, P.; CHEN, T.; ZOU, X.; *et al.* V₂O₅/hematite catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 1, p. 99–107, 2014. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60719-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60719-0). Acesso em: 7 mar. 2017.

ZHANG, Q.; LEE, I.; JOO, J. B.; ZAERA, F.; YIN, Y. Core–Shell Nanostructured Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1816–1824, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar300230s>. Acesso em: 7 jun. 2016.

ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHOU, L. Influence of excess KMnO₄ on the adsorption of powdered activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 279–285, 2013. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713003884>. Acesso em: 11 maio 2018.

ZHAO, Y.; YANG, B.; LIU, J. Effect of interdigital electrode gap on the performance of SnO₂-modified MoS₂ capacitive humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 271, p. 256–263, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518309869>. Acesso em: 24 set. 2018.

ZHONG, L.; FRANDSEN, C.; MØRUP, S.; *et al.* ⁵⁷Fe-Mössbauer spectroscopy and electrochemical activities of graphitic layer encapsulated iron electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 406–412, 2018. Elsevier.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317308391>.
Acesso em: 18 dez. 2018.