

# EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DO ANTRACENO TRATADO POR ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA\*

Camila Mendonça Romero Sales<sup>1</sup>  
Luciana Lezira Pereira de Almeida<sup>2</sup>  
Ana Lucia Diegues Skury<sup>3</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>4</sup>

## Resumo

O carbono tem atraído a atenção em pesquisas científicas e aplicações tecnológicas devido à diversidade das propriedades estruturais e elétricas. A proposta deste trabalho é produzir diamantes a partir de hidrocarboneto aromático em especial o Antraceno. Este possui uma estrutura de pelo menos 2 anéis aromáticos, de 5 ou 6 átomos de carbono. Com isso, ele foi submetido à pressão de 3,5GPa a uma temperatura de 1000°C para a realização do processo de grafitização. Após este processo o grafite produzido foi misturado a liga Ni-Mn no sistema catalisador-solvente para o processo de síntese, com uma pressão de 4,5GPa e uma temperatura de 1300°C com variação no tempo de realização da síntese de 30 a 120s. Para a realização dos cálculos dos parâmetros estruturais foi realizado ensaio de Difração de Raios-X (DRX) e para analisar os aspectos morfológicos foi realizado análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados apresentam uma evolução dos parâmetros estruturais em relação ao tempo e temperatura de síntese, pode-se observar a presença de diamante nas amostras produzidas por Antraceno com maiores temperaturas de síntese.

**Palavras-clave:** Antraceno; Hidrocarboneto aromático; Grafitização.

## STRUCTURAL EVOLUTION OF ANTHRACENE TREATED BY HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

### Abstract

Carbon has attracted attention in scientific research and technological applications due to the diversity of structural and electrical properties. The purpose of this work is to produce diamonds starting from aromatic hydrocarbon in particular anthracene. This has a structure of at least two aromatic rings of 5 or 6 carbon atoms. With this, it was subjected to a pressure of 3,5GPa to a temperature of 1000°C to perform the graphitization process. After this process the produced graphite was mixed with Ni-Mn-solvent in the catalyst system for the synthesis process with a pressure of 4,5GPa 1300°C and a temperature varying in time to accomplish the synthesis of 30 to 120 seconds. For the purposes of the calculation of the structural parameters was performed Diffraction test X-ray (XRD) and to analyze the morphology was performed Electronic microscopy analysis (SEM). The results show a trend of structural parameters relative to time and synthesis temperature, one can observe the presence in the sample of diamond produced by anthracene synthesis with higher temperatures.

**Keywords:** Graphitization; Structure; Structural parameters.

<sup>1</sup> Engenharia e Ciências dos Materiais, DSc, Doutorado, LAMAV/CCT, UENF, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro e Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia e Ciências dos Materiais, DSc, Pós Doutorado, LAMAV/CCT, UENF, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro e Brasil.

<sup>3</sup> Física, DSc., professor associado, LAMAV/CCT, UENF, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>4</sup> Eng; PhD, Instituto militar de Engenharia Rio de Janeiro, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A síntese de diamantes (SD) a partir de materiais carbonáceos, principalmente grafite, sob Altas Pressões e Altas Temperaturas (APAT), constitui-se em um processo bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, entre as quais tipo de material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente / catalisador, estrutura cristalina do material carbonáceo de partida, pressão, temperatura e dispositivos de alta pressão [1,2].

Na literatura há diversos trabalhos que relatam a influência tanto do tratamento térmico, quanto do combinado de APAT sobre a estrutura e propriedades dos materiais carbonáceos [1,3-5].

Os materiais carbonáceos mais suscetíveis à transformação em diamante são aqueles que possuem a estrutura hexagonal perfeita do grafite, que é a forma termodinâmica mais estável do carbono em pressão atmosférica e temperatura ambiente [6].

Estes materiais possuem partículas cristalinas, denominadas cristalitos, com diâmetro da ordem de nanômetros. Os cristalitos dispõem dos parâmetros estruturais  $L_c$  (espessura),  $L_a$  (largura) e  $L$  (dimensão efetiva), que variam de acordo com a fase cristalina (romboédrica e hexagonal) do material grafitável e são alterados com tratamento térmico e termobárico. Estes parâmetros aliados ao Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita (PHP) do material carbonáceo são de extrema importância para a compreensão dos mecanismos de transformação do grafite em diamante [7,2].

A partir do primeiro sucesso alcançado na SD, aumentou-se o interesse nos estudos na área de nucleação e crescimento. A SD, realizada em APAT, requer um ajuste delicado dos parâmetros de síntese, mantendo-os sempre próximo à linha de equilíbrio [8].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do processo de carbonização/grafitação foi utilizada a prensa hidráulica industrial de 2500 toneladas com Dispositivo de Alta Pressão (DAP) acoplado, marca *RayzanTyazhPressMash* e modelo D0044, onde foi utilizado como matéria prima o Antraceno puro.

O processo de grafitação para a produção de diamantes sintéticos foi realizado a incorporação de 50% (em peso) de liga (Ni-Mn), com o material carbonáceo (50% em peso) adquirido no processo de carbonização do Antraceno, onde foi utilizado neste trabalho como fonte de carbono. As amostras foram tratadas sob pressão fixada em 4,5GPa e temperatura variando entre 900 e 1300°C.

Foi realizado o ensaio de difração de raios X como análise principal, sendo que são utilizados os dados para a realização dos cálculos das equações dos parâmetros estruturais. O equipamento utilizado da marca SHIMADZU, modelo XRD 7000, instalado no LAMAV/UENF, com radiação Cu-K $\alpha$  e com passo de varredura de 2°/min, em temperatura ambiente. A partir do difratograma foi calculado o grau de transformação do grafite em diamante e os parâmetros estruturais, como tamanho dos cristalitos, distancia interplanar, tensão estrutural, número de camadas e densidade relativa presente nas amostras [2].

### 3 RESULTADOS

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas obtidos a partir da análise das amostras após o tratamento termobárico. Nesta figura pode ser observado que os picos principais do grafite apareceram em todas as análises. O ANT nestas amostras já perdeu a sua individualidade inicial sendo retirado o hidrogênio da estrutura cristalina, havendo o rearranjo do novo composto.

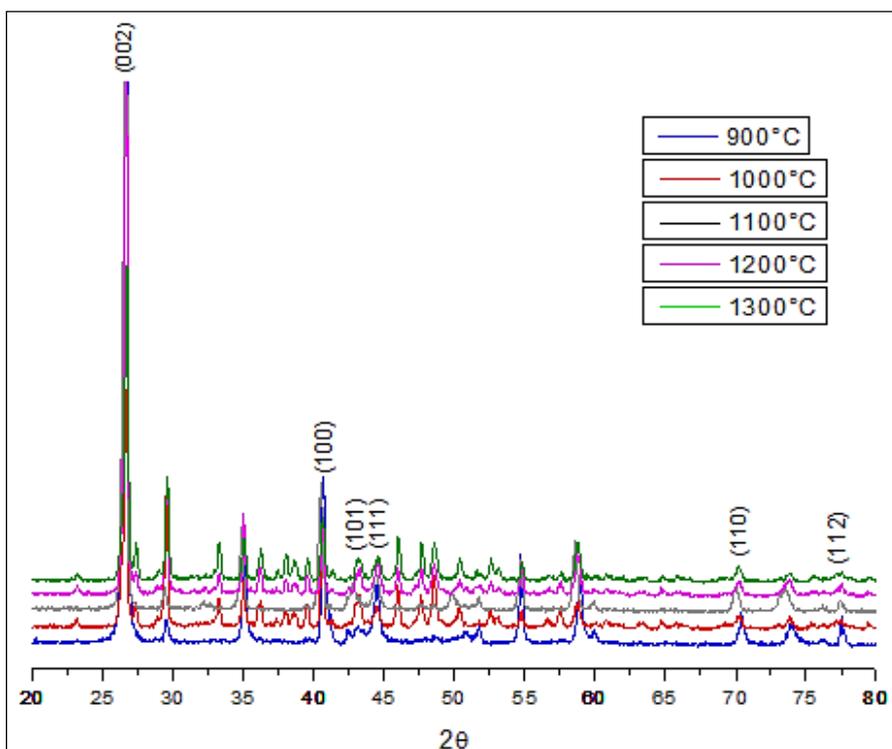
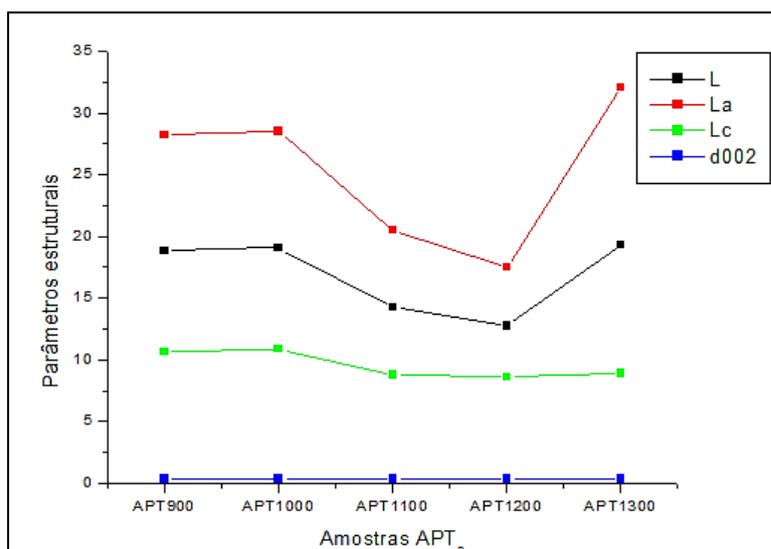


Figura 1. Difração de raios X das amostras obtidas com o resultado da síntese.

A Figura 2 apresenta os resultados dos parâmetros estruturais das amostras calculados a partir das análises de DRX. A distância interplanar ( $d_{002}$ ) foi determinada a partir da posição do pico (002) e apresentou os valores próximos a distância interplanar do grafite perfeito que corresponde a 0,3354nm. O tamanho relativo dos cristalitos ( $L$ ) tende a aumentar na amostra APT<sub>1300</sub>, no entanto nas amostras APT<sub>1100</sub> e APT<sub>1200</sub> houve redução, percebe-se ainda que o aumento ocorre principalmente na direção basal, ou seja, aparentemente os cristalitos estão crescendo devido ao processo de coalescência. O tamanho efetivo na direção do eixo  $c$  ( $L_c$ ), apesar de ter aumentado nas APT<sub>900</sub> e APT<sub>1000</sub>, foi reduzido nas demais temperaturas e manteve-se praticamente estável nas APT<sub>1100</sub>, APT<sub>1200</sub> e APT<sub>1300</sub>, ou seja, variou pouco. Já a dimensão no plano basal ( $L_a$ ) possui tendência de aumento na amostra APT<sub>1300</sub>. Para Emmerich, o aumento do parâmetro  $L_a$  pode estar associado ao chamado crescimento por coalescência dos cristais na direção do plano basal [7].



**Figura 2.** Parâmetros estruturais dos materiais carbonáceos adquiridos em pressão de 4,5GPa com um tempo de 30s.

Os aumentos observados para  $L_c$ , nas amostras APT<sub>900</sub> e APT<sub>1000</sub>, podem ser atribuídos à coalescência dos cristalitos ao longo da direção do eixo c. Sendo este um processo termicamente ativado que usualmente ocorre em temperaturas entre 1000 e 1200°C. Neste processo ocorre uma superposição de dois diferentes grupos de camadas de grafite adjacentes ao longo do eixo c. Esta coalescência resulta no aumento de  $L_c$  [7,9].

Segundo dados obtidos na literatura, a tendência para diminuição dos parâmetros  $L_c$  e  $d_{002}$  é observada em função do aumento da pressão e da temperatura. No entanto, considerando-se que todas as amostras foram processadas sob a mesma pressão e variando as temperaturas utilizando a liga Ni-Mn como solvente-catalisador, as variações encontradas para os parâmetros estruturais só podem ser atribuídas à influência da estrutura do ANT inicial sobre a conversão térmica dos produtos finais [2,10,11].

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os resultados apresentados na figura 2 relacionando a variação dos parâmetros estruturais em função da variação da temperatura.

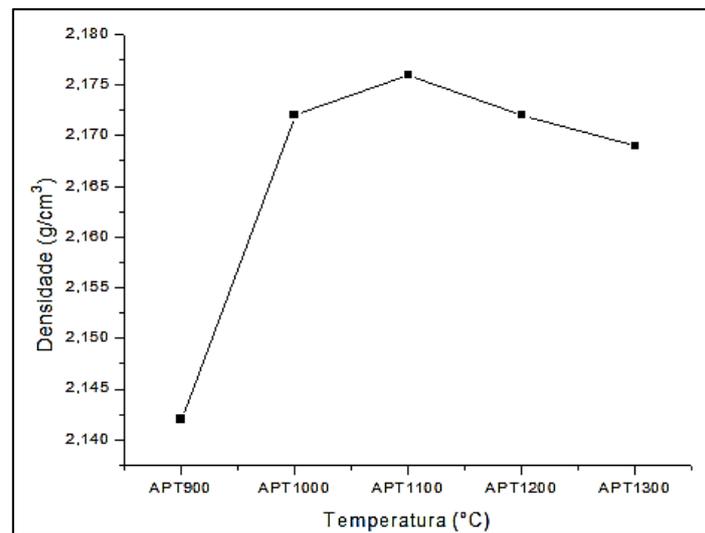
Erro! Fonte de referência não encontrada.. Parâmetros estruturais das amostras obtidas a partir do C amorfo.

Amostra	d (002) (nm)	Lc (nm)	La (nm)	L (nm)	$\epsilon_c$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
APT900	0,3393	10,64	28,24	18,82	0,0033891	2,142
APT1000	0,3346	10,86	28,52	19,07	0,0032309	2,172
APT1100	0,3339	8,76	20,49	14,24	0,0053536	2,176
APT1200	0,3346	8,60	17,48	12,73	0,0061156	2,172
APT1300	0,3351	8,90	32,08	19,30	0,0039015	2,169

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

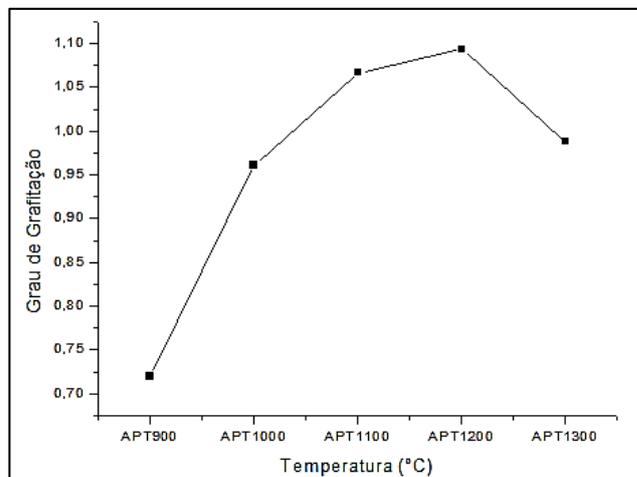
Para um melhor entendimento dos resultados obtidos é interessante analisar o estado de compressibilidade do grafite e o grau de ordenação estrutural em APAT. Wang e colaboradores relataram em seu estudo que a compressibilidade ( $\Delta V/V_0$ ), ou melhor, a variação de volume relativo, de

materiais carbonáceos pode ser avaliada através da densidade relativa, conforme Figura 3, a qual por sua vez pode ser calculada a partir dos dados dos difratogramas de Raios X como descrito na metodologia.



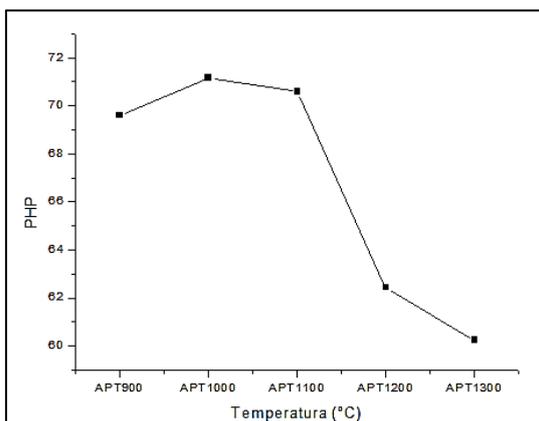
**Figura 3.** Densidade das amostras APTn.

O grau de grafitação (GG) das amostras variou pouco, no entanto somente as amostras APT<sub>1100</sub> e APT<sub>1200</sub> obtiveram um rendimento próximo a um, ou seja, são as amostras em que torna-se mais provável encontrar diamantes. O GG das amostras pode ser visualizado na Figura 4.



**Figura 4.** Grau de grafitação das amostras APTn.

Analisando a Figura 5, pode-se verificar uma significativa variação dos parâmetros estruturais, verifica-se que o PHP tendeu a diminuir com o aumento da temperatura. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da desordem introduzida pelo tratamento termobárico e pelo aumento da fase romboédrica [7].



**Figura 5.** Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita.

## 4 CONCLUSÃO

Em relação aos valores de  $L_a$ , a partir da amostra APT<sub>1100</sub> houve redução e na amostra APT<sub>1300</sub> um crescimento exponencial, evidenciando um aumento na direção “a”. Comportamento este que se repete na dimensão (L), para esta mesma amostra. A altura dos cristalitos ( $L_c$ ) manteve-se praticamente constante durante os experimentos, caracterizando que não ocorreu aumento expressivo do cristalito na direção “c”. Com o aumento da temperatura, o percentual de estrutura hexagonal perfeita reduziu. A amostra APT<sub>1300</sub> obteve os mais baixos valores de percentual de estrutura hexagonal perfeita e o maior valor de grau de grafitação, fato este associado ao aumento da fase romboédrica e, eventualmente à formação de diamantes. Pode-se concluir que existe a possibilidade da formação de diamantes a partir da transformação do carbono amorfo do hidrocarboneto aromático Antraceno para o carbono cristalino utilizando o sistema Ni-Mn para o processo de síntese.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos à Faperj e ao CNPq pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

## REFERENCIAS

- 1 Almeida, L. L. P. *et al.* Influence of Rhombohedral Graphite Phase on the Diamond Nucleation. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1364-1368, ago. 2012
- 2 Skury, A. L. D.; Bobrovnitchii, G. S.; Monteiro, S. N. The role of the “graphitization degree” on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*, v. 12, n. 10-11, p. 1999-2002, out. 2003.
- 3 Franklin, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Royal Society of London*, v. 209, p. 196-218, 17 fev. 1951.
- 4 Harris, P. J. F.; Tsang, S. C. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. *Philosophical Magazine A*, v. 76, n. 3, p. 667-677, set. 1997
- 5 Walker, P. L. Carbon: An old but new material revisited. *Carbon*, v. 28, n. 2-3, p. 261-279, jan. 1990
- 6 Skury, A. L. D.; Bobrovnitchii, G. S.; Monteiro, S. N. Influence of the graphitization process in the synthesis of diamonds from a C - Ni -Mn system. *Journal of Superhard Materials*, v. 5, p. 3-8, 2001.

- 7 Emmerich, F. G. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. *Carbon*, v. 33, n. 12, p. 1709-1715, jan. 1995
- 8 Shulshenko, A. A.; Varga, L.; Hidasi, B. Diamond and graphite crystallization from metallic melt under high static pressure and high temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 11, n. 5, p. 275-283, jan. 1992
- 9 Oliveira, L. M. de. Adsorção de Cromo VI em Carvão Ativado Granular. Monografia de Bacharelado em Química Industrial-Anápolis-GO: Universidade Estadual de Goiás - UEG, 2011.
- 10 Skury, A. L. D.; Bobrovnitchii, G. S.; Monteiro, S. N. Experimental design methodology applied to study a diamond purification process. *Diamond and Related Materials*, v. 13, n. 9, p. 1638-1644, set. 2004
- 11 Wang, X. *et al.* Graphitization of glassy carbon prepared under high temperatures and high pressures. *Carbon*, v. 41, n. 1, p. 188-191, jan. 2003.