

Desenvolvimento de catalisadores suportados em óxido de grafeno reduzido (rGO) para a hidrogenação seletiva de CO₂ a éter dimetílico (DME)

João Lucas Marques Barros¹, Matheus de Moura Nunes¹, Carlos Alberto Franchini, Evaldo Jose Corat², Adriana Maria da Silva^{1,*},

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Rod Presidente Dutra km 40 SP/RJ, 12630-000, Cachoeira Paulista, SP, Brasil.

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Av. dos Astronautas 1758, 12227-010, São José dos Campos, SP, Brasil.

²Universidade de São Paulo (USP), Estrada Municipal do Campinho, 12602-810, Lorena, SP, Brasil.

*adriana.silva@inpe.br

Resumo-Abstract

RESUMO – Este estudo apresenta resultados preliminares acerca do uso de óxido de grafeno reduzido (rGO) e seus híbridos (Al-rGO e Zr-rGO) como suportes para catalisadores de Cu, visando à sua aplicação na reação de hidrogenação do CO₂ a DME, preparados pelo método hidrotérmico e impregnação seca. Os resultados de difração de Raios-X indicaram que o estado de oxidação do Cu dependeu principalmente do método de preparo utilizado, tendo sido observadas as espécies Cu⁰ e Cu²⁺ nos catalisadores preparados pela rota hidrotérmica. A presença de Cu⁺¹ foi detectada somente nos catalisadores impregnados (Cu/Al-rGO e Cu/Zr-rGO), sendo relacionado a menor disponibilidade de grupos oxigenados na superfície do suporte. Entretanto, o difratograma da amostra Cu/Al-rGO exibiu somente linhas de difração relativas ao Cu⁺¹ enquanto que no catalisador Cu/Zr-rGO a presença de Cu²⁺ também foi evidenciada, denotando efeito da natureza do suporte sobre o estado de oxidação do metal, possivelmente associado a vacâncias de oxigênio geradas pela presença de ZrO₂. Com efeito, os resultados de espectroscopia Raman indicaram presença de alta concentração de defeitos, com Cu@rGO e Cu/Zr-rGO exibindo os maiores valores.

Palavras-chave: catalisadores de Cu; óxido de grafeno reduzido; estado de oxidação do Cu; hidrogenação do CO₂

ABSTRACT – In this contribution we report preliminary results regarding reduced graphene oxide (rGO) and their hybrids (Al-rGO and Zr-rGO) as catalyst support for Cu, aiming at the application on the CO₂ hydrogenation to DME reaction, prepared by the hydrothermal and wetness impregnation methods. Results of X-Ray Diffraction (XRD) revealed the oxidation state of Cu depended mainly on the synthesis method used, with Cu⁰ and Cu⁺² species being predominantly formed on the catalysts prepared by the hydrothermal method. The appearance of Cu⁺¹ was detected only on the impregnated samples (Cu/Al-rGO and Zr-rGO), which was related to a less availability of oxygenated groups on the surface of the support. However, the diffractogram of the sample Cu/Al-rGO exhibited only diffraction lines attributable to Cu⁺¹, while in the catalyst Cu/Zr-rGO the presence of Cu⁺² was also observed, denoting an effect of the support nature on the oxidation state of the metal. This behavior can be associated with oxygen vacancies generated by the presence of ZrO₂. Indeed, Raman spectroscopy indicated high defective structures for all the samples, with Cu@rGO and Cu/Zr-rGO exhibiting the highest values.

Keywords: Cu catalysts; reduced graphene oxide; Cu oxidation state; CO₂ hydrogenation

Introdução

O cenário mundial de altos índices de poluição associado à dependência do uso de petróleo tem impulsionado a busca por fontes alternativas e sustentáveis de energia, consistindo no pilar para as futuras gerações de intermediários químicos e combustíveis. Dentre tais tecnologias, os processos de captura e conversão do CO₂, como a hidrogenação catalítica do CO₂ a produtos de alto

valor agregado despontam como alternativas promissoras. Inúmeros produtos podem ser produzidos a partir da hidrogenação do CO₂, como metanol, éter dimetílico (DME), ácido fórmico e produtos de cadeia maior. Neste contexto, o DME tem recebido atenção devido às suas propriedades físico-químicas e ampla faixa de aplicações como intermediário na produção de diversos químicos, combustível alternativo ao diesel e propelente para a área

13 A 17 DE SETEMBRO DE 2021.

aeroespacial. Além disso, o DME apresenta vantagens em relação a outros combustíveis, incluindo baixa emissão de NO_x , hidrocarbonetos e CO, combustão não fuliginosa e baixa reatividade com a camada de ozônio. Essas propriedades fazem com que esta substância seja considerada um potencial combustível ultra limpo e propelente verde (1). Entretanto, ainda não existe um catalisador efetivo para a hidrogenação seletiva do CO_2 a DME dada às particularidades da reação, requerendo um catalisador bifuncional para a formação do intermediário metanol e sítios ácidos para a sua posterior desidratação (2). A maioria dos estudos é focada no emprego de catalisadores à base de Cu tendo em conta que o catalisador Cu/Zn/Al e suas variações vem sendo empregado há mais de um século para o processo industrial de síntese do metanol a partir do gás de síntese. Diversos parâmetros têm sido avaliados como a força dos sítios ácidos, a dispersão metálica, estado de oxidação do Cu, planos cristalinos expostos, fase cristalina do suporte. Considerando que a dispersão metálica e a força ácida são parâmetros primordiais para a seletividade a DME, o uso de óxido de grafeno reduzido (rGO) como suporte para o Cu pode ser uma poderosa ferramenta visto que o rGO exibe alta área superficial e sítios para ancoragem do metal, os quais conferem alta dispersão e estabilidade para as nanopartículas (3). Além dessas características, o rGO exibe estabilidade hidrotérmica, alta resistência mecânica, alta capacidade de adsorção para determinadas moléculas, facilidade em formar material híbrido com outros elementos, além da alta capacidade de dissipação de calor (4). Com relação às propriedades ácido-básicas do rGO, as informações são escassas. De acordo com Garg et al (5), o grafeno exibe sítios ácidos de Brønsted altamente estáveis. Apesar da falta de dados sistemáticos acerca das propriedades ácido-básicas do rGO, existe um consenso na literatura sobre a sua capacidade em formar materiais híbridos com outros elementos, o que, em princípio, poderia auxiliar no ajuste dos sítios ácidos (6). Outro ponto positivo acerca do uso de rGO e materiais carbônicos como suporte para catalisadores está relacionado à capacidade de recuperação do metal por combustão da estrutura carbônica, vindo ao encontro com a necessidade de desenvolvimento de processos limpos.

Desse modo, este trabalho apresenta resultados preliminares acerca do uso de rGO e os híbridos Al-rGO e Zr-rGO como suportes para o Cu. Os catalisadores foram preparados pela rota hidrotérmica e impregnação seca visando avaliar o efeito da estabilidade térmica, as interações do Cu com o suporte e o método de preparo.

Experimental

Síntese dos Catalisadores

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi realizada seguindo o protocolo desenvolvido por Marcano e

colaboradores, a partir de modificações no método Hummers (7). Resumidamente, o método consiste na oxidação do grafite em flocos (Sigma-Aldrich) a GO empregando KMnO_4 e uma mistura de ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$.

O óxido de grafeno reduzido (rGO) foi sintetizado pelo método de redução hidrotérmica a partir de soluções aquosas de GO a 180 °C por 16h. O sólido gerado foi recuperado por filtração. De modo similar, os suportes híbridos D-rGO (D = Al ou Zr) foram preparados pela rota hidrotérmica, seguindo a metodologia descrita anteriormente com a adição dos respectivos precursores $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). No caso dos catalisadores, o precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) também foi adicionado ao meio reacional.

Os catalisadores Cu/Al-rGO e Cu/Zr-rGO foram sintetizados pelo método convencional de impregnação seca, a partir de soluções aquosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Os suportes Al-rGO e Zr-rGO foram preparados pela rota hidrotérmica, como descrito. Após esta etapa, a amostra foi seca em estufa a 100 °C por 12h. Por fim, a amostra foi tratada termicamente a 300 °C (taxa de 5°C/min) sob fluxo de N_2 por 2h. O teor metálico nominal de Cu foi de 10%, em peso, para todos os catalisadores.

Caracterização dos Catalisadores

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio de análise Termogravimétrica Acoplada a um Espectrômetro de Massas (TG-MS), empregando um equipamento de análise termogravimétrica TA-Analyser STA 443 Jupiter, Netzsch, acoplado a um espectrômetro de massas Mass Spectrometer QMS 403 D Aeolos, Netzsch. As análises foram conduzidas sob atmosfera de ar sintético sob aumento programado de temperatura de 30 a 800 °C (5 °C/min). As massas monitoradas foram a relação massa carga m/z de 18, 29 e 44, referentes à H_2O , CO e CO_2 , respectivamente.

A área superficial dos suportes foi determinada por adsorção do azul de metileno. Foram adicionados 10 mg do suporte a 10 mL de solução de azul de metileno nas concentrações 25, 50, 100, 150, 200, 500 e 1000 mg/L sob agitação e mantidos nesta condição por 24h. As soluções resultantes foram analisadas em UV-Vis UV-M51 Spectrophotometer (BEL Photonics). Os dados obtidos foram linearizados e a área superficial calculada como descrito na referência (10).

A morfologia das amostras foi verificada por Microscopia Eletrônica de Varredura. O equipamento utilizado foi o TESCAN MIRA3 equipado com canhão de emissão de campo (FEG), operando a 5,0 kV.

A composição estrutural dos catalisadores e suportes foram determinadas por meio de difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro X'PERT PRO, Panalytical, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$, na

13 A 17 DE SETEMBRO DE 2021.

faixa de 2θ de 5 a 90° , utilizando o passo de 0,02. O tamanho médio de partícula foi estimado pela equação de Scherrer

$$dp = \frac{K * \lambda}{b * \cos\theta}$$

A integridade estrutural das amostras foi avaliada por meio de espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro Horiba Scientifica (Laboram HR evolution mode), com comprimento de onda do laser de 514 nm.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

A formação das fases GO e rGO foram confirmadas por DRX, cujos difratogramas são exibidos nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

O padrão de difração obtido para o GO exibiu picos em $2\theta = 10^\circ$ e $12,2^\circ$, ambos atribuíveis ao óxido de grafeno, indicando que a oxidação do grafite ocorreu de forma efetiva por meio da introdução de grupos oxigenados nas camadas de grafite. A baixa intensidade e a base alargada denotam uma estrutura desordenada e com poucas camadas, como esperado para o GO. Além disso, a presença de dois picos pode ser associada a regiões de diferentes níveis de hidratação. No difratograma do rGO (Figura 2) nota-se picos bastante alargados em $2\theta = 26$ e 43° , característicos do óxido de grafeno reduzido, denotando a transformação de GO para rGO. O pico alargado corresponde aos planos basais do grafite com estrutura desordenada e com falhas no empilhamento.

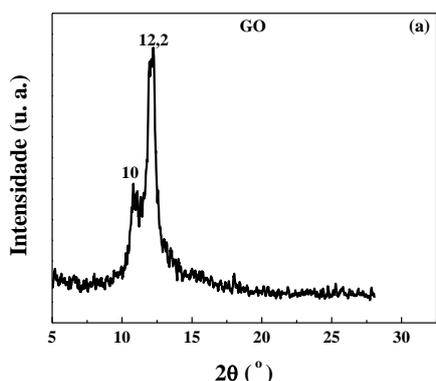


Figura 1. Difratograma obtido para o Óxido de Grafeno (GO)

A Figura 2 apresenta também o difratograma coletado para o catalisador de referência, Cu@rGO, preparado pela rota hidrotérmica. Nota-se que a adição de Cu não causou alterações significativas nas linhas de difração do rGO. A ausência de picos atribuíveis ao Cu sugere que o metal está altamente disperso na estrutura do rGO.

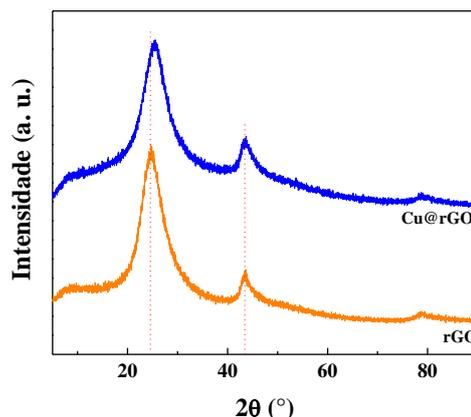


Figura 2. Difratogramas obtidos para o rGO e o catalisador Cu@rGO.

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas de Raios-X coletados para as amostras Al-rGO, Cu@Al-rGO e Cu/Al-rGO.

Foi verificado que a inserção de Al causou mudanças estruturais no rGO, indicadas pelo aparecimento de linhas de difração relativas a diferentes espécies de Al, como a formação das fases Al(OH)_3 ($2\theta = 19^\circ, 20^\circ$ e $29,8^\circ$) e bohemita AlOOH ($2\theta = 40^\circ$ e 52°). É interessante notar a ausência de picos associados à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

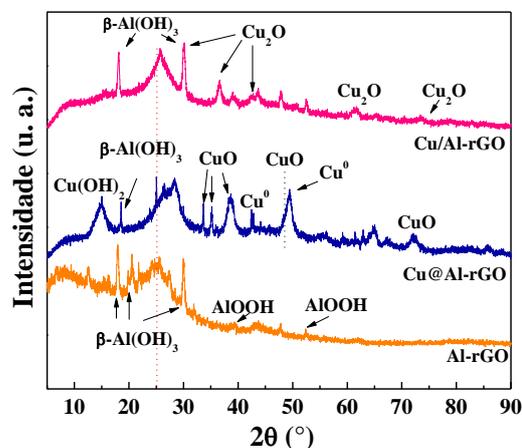


Figura 3. Difratogramas das amostras Al-rGO, Cu@Al-rGO e Cu/Al-rGO.

A análise dos catalisadores por DRX indica que o método de preparo afetou significativamente a distribuição de espécies de Cu. No tocante à amostra Cu@Al-rGO, observa-se a presença de um pico em $2\theta = 14,7^\circ$, relacionado à fase Cu(OH)_2 . Os picos em $2\theta = 32,5^\circ, 35,1^\circ, 38,5^\circ$ e $72,5^\circ$ são atribuíveis à fase monoclinica de CuO e a presença de Cu^0 é confirmada pelos picos em $2\theta = 43^\circ$ e $50,5^\circ$. O difratograma do catalisador impregnado Cu/Al-rGO exibiu diferenças notáveis, como o desaparecimento dos picos atribuíveis a Cu(OH)_2 , CuO e Cu^0 e a concomitante formação da fase Cu_2O . Este resultado

13 A 17 DE SETEMBRO DE 2021.

evidencia o efeito do método de preparo no estado de oxidação do cobre, o qual tem papel importante na hidrogenação de CO₂. A presença de Cu²⁺ na amostra preparada pela síntese hidrotérmica é indício de maior interação do precursor metálico com os grupos funcionais que decoram a superfície do rGO. Por outro lado, o catalisador preparado por impregnação apresentou picos atribuíveis somente a Cu⁺, o que poderia ser explicado em termos da menor quantidade de grupos oxigenados disponíveis na superfície do suporte haja vista que o híbrido Al-rGO usado como suporte foi preparado pelo método de redução hidrotérmica do GO. De fato, após a redução hidrotérmica do rGO a quantidade de funcionalidades oxigenadas remanescente é ao redor de 10%. Com relação ao tamanho médio de cristalito de Cu, a amostra Cu@Al-rGO apresentou tamanho médio da ordem de 5 nm, considerando o pico em 2θ = 38,5°. Em contrapartida, para o catalisador Cu/Al-rGO, o tamanho médio de tamanho de cristalito foi de 11 nm (2θ = 36,5°). Cabe ressaltar, entretanto, que tais valores consistem apenas de uma estimativa, pois a análise da forma dos picos, intensos e com base alargada, são indicativos de que a distribuição do tamanho médio de cristais é heterogênea.

A Figura 4 exibe os difratogramas para as amostras Zr-rGO, Cu@Zr-rGO e Cu/Zr-rGO. O difratograma do suporte Zr-rGO apresentou, além do pico característico do rGO, picos em 2θ = 30,5°, 50,9° e 60,7° correspondentes à fase tetragonal de zircônia, t-ZrO₂. A região ampliada (Fig 4b) exibe linhas de difração em 2θ = 28,2°, 31,4° e 34,3° relativos à fase monoclinica m-ZrO₂. A presença destas duas fases está de acordo com os resultados reportados por Taguchi *et al* a partir de síntese hidrotérmica (7), onde foi verificado que a formação exclusiva da fase monoclinica de ZrO₂, ocorreu somente em temperaturas superiores a 250 °C, após 12 h. O padrão de difração associado ao catalisador preparado pelo método hidrotérmico exibe um pico pouco definido de CuO em 2θ = 35,6°, indicando alta dispersão desta fase na estrutura do rGO. Com relação à amostra Cu/Zr-rGO, foi observada uma melhor definição dos picos e a presença das fases CuO e Cu₂O. De forma similar às amostras promovidas por Al, o estado de oxidação Cu⁺ foi detectado apenas nos materiais sintetizados por impregnação. Além disso, nota-se que nas amostras promovidas por Al, apenas a fase Cu₂O foi observada ao passo que nas amostras contendo Zr, as espécies Cu₂O e CuO foram formadas, indicando também um efeito da natureza do promotor sobre a distribuição das espécies de Cu. Deve ser ressaltado ainda que a natureza das espécies de Cu também dependem da fase cristalina da ZrO₂, monoclinica ou tetragonal (8).

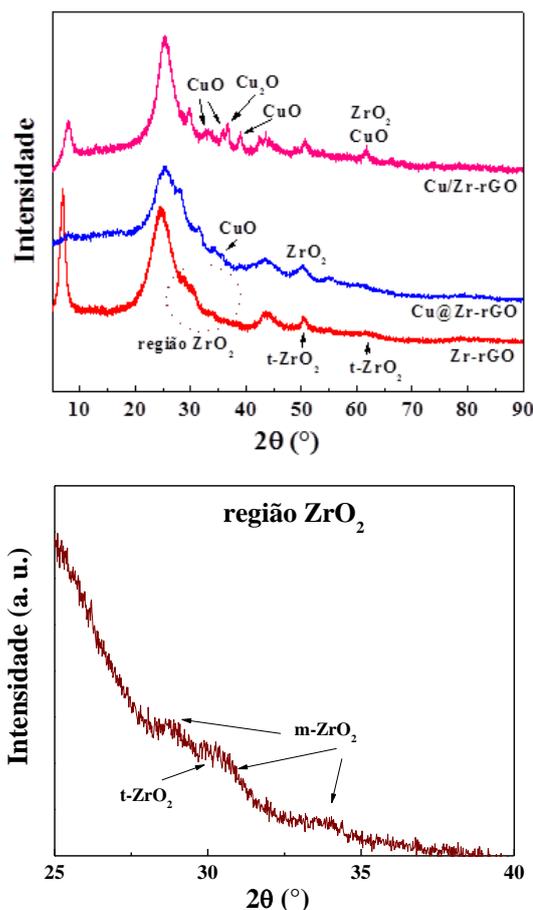


Figura 4. Difratogramas obtidos para amostras Zr-rGO, Cu@Zr-rGO e Cu/Zr-rGO

De acordo com Sato e colaboradores, os grupos oxigenados presentes na superfície da fase monoclinica de ZrO₂ pode afetar a densidade eletrônica das espécies de Cu e, conseqüentemente, o seu estado de oxidação (8).

A Figura 5 apresenta as imagens obtidas por MEV-FEG para o rGO, confirmando a estrutura em camadas do rGO. As imagens obtidas para as outras amostras (não mostradas) exibiram o mesmo padrão de morfologia.

Nesta pesquisa, a estabilidade térmica consiste em um parâmetro primordial considerando que o suporte empregado é à base de carbono. Desse modo, as amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante, tendo como variável principal a primeira derivada das curvas de perda de massa (Figura 6). A corrente efluente da análise térmica foi analisada por meio de um espectrômetro de massas. Os espectros (não mostrados) indicaram a presença somente da relação massa carga m/z relativas à H₂O e CO₂, comprovando que a perda de estabilidade foi consequência da combustão da estrutura carbônica do material.

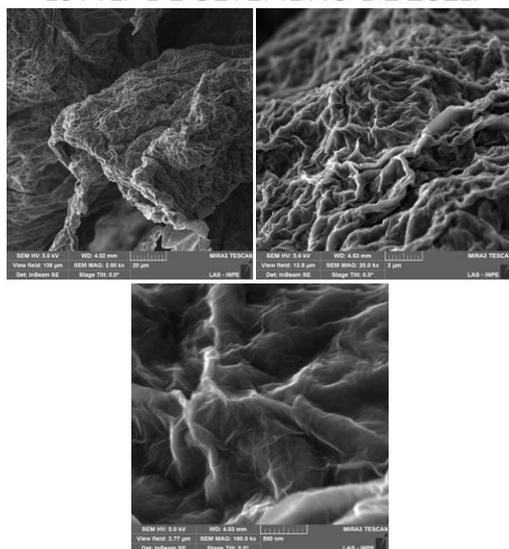


Figura 5. Imagens obtidas por MEV-FEG para o rGO.

Na ausência de Cu, observa-se que os suportes Al-rGO e Zr-rGO exibiram estabilidade térmica similar ao rGO (> 500 °C). Entretanto, com a adição do Cu, a estabilidade térmica decresceu significativamente, anteendo maior atividade catalítica. Dentre os catalisadores em investigação, a amostra Cu@Al-rGO exibiu a menor estabilidade térmica (~ 280 °C). Os demais catalisadores à base de Cu exibiram máximos de perda de massa acima de 300 °C. As curvas de perda de massa (não mostradas) dos catalisadores Cu@GO e Cu@Zr-rGO apontam para um ganho de massa nos estágios iniciais da análise. Tal comportamento pode ser explicado em termos da oxidação de parte do Cu⁰ devido ao contato com a corrente gasosa contendo O₂. Com efeito, a literatura mostra que o metal quando suportado em carbono com a superfície rica em grupos oxigenados pode originar catalisadores em seu estado reduzido (3). Este comportamento tem sido explicado em termos de uma interação química entre o precursor metálico e as funcionalidades oxigenadas ricas em elétrons. Logo, o ganho de massa evidenciado nos perfis de TG pode ser um indício de que parte do Cu estaria em seu estado reduzido e, portanto, poderia ter sido oxidada nos estágios iniciais da análise de TG. Tal hipótese é reforçada pela ausência de ganho de massa nas curvas de TG dos suportes. Entretanto, somente a caracterização pela Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) poderá confirmar o estado de oxidação do Cu bem como a sua distribuição na superfície do catalisador.

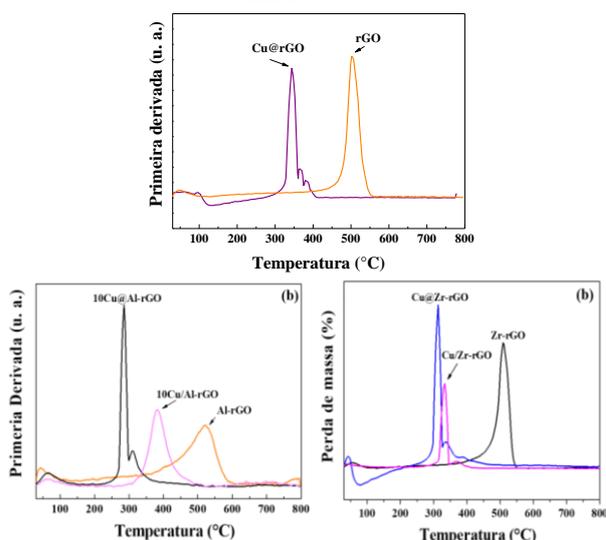


Figura 6. Derivada da perda de Massa dos suportes e catalisadores de Cu suportados em rGO

Comparativamente à rota de síntese hidrotérmica, o catalisador preparado por impregnação, Cu/Al-rGO, exibiu um aumento significativo da estabilidade térmica, tendo seu máximo em 382°C. No caso dos catalisadores suportados em Zr-rGO não se observa diferenças significativas de estabilidade com relação ao método de preparo embora a rota de impregnação tenha exibido estabilidade ligeiramente superior, com o máximo de degradação ao redor de 335 °C. Os espectros de massa obtidos (não apresentados) foram similares para todas as amostras. Os resultados mostram um pico de liberação de H₂O aproximadamente em 100 °C, que pode ser associado à liberação da água fisissorvida. Os demais picos coincidiram com os picos da primeira derivada, indicando a liberação de H₂O e CO₂, mostrando que a degradação da amostra se deve a combustão da estrutura carbônica do rGO.

Nas Figuras 7a e 7b são apresentados os espectros Raman, com intensidades normalizadas, para os suportes e catalisadores promovidos por Al e Zr, respectivamente. Os resultados mostram que todos os materiais apresentaram a banda D ao redor de 1360 cm⁻¹ e a banda G em aproximadamente 1600 cm⁻¹. A presença da banda D é característica de materiais com defeitos estruturais como falhas no empilhamento e de defeitos químicos, caracterizados pela presença de heteroátomos. A razão entre as intensidades I_D/I_G e a largura espectral caracterizada pelo Γ_g , parâmetro medido pela largura à meia altura (FWHM) (9) possibilita diferenciar entre baixa desordem (estágio 1) e alta desordem (estágio 2). Os valores calculados são apresentados na Tabela 1, os quais indicam que as amostras apresentam alta desordem estrutural ($\Gamma_g > 50$). Tal desordem está em linha com o método de preparo utilizado, visto que os grupos oxigenados do GO não são totalmente removidos mesmo

13 A 17 DE SETEMBRO DE 2021.

após as drásticas condições de síntese hidrotérmica. Não se pode excluir ainda a presença de defeitos estruturais. Outra relevante informação acerca dos resultados apresentados se refere à ausência de bandas atribuíveis a óxidos de Cu e Al, indicando que estes estão altamente dispersos na estrutura do rGO. Em contrapartida, na Figura 7b são destacadas bandas atribuíveis a ZrO₂ (228, 330 e 623 cm⁻¹), antevendo a presença de maiores tamanho de cristalitos do Zr. Este resultado está em acordo com os valores de área superficial obtidos por adsorção de azul de metileno para o híbrido Zr-rGO, o qual apresentou um valor de área superficial de 43 m²/g, significativamente menor em relação ao rGO (428 m²/g) e Al-rGO (285 m²/g). Resultados anteriores de nosso grupo exibiram um resultado similar com o híbrido Ce-rGO, onde foi observado por meio de microscopia eletrônica (HRTEM) que a CeO₂ estava ancorada no rGO como nanoestruturas de forma quase contínua, levando a um decréscimo expressivo da área superficial apesar de estar altamente dispersa no rGO.

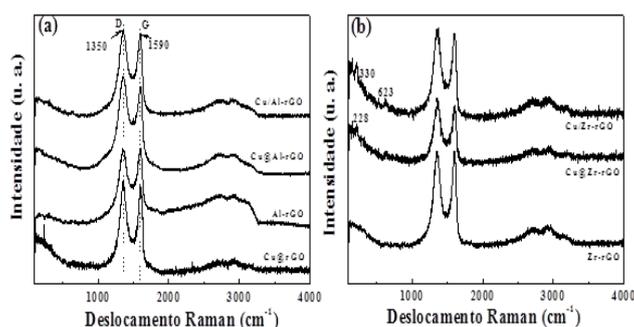


Figura 7. Espectros Raman obtidos para as amostras promovidas por (a) Al e (b) Zr

Tabela 1. Parâmetros intensidade das bandas D e G; I_D/I_G e FWHM.

Amostra	Intensidade		I _D /I _G	FWHM (cm ⁻¹)
	D	G		
Cu@rGO	0,54	0,52	1,0	72
Al-rGO	0,63	0,63	1,0	54
Cu@Al-rGO	0,67	0,59	1,1	66
Cu/Al-rGO	0,61	0,57	1,1	65
Zr-rGO	0,61	0,63	1,0	59
Cu@Zr-rGO	0,29	0,26	1,1	54
Cu/Zr-rGO	0,66	0,63	1,1	72

Conclusões

Os resultados aqui apresentados indicam que catalisadores suportados em rGO são candidatos promissores para serem empregados na hidrogenação do CO₂. Diferenças significativas acerca da natureza do promotor (Al₂O₃ ou ZrO₂) sobre a área superficial foram observadas com a concomitante presença de maiores cristalitos de ZrO₂ na superfície do rGO. A análise por espectroscopia Raman revelou que todas as amostras exibem alta concentração de defeitos, principalmente de natureza química, os quais são positivos sob a perspectiva da catalise heterogênea.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp (2018/18798-2) e a CAPES pelo apoio na forma de bolsa.

Referências

1. T. Fleisch; A. Basu; R. Sills, *J. Natural Gas Science and Engineering*. **2012**, *9*, 94-107.
2. A. Alvarez; A. Bansode; A. Urakawa; A.V. Bavykina; T.A. Wezendonk; M. Makkee; J. Gascon; F. Kapteijn, *Chemical reviews*. **2017**, *117*, 9804-9838.
3. C. A. Franchini; J. Llorca; A. Kuznetsov; A. M. Silva, *Diamond and Related Materials*. **2020**, *109*, 108061.
4. W. Choi; I. Lahiri; R. Seelaboyina; Y.S. Kang; *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. **2010**, *35*, 52-71.
5. B. Garg; T. Bisht; Y. Ling, *Molecules*. **2014**, *19*, 14582-14614.
6. K.E. Whitener Jr; S.E. Paul, *Diamond and Related Materials*. **2014**, *46*, 25-34.
7. D.C. Marcano; D.V. Kosynkin; J. M. Berlin; A. Sinitskii; Z. Sun; A. Slesarev; L.B. Alemany; W. Lu; J.M. Tour, *ACS Nano*. **2010**, *4*, 4806-4814.
8. A.G. Sato; D.P. Volanti; D.M. Meira; S. Damyanova; E. Longo; J.M.C. Bueno, *J. Catalysis*. **2013**, *307*, 1-17.
9. A.R. Stokes; A.J.C. Wilson, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. **2008**, *38*, 313-322.
10. A.U. Itodo; H.U. Itodo; M.K. Gafar, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* **2010**, *14*, 141-145.