ISSN 2527-2586

Carbono 2017

Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono

Campos do Jordão – SP

2017

ISSN 2527-2586

Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono

Campos do Jordão – SP

2017

Volume I – Out/2017

© 2017 Associação Brasileira de Carbono – ABCarb

Qualquer parte desta publicação pode ser reproduzida, desde que citada a fonte.

A publicação inclui os trabalhos apresentados no 7º Congresso Brasileiro de Carbono, 24-27 de outubro de 2017.

Publicado por:

Associação Brasileira de Carbono – ABCarb

Endereço:

Av. Nossa senhora Copacabana, 126/401
CEP 22020-001
Copacabana - Rio de Janeiro - RJ - Brasil –
Tel. (21) 2541-6505/2410-6320
www.abcarb.org.br

Editores:

Dra. Liana Alvares Rodrigues
Dr. Luiz Claudio Pardini
Dr. Christian Frederico de Ávila Von Dollinger
MSc. Maria Aparecida Miranda de Souza
Dr. Aparecido dos Reis Coutinho
Dr. Carla Rombaldo
Dr. Manoel Alvarez Méndez
Dr. Jossano Marcuzzo

Capa:
Dr. Luiz Claudio Pardini/Christian F. Von Dollinger, inspirada na seção lateral do Museu Soumaya- Cidade do México

Anais do Congresso Brasileiro de Carbono
Vol. 1 (out/2017) – Campos do Jordão, ABCarb , 2017

Bienal
ISSN 2527-2586

Inclui: Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono
ABCarb, 24-27 de outubro de 2017.

1.Iniciação científica e Pós-graduação. 2. Pesquisa Científica. 3. Ciência e tecnologia. 4. Desenvolvimento Tecnológico.

Carbono 2017

Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono

Campos do Jordão – SP

2017

Associação Brasileira do Carbono – ABCarb

Direção

Presidente: Luiz Depine de Castro (Consultor CTEx)
Vice Presidente: Luiz Claudio Pardini (CTA)

Comissão Organizadora do 7º Congresso Brasileiro de Carbono

Presidente: Liana Alvares Rodrigues (EEL/USP)
Vice presidente: Luiz Claudio Pardini (ITA-DCTA)
Aparecido dos Reis Coutinho (UNIMEP)
Carla Rombaldo (UNIMEP)
Christian de Ávila Von Dollinger (DCTA)
Jossano Marcuzzo (INPE)
Manoel Alvarez Méndez (UNIMEP)
Maria Ap. Miranda de Souza (DCTA/UNESP)

Comissão Científica

Adelina Pinheiro Santos (CDTN/CNEN)
Alejandro Amaya (UDeLaR, Uruguay)
Alexandre Taschetto de Castro (CTEx)
Antônio Carlos Ancelotti Jr (UNIFEI)
Antonio Gomes Souza Filho (UFC)
Aparecido dos Reis Coutinho (UNIMEP)
Carlos Henrique Monteiro de Castro Dutra (CTEx)
Carla Rombaldo (UNIMEP)
Clascídia Aparecida Furtado (CDTN/CNEN)
Davi Gasparini Fernandes Cunha (USP – São Carlos)
Edson Cocchieri Botelho (UNESP)
Ernesto Urquieta-Gonzalez (UFSCAR)
Fábio Franceschi Pereira (CTEx)
Gilmar Patrocínio Thim (ITA)
Jair Carlos Checon de Freitas (UFES/ES)
Jossano Saldanha Marcuzzo (INPE)
Liana Alvares Rodrigues (USP-EEL)
Luiz Claudio Pardini (ITA-DCTA)
Luiz Depine de Castro (CTEx)
Manoel Orlando Alvarez Mendez (UNIMEP)
Maria Helena Gonçalves Pereira (CTEx)
Naira M. Balzaretti (UFRGS)
Nestor Tancredi (UDeLaR, Uruguay)
Paulo Rogério da Costa Couceiro (UFAM)
Regina de F.M. Moreira (UFSC)
Rita de Cássia Mendonça Sales (FATEC/SJC)
Ricardo Vieira (INPE)
Solange Binoto Fagan (UNIFRA)
Stanislav Moshkalev (UNICAMP)
Vanya Marcia Duarte Pasa (UFMG)

Wanderlã Luis Scopel (UFES)

Realização

Organizações Parceiras

Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono

Volume I – 2017

Sumário

Editorial xiii

O Evento xiv

Plenárias xv

ARTGOS TÈCNICOS

ÁREA DE APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Influência do titânio na degeneração da grafita nodular em um ferro fundido submetido ao tratamento de inoculação e nodulização 1

Processo de nucleação da grafita em função dos teores de silício no ferro fundido nodular após 45 min de tratamento de inoculação 5

Caracterização da constituinte grafítica em Ferros fundidos nodulares tratados com Mg Pela técnica de imersão de sino 9

O desenvolvimento do processo de aglomeração da grafita em ferros fundidos nodulares tratados com diferentes teores de Mg em função do tempo e da temperatura de vazamento 13

Análise estrutural de vasos de pressão, fabricados em compósitos, para aplicação subaquática 17

Efeito do drop-off em estruturas fabricadas em fibra de carbono e resina termoplástica 21

Síntese de filmes de quitosana dopados com grafeno para eletroanálise 25

APLICAÇÕES BIOLÓGICAS E MÉDICAS

Tubo para prótese de membro inferior utilizando travessas rígidas - uma análise numérica 29

Sensor eletroquímico baseado em óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente 33

Biomaterial carbonoso associado a nanoprata na promoção do reparo ósseo com controle da infecção 37

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Hygrothermal effects on mode i interlaminar fracture toughness of co-cured, co-bonding and secondary bonding joints of carbon composites 40

Effect of fiber bridging on the interlaminar fracture toughness of co-cured joints in carbon composites for several mode I/II mixity ratios 44

Morphological study of a brake stator disc manufactured in CFRC composite 48

Estrutura e propriedades do grafite derivado da reação entre SIC e Fe 50

Preparação e caracterização de carvão ativado de resíduos de maracujá e cana-de-açúcar 54

Determinação do angulo de extinção de carbonos piroliticos por microscopia óptica de luz polarizada e análise de imagens 58
Determinação da textura optica em grafites policristalinos 62
Obtenção e caracterização de cabos de fibra de carbono dopado com polianilina 66
Estudo da liga de carbono vítreo – grafite obtida a partir de mistura de pós 70
Avaliação da morfologia de compósito híbrido CRFC/SIC por meio de microtomografia 74
Avaliação da anisotropia em grafites sintéticas comerciais por ensaios de difusividade térmica 78

CARBONIZAÇÃO, GRAFITIZAÇÃO E OUTROS PROCESSOS DE CONVERSÃO

Evaluation of carbon composite processing by impedance spectroscopy 82
Obtenção e caracterização de um compósito carbono/carbono a partir do compósito termoplástico PEKK/fibra de carbono 86
Fabricação de eletrodos carbonáceos por pirólise superficial utilizando radiação laser de CO2 90
A novel process of dye adsorption by textile residues and posterior pyrolys to produce magnetic activated carbon 94
Materiais carbonáceos obtidos a partir de carbonização hidrotérmica de cascas da espécie *Magonia Pubescens* (Tingui) e sua avaliação em processos de adsorção. 98
Obtenção e caracterização do hidrochar do eucalipto via carbonização hidrotermal 102
Influência da temperatura em peças obtidas pela mistura e prensagem de pós de resina fenólica NOVOLACA 106

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Supressão da fotoluminescência do PVK por filmes finos de óxido de Grafeno e óxido de grafeno reduzido 110
Tratamento de carvão ativado para aplicação como suporte catalítico de dióxido de titânio 114
Desenvolvimento de reforços tridimensionais em compósito carbono/epóxi pela técnica de costura tufting 118

MEIO AMBIENTE E ENERGIA

Materiais de carbono de origem sustentável: uma rota alternativa na produção de eletrocatalisadores para eletro-oxidação do etanol. 122
Preparação e avaliação catalítica de fotocatalisador híbrido ZnO/xerogel de carbono 126
Preparação e avaliação catalítica de fotocatalisador híbrido TiO2/xerogel de carbono, com proporção mássica de 3 Ti : 1 tanino 130
Reciclagem de resíduos de pré-impregnados de fibra de carbono por solventes comerciais 134
Reciclagem de resíduos de pré-impregnado por meio da mistura de solventes orgânicos 138
Liquefação hidrotermal para a obtenção de eletrocatalisador de ni/c para eletro-oxidação do etanol em meio alcalino 142
Síntese e caracterização de carvões ácidos obtidos a partir de resíduo de biodiesel 146
Caracterização eletroquímica de materiais de carbono / óxido de ferro como eletrodo de supercapacitores 150

Investigação das características de resíduo de estação de tratamento de esgoto (ete) e da contribuição do carbono presente no resíduo, objetivando seu uso em cerâmica vermelha 154

MODELAGEM MATEMÁTICA DE CARBONOS

An approach to modeling the tensile strenght of thermostructural composites 158

MATERIAIS POROSOS E ADSORÇÃO

Extrato de tanino de angico vermelho (*Anadenanthera Colubrine*) como precursor na produção de xerogéis de carbono 162

Adsorção de paracetamol em xerogéis de carbono 166

Capacitive deionization desalination using electrodes of actived carbon from sugar cane bagasse fly ash 170

Avaliação da eficiência de remoção de um corante têxtil por materiais carbonáceos 174

Xerogéis de carbono como sensores na detecção de etanol 178

Tanino de folhas de goiabeira (*Psidium Guajava*) como precursor de carbonos nanoestruturados 181

Uma nova rota na produção de géis de carbono utilizando biomassa como precursor 184

Estudo competitivo da adsorção de corantes reativos em coluna de leito fixo utilizando novo material adsorvente 188

Cinética de adsorção do corante orgânico azul de metileno em xerogel de carbono 192

Síntese de carbonos ativados visando à separação de co2 a partir de misturas gasosas 196

Xerogel de carbono/TiO2 como suporte para catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel 200

Material de carbono nano-microporoso derivado do licor de polpação kraft 204

O uso de resíduos agroindustriais na adsorção de gliceróis presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de pequi (caryocar brasiliense camb). 208

Preparo de carvões ativados por koh derivados de caroços de cajá para adsorção de CO2 212

Preparação de carvões ativados do endocarpo do tucumã do amazonas para a remoção do corante azul de metileno em meio aquoso 216

Adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado polimérico esférico 220

Produção e caracterização de resina fenólica obtida a partir de reação de polimerização do tanino e do licor negro Kraft integral 224

Estudo do potencial de diferentes carvões na adsorção de diclofenaco 228

Preparação e caracterização de filmes de quitosana modificada com carvão ativado para aplicação no tratamento de efluentes industriais 232

Estudo por RMN de ^{1}H e ^{27}Al no estado sólido de óxidos de alumínio nanoestruturados suportados em carvões ativados fisicamente 236

Caracterização de grupos funcionais superficiais e determinação do ponto de carga zero de biocarvão obtido da casca de eucalipto da espécie E*ucalyptus Grandis* preparado em diferentes temperaturas. 240

Síntese de grafeno funcionalizado com nanopartículas metálicas utilizado para descontaminação da água	244
Modelagem da remoção de corante reativo em coluna de leito fixo empacotada com diferentes materiais adsorventes	248
Efeito do tratamento térmico nas propriedades superficiais do biocarvão proveniente da palha de café (*Coffea canephora* p)	252
Carbonos ativados preparados através da carbonização hidrotérmica de resíduos florestais da espécie *Magonia pubescens* (Tingui) e ativação física empregando-se baixas temperaturas para utilização como adsorventes de contaminantes orgânicos.	256
Adsorção de fármaco presente em água	260
Viabilidade técnica da fabricação de carvão ativado de resíduos de coco	264
Preparação e caracterização de biochar de celulose branqueada	268
Adsorção de fenol em carvão ativado	272
Aplicação de nanocompósito de GO-Co_3O_4como adsorvente de corante têxtil	276
Escalonamento de processo na adsorção de hormônios em efluentes	280
Adsorção de azul de metileno em xerogel de carbono/ZNO	283
Application of modified pyrolytic chars as an adsorbent of Fe^{3+} and cationic dyes - a surface chemistry approach	287
Remoção de ALP em águas utilizando materiais residuais alternativos	291
Uso de carvão ativado para remoção de antibiótico	295
Preparação e caracterização de materiais carbonosos a partir de fibras naturais	299
Avaliação da performance de espumas de carbono sustentáveis em blindagem eletromagnética	303
Estudo da adsorção de azul de metileno e estradiol em leito fixo de carvão ativado	307
Renewable and sustainable carbon xerogels/aerogels based on starch	311
Adsorção de microcistina-LR utilizando filtros de carvão ativado granular	315
Remoção de atenolol e melatonina de efluente doméstico por adsorção em carvão ativado betuminoso	319
Uso de fibra de carbono ativada na remoção de contaminantes orgânicos moleculares de água de abastecimento	323
NANOCARBONOS (GRAFENOS, NANOTUBOS, FULERENOS, ETC.)	
Caracterizaçâo raman de carbono amorfo produzido pela “rota NHK”	327
Óxidos de grafeno a partir da expansão eletroquímica do grafite	331
Propriedades coloidais e fotofísicas de nano óxido de grafeno preparado por agitação ultrasônica	334
Non-isothermal crystallization Kinetics of functionalized Cntreinforced HDPE nanocomposites	338
Improving mechanical properties of epoxy resin from inserted polymer-based functionalized CNTS	342

Tratamentos de dispersão dos nanotubos de carbono (MWCNT) para sua aplicação como suporte catalítico do dióxido de titânio (TiO_2) 346

Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de óxido de zinco 350

Functionalization of carbon nanotubes toward polyethylene nanocomposites with improved thermo-physical and mechanical properties 354

Incorporação de nanomateriais de carbono em propantes cerâmicos sintéticos 358

A influência do aditivo magnético nas propriedades eletromagnéticas do óxido de grafeno reduzido 362

Produção de nanotubos de carbono magnéticos por plasma frio – resultados parciais 366

Transporte dependente de spin em dispositivos à base de nanoflakes de grafeno com filtro de spin sensível a dopagem de B e N 370

Polianilina eletrossintetizada em fibra de carbono: influência da concentração de monômeros no processo de crescimento 374

Produção de nanotubos de carbono hidrofílicos 378

Analise morfológica-estrutural de óxido de grafeno reduzido produzido por método térmico e químico 382

Propriedades mecânicas de nanocompósitos híbridos 386

Síntese de grafeno funcionalizado com nanopartículas metálicas utilizado para descontaminação da água 389

Characterization of Pd based catalysts supported on graphene 393

Influência dos particulados de Carbono na resistência de folha dos Filmes de PEDOT:PSS 397

Epoxy nanocomposites based on functionalized graphene oxide 401

Aluminum-reduced graphgene oxide nanocomposite 405

PRECURSORES, FIBRAS DE CARBONO E COMPÓSITOS

Processos alternativos para obtenção de precursores para fibras de carbono 409

Caracterização do copolímero de pan-co-es para obtenção de fibras de poliacrilonitrila extrudada 413

Impedance spectroscopy in the characterization of carbon fiber reinforced carbon (cfrc) composites with carbon fibers derived from polyacrylonitrile and rayon 417

Avaliação das propriedades no plano de compósitos carbono/epóxi reforçados tridimensionalmente pela técnica de costura tufting 421

Caracterização de compósitos termoplásticos de resina acrílica/fibras de carbono fabricados via vartm 425

Filmes ultrafinos de amido e óxido de grafeno obtidos por automontagem via ligação de hidrogênio 429

Comportamento térmico de compósitos de borracha natural e nanocarbonos 432

Low cost green carbon fiber by extrusion process 437

Hydrogen bonding in lignin used to precursor for low cost carbon fiber 440

Compósitos CTX/TiO_2 445

Processamento e caracterização de compósitos 2d cf/c com adição de particulado de zrb2 449

Bio-óleo da pirolise rápida como precursor de fibra de carbono 453

Pyrolytic carbon aerogels based on bacterial cellulose and silk fibroin for applications in supercapacitors 457

Editorial

Bem vindos ao 7º Congresso Brasileiro de Carbono!

É com essa satisfação que a Associação Brasileira de Carbono apresenta a 7ª edição do evento mais importante no Brasil na área de materiais carbonosos. O local escolhido foi Campos do Jordão, São Paulo, que possui adequada estrutura para eventos desse porte.

O Carbono é um material onipresente na história da humanidade e no momento é a gênese construtiva de nanomateriais. O tema oficial do Congresso, a indústria do Carbono no Brasil, possibilita todos os eixos de discussão, com abordagens e apresentação de resultados de pesquisas, com a participação de eminentes palestrantes.

Estamos em tempos de celebração, pois a Associação Brasileira de Carbono completa 10 anos de grandes realizações, que culminaram com a realização da International Carbon Conference/Carbon 2013, no Rio de Janeiro, o evento de maior projeção na área de Carbono no mundo. Assim, essa data orgulha os pesquisadores da área de Carbono de todo o Brasil.

Mesmo em um momento de turbulência, o qual o Brasil vivencia, a Comissão Organizadora do evento juntamente com a Comissão Científica se preocupam em atender às expectativas dos participantes, produzindo um evento que tivesse além da agenda científica, uma agenda social, com um custo adequado e viável aos profissionais. Esta edição do Carbono 2017, apresenta 6 conferências plenárias, ministradas por renomados pesquisadores brasileiros (50 minutos); 26 apresentações orais de 20 min e 84 trabalhos em forma de pôster em três sessões com duração de 90 minutos.

O Congresso Brasileiro de Carbono, em sua sétima edição, vem paulatinamente se consolidando como um fórum especializado na discussão de temas voltados para pesquisadores, estudantes e indústria. Atualmente, nele se faz representar toda a comunidade de pesquisa das áreas do Carbono de todas as regiões do país. A programação do Carbono 2017 intensifica a discussão de temas contemporâneos relevantes na área de materiais carbonosos, como nanocarbonos, fibras de carbono, técnicas de caracterização, meio ambiente e energia, dentre outros,objetos de vários trabalhos da comunidade científica brasileira.

Aos melhores trabalhos apresentados por alunos de graduação, mestrado e doutorado, como reconhecimento, são concedidos prêmios oferecidos pela Associação Brasileira de Carbono (ABCarb), considerando a sua contribuição técnico-científica, a qualidade da apresentação e o domínio do conteúdo demonstrado pelo aluno.

Por último, desejamos a todos que o 7º Congresso Brasileiro de Carbono (Carbono 2017) seja um memorável congresso, de muito aprendizado, troca de experiências e novas parcerias.

Comissão Organizadora do Carbono 2017

O Evento

Este é o 7º Congresso Brasileiro de Carbono (Carbono 2017), que ocorre desta feita em Campos do Jordão-SP, nos dias 24 a 27 de outubro de 2017. O evento Carbono 2017 tem como objetivo apresentar e discutir com a comunidade brasileira, os trabalhos desenvolvidos por institutos de pesquisa e universidades de todo o país e do exterior, por intermédio dos profissionais de indústria, professores universitários, alunos de graduação e pós-graduação. O evento será composto por palestras de renomados pesquisadores, bem como seções de poster do rol de trabalhos que compõem o evento.

A maioria dos trabalhos deste fascículo são resultados de projetos de indústrias e instituições de pesquisa, de alunos de graduação e pós-graduação, que confirmam a pujança da pesquisa no país e compõem o espectro das linhas de pesquisa do Carbono.

Nesta edição do Carbono 2017, a qualidade dos trabalhos de pesquisadores e alunos, bem como o crescente aumento do número de contribuições levou a publicação dos trabalhos completos. Além disso, o registro do nosso caderno de publicações foi mantido junto ao Centro Brasileiro do ISSN (CBISSN).

A Comissão Organizadora espera que a forma em que foi organizado o Carbono 2017 possa oferecer à comunidade científica brasileira, um evento agradável, no qual se possa conhecer uma parcela da pesquisa realizada atualmente na área do Carbono, e que ainda possa haver uma reflexão dos participantes quanto aos eventos futuros.

Comissão Organizadora do Carbono 2017

Plenárias

PLENÁRIA 1 - TERÇA-FEIRA – 24/10/2017

GRAFENOS QUIMICAMENTE ESFOLIADOS : VERSATILIDADE E PERSPECTIVAS INDUSTRIAIS NO BRASIL

Prof. Dra Clascídia A. Furtado
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN
Belo Horizonte/MG

Grafenos representam a base para estudos fundamentais dos vários alótropos do carbono de hibridização sp2 (fulerenos, nanotubos, grafite) e são considerados atualmente os materiais mais promissores para aplicações em nanotecnologias em diversos setores contemplados em políticas de PD&I, como energia, saúde, meio ambiente e defesa. Quando em 2004 Geim e Novoselov conseguiram isolar o grafeno e assim testar experimentalmente fenômenos físicos há anos previstos para materiais verdadeiramente bidimensionais [Novoselov, 2004], a comunidade da Ciência do Carbono (a partir do estudo de seus vários alótropos) já havia acumulado conhecimento suficiente para entender o significado daquele feito e então criar uma atmosfera entusiástica e interdisciplinar para estudo e uso desse nanomaterial. É realmente impressionante o crescimento exponencial, em cerca de 1 década, de trabalhos científicos fundamentais e aplicados envolvendo o grafeno. E esse crescimento é ainda emergente, uma vez que investimentos substanciais vêm sendo feitos por exemplo por países da Europa e pela União
Européia, Estados Unidos, China, Coréia, Japão, Singapura e, mais recentemente, o Brasil em programas que focalizam o estudo de grafenos. Esta iniciativa mundial considera que nanotecnologias baseadas em materiais grafênicos são realmente disruptivas e atrai parcerias de empresas e indústrias. O grafeno é um material bidimensional (2D) com espessura monoatômica,
formado por átomos de carbono com hibridização sp2. A combinação de uma alta área superficial (2630 m2 g-1) com superlativas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, tribológicas e de barreiras faz dos grafenos candidatos singulares como componentes em dispositivos eletrônicos (transistores, supercapacitores, sensores, atuadores) e em compósitos, revestimentos e tintas, com aplicações em setores industriais estratégicos. Estima-se um mercado em torno de US$ 200 milhões até 2025 para nanotecnologias contendo grafenos (IDTechEx, 2016). O sucesso dessas nanotecnologias depende, entretanto, principalmente da produção de grafenos com alta qualidade estrutural, por rotas escaláveis, e a um custo acessível. A esfoliação química do grafite natural é um dos métodos mais promissores para a produção de grafenos mono ou de obtenção de grafenos com diferentes tamanhos laterais, número de camadas, tipo e densidade de defeitos e composição da superfície, possibilitando a sua incorporação em diferentes meios e sua deposição sobre substratos e na forma de filmes, fibras, etc., na busca de soluções tecnológicas customizadas para diferentes aplicações. Nesta palestra, abordaremos a obtenção de grafenos a partir da esfoliação química do grafite natural brasileiro, inclusive dentro da inciativa do Estado de Minas Gerais, através da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais - CODEMIG, de gerar uma cadeia econômica baseada no grafeno.

PLENÁRIA 2 - QUARTA-FEIRA – 25/10/2017

APLICAÇÕES DE MATERIAIS CARBONOSOS NA ÁREA AMBIENTAL: PERSPECTIVAS E NECESSIDADES DE DESENVOLVIMENTO

Prof. Dr. Manoel O. Alvarez Méndez
Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP)

Coordenador do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC)

A palestra tem como objetivo apresentar um panorama atual das tecnologias e materiais carbonosos empregados na proteção e melhoria do meio ambiente, assim como discutir sobre os desafios futuros desta área. Os materiais carbonosos, por apresentarem uma grande diversidade de estruturas e de características, possuem aplicações em praticamente todas as áreas da ciência e engenharia. Contudo, devido à crescente preocupação com o meio ambiente as aplicações de materiais carbonosos na área ambiental tem aumentado nas últimas décadas, seja pelo fato do carbono ser um material compatível com todas as formas de vida, mas também pela preocupação com regulações ambientais e a necessidade desenvolvimento de soluções e processos de remediação e proteção ambiental de relativo baixo custo. As aplicações dos materiais carbonosos na área ambiental podem ser amplas, indo desde tecnologias onde o material a base de carbono atua diretamente na proteção ou melhoria da qualidade do meio ambiente, tais como os materiais
carbonosos porosos amplamente empregados para a remoção de contaminantes ambientais, ou aplicações indiretas como, por exemplo, no uso nas áreas de catálise e sensores. Dependendo do uso e especificidades das aplicações ambientam, as características e propriedades dos materiais
carbonosos devem ser desenvolvidas adequadamente durante o processo de produção de modo a explorar ao máximo seu potencial. Nesta palestra serão abordadas as diferenças dos materiais carbonosos utilizados em aplicações ambientais, enfocando em sua produção e propriedades, buscando apresentar um panorama das tecnologias e materiais já consagrados nesta área de atuação dos materiais carbonosos, assim como enfocar nas áreas que se encontram em pleno desenvolvimento e apresentam desafios tecnológicos a serem vencidos.

PLENÁRIA 3 - QUINTA-FEIRA – 26/10/2017

APLICABILIDADE DOS MATERIAIS CARBONOSOS EM ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez
Facultad de Química, Universidad de la República
Montevideo, Uruguay

Os dispositivos para armazenamento de energia, destacando os supercapacitores, tem uma rande relevância a nível mundial por sua crescente demanda para diferentes aplicações. A palestra abordará a investigação e o desenvolvimento de supercapacitores, destacando a possível contribuição da comunidade científica brasileira e o importante papel dos materiais de carbono
neste tema. Também será enfatizada a atual colaboração entre científicos brasileiros e uruguaios para o desenvolvimento destes dispositivos a partir de materiais de carbono própria criação. Nos últimos anos, os supercapacitores tem despertado um grande interesse científico-tecnológico para substituir ou complementar as baterias como dispositivo para a acumulação de energia. Os supercapacitores são um tipo de condensador elétrico, formado basicamente por dois eletrodos (separados entre si por um isolante elétrico) e um eletrólito iônico. No Brasil e em outros países da America Latina, o desenvolvimento e o uso dos supercapacitores é baixo. No entanto, na Europa, na Ásia e nos Estados Unidos há um forte investimento em pesquisa e desenvolvimento desses dispositivos. De acordo com informações do escritório de registro de patentes e marcas dos Estados Unidos, no período de 2010-2015 foram registrados 1667 patentes e aplicações relacionadas com os supercapacitores. Esses números refletem o forte interesse no desenvolvimento, inovação e uso desses dispositivos internacionalmente na atualidade e no futuro. Em relação com a investigação básica, em nossa região existem antecedentes de pesquisa em alguns laboratórios brasileiros, uruguaios, colombianos, entre outros. Uns dos desafios mais importantes no desenvolvimento de supercapacitores concentram-se em conseguir que estes dispositivos acumulem a maior quantidade de energia elétrica possível. Pode-se alcançar o aumento da energia acumulada no eletrodo do supercapacitor através do desenvolvimento de materiais de eletrodo com propriedades adequadas, de baixo custo para a sua obtenção e amigável ao meio ambiente. Nesse sentido, um dos materiais mais estudados e utilizados nos dispositivos comerciais são os materiais de carbono ou compostos com base nestes. Esta palestra abordará aspectos básicos e tecnológicos relacionados com a investigação fundamental e tecnológica de supercapacitores. Também serão apresentadas algumas experiências de investigação e desenvolvimento de protótipos de supercapacitores entre investigadores do Uruguai e do Brasil. Além disso, será discutido o importante papel que terá a comunidade brasileira de materiais de carbono, tanto na investigação básica como no desenvolvimento tecnológico de supercapacitores a nível nacional e latino-americano.

PLENÁRIA 4 - QUINTA-FEIRA – 26/10/2017

PERSPECTIVAS ATUAIS E FUTURAS DO CARVÃO VEGETAL

Prof. Dr José Otávio Brito
Universidade de São Paulo - USP
ESALQ/LCF - Piracicaba, SP

Oportunizar conhecimentos acerca da produção e uso do carvão vegetal no Brasil junto à especialistas da área de Carbono, de tal forma a proporcionar o aumento de interesse da comunidade científica para estudos que visem a busca de soluções para os principais desafios de sua cadeia produtiva. O uso energético representa mais de 50 % de tudo aquilo que é praticado em termos de consumo de madeira em nosso país, concentrando-se, principalmente, nos setores residencial, agropecuário, comercial e industrial. Uma parte relevante do consumo industrial ocorre após a madeira ser transformada em carvão vegetal, insumo este em que o Brasil é líder mundial em termos de produção. Pelo seu conteúdo de Carbono, o carvão vegetal é destinado, sobretudo, como insumo químico e energético para a produção siderúrgica, visando o que tem sido denominado de “aço verde”. São circunstâncias que têm levado sua cadeia produtiva à necessidade de constantes debates envolvendo aspectos ambientais, sociais e econômicos, seus desafios e oportunidades. Esses serão os principais pontos de abordagem do trabalho.

PLENÁRIA 5 - SEXTA-FEIRA – 26/10/2017

UTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO NA INDÚSTRIA DE PÁS PARA TURBINAS EÓLICAS

MSc. Caetano Belda Martinez
TECSIS TECNOLOGIA E SISTEMAS AVANÇADOS S.A.
Sorocaba – SP

A Energia Eólica vem ganhando parcela representativa de participação ano após ano na ampliação da matriz energética de diversos países, inclusive do Brasil. Atualmente o mercado de eólica é dominado pela fibra de vidro como reforço principal, porém para viabilizar o aumento de comprimento sem aumentar o peso são necessárias melhorias de processos, projeto e materiais. Dentre os materiais disponíveis, o compósito de fibra de carbono é o principal candidato para viabilizar o desenvolvimento desse produto aos olhos de grande parte do mercado. Estima-se que nos próximos anos o uso de fibra de carbono em aplicações eólicas ultrapasse o aero espacial, em um mercado que instalará entre 60 e 75GW/ano (24 a 30 mil geradores/ano) nos próximos anos, convertendo em potencial para a fibra de carbono algo como 50 a 60 mil tons/ano. Como referência, em 2015 a capacidade global de fabricação de fibra de carbono foi de 80 a 90 mil tons/ano. O grande desafio para a implementação da fibra de carbono em projetos de pás é a garantia da qualidade das peças fabricadas, mantendo escala de produção e custos competitivos. Com 10,74GW de energia eólica instalada ao final de 2016 o Brasil desponta como a 9ª nação em geração de energia a partir dos ventos, tendo sido em 2016 o 5º em aumento de capacidade. Embora o biênio 2017 e 2018 não seja promissor para o país devido a crise econômica e política, a fonte eólica cada vez mais competitiva e favorecida pelo excelente potencial da região NE tornase estratégica para a matriz energética do país. O ambiente global, turbinado pela alta demanda Chinesa por energia, é bastante favorável e apresentou em 2016 um crescimento de 12,6%. A expectativa é que essa tendência continue bastante positiva por muitos anos devido a uma série de fatores, como o barateamento da tecnologia, a limitação dos recursos hídricos, a aversão a queima de combustíveis fósseis e o receio sobre a operação das usinas nucleares após o desastre de Fukushima, aliado a crescente demanda por energia elétrica. Por pressão do mercado (vislumbrando a redução do custo da energia gerada), a tendência de *design* das pás eólicas é de incremento de comprimento, já que a potência do sistema aumenta com o quadrado do diâmetro do gerador, sendo porém o aumento de peso um limitante para pás da ordem de 100m. A redução de peso e aumento de rigidez proporcionada pelas fibras de carbono em substituição a fibra de vidro permite que sejam fabricadas pás maiores (maior potência) com mesma massa e competitivas economicamente mesmo com o aumento de custo do material em comparação a fibra de vidro, atualmente dominante no segmento. A fabricação de peças e componentes em fibra de carbono é na prática ainda controversa devido a dificuldade em se garantir a qualidade do produto em processos economicamente viáveis e com escala. Com a tendência de aumento do comprimento dessas estruturas cada vez mais se demandará laminados compósitos grandes e espessos, altamente suscetíveis a desvios de fibra, variação de proporção de reforço e matriz, porosidades, entre outros, aliados a dificuldade de se inspecionar de maneira não destrutiva dos produtos compõem um cenário bastante desafiador. O consumo de fibras de carbono do segmento eólico, estima-se, nos próximos anos ultrapassara o setor aero espacial e, para viabilizar esse aumento dramático de demanda, toda a cadeia deve se preparar, desde a fabricação dos precursores, das fibras de carbono, dos produtos intermediários (tecidos, prepregs, pultrudados, etc...) aos transformadores (fabricantes de componentes) e responsáveis pela manutenção dos sistemas.

INFLUÊNCIA DO TITÂNIO NA DEGENERAÇÃO DA GRAFITA NODULAR EM UM FERRO FUNDIDO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE INOCULAÇÃO E NODULIZAÇÃO

E. M. R. Pessanha[1]*; L. A.Matlakhova[2]; E. A. de Carvalho[2]
[1] *Universidade Estácio de Sá, UNESA*
[2]*Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF*
**ewerton_cosmos@yahoo.com.br*

Resumo

O presente trabalho analisa a influência do titânio na degeneração da nodularidade da grafita em dois Lotes de ferro fundidonodular (FFN), após o tratamento de inoculação e nodulização, produzidos na usina PAM Saint-Gobain Canalização com oito tempos de vazamento paracada Lote, alcançando o tempo máximo de 45 min. Foram realizadas análises de composição química, de microstrutura por microscopia ótica e eletrônica EDS/MEVe depropriedades mecânicas. Os resultados mostraram que a estrutura dos Lotes de FFN hipereutético foi sensível aos teores de titânio, apresentando em média 0,035±0,003%pTi (Lote 1) e 0,020±0,003%pTi(Lote 2). O Ti foi identificado na forma de inclusões de carboneto estável (TiC), próximas à constituinte grafítica com a forma vermicular, e atuou como degenerador da forma nodular da grafita, enquanto partículas de TiC favoreceram a concentrações de microtrincas.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular,Degeneração da forma degrafita nodular, Impurezade titânio.

Abstract

The present work analyze the influence of titanium on the degeneration of graphite nodularity in two plots of nodular castiron (NCI), after the inoculation and nodulization treatment produced at the Saint-Gobain Canalização - Brazil plant with eight casting times each Lot, reaching the maximum time of 45 min.Were performed analyzes of chemical composition, of microstructure by optical and electronic microscopy EDS/SEM and of mechanical properties.The results showed that the structure of the hypereutetic NCI Lots was sensitive to titanium contents, presenting on average 0.035 ± 0.003Ti (wt%) (Lot 1) and 0.020 ± 0.003Ti (wt%) (Lot 2). The Ti was identified in the form of stable carbide inclusions (TiC) near the graphite constituent with the vermicular form and it acted as degenerator of the graphite nodular form, while TiC particles favored concentrations of microcracks.

Key words: Nodular cast iron, Degeneration of nodular graphite form, Titanium impurity.

1. Introdução

O ferro fundidonodular (FFN) é caracterizado por apresentar o carbono livre na forma de grafita esferoidal devido ao tratamento de nodulização com o Mg e de inoculação com o Fe-Si (75%Si)realizado no banho metálico,conferindo ao material característica de boa ductilidade (δ) e elevados valores de limites de resistência à tração (σ_r)[1-3].

A adição de determinados elementos de liga ao metal fundido, como Mg, devem ser bem controlados de modo a produzir a forma desejada da grafita esferoidal e contrabalancear osefeitos de elementos deletérios, tais comoAl(>0,13%p.), As(>0,09%p), Pb(>0,005%p.), Sn(>0,04%p.) e Ti(>0,04%p.) que inibem a formação de nódulos e promovem concentrações de tensão, reduzindo a sua ductilidade[4,5].

Portanto, levando em consideração a influência da composição química e das condições no processo de fabricação dos FFNsem sua estrutura e propriedades, o presente trabalho analisa as alterações na estrutura e propriedades mecânicas

influenciadas pelo Ti na degeneração da grafita nodular, após o tratamento.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados dois Lotes de FFN produzidos na usina PAM Saint-Gobain Canalização (SGC) pela técnica por imersão de sino. Para cada Lote foram vazados 8 lingotes *CP Ybloc*e 8 pastilhas solidificadas em moldes metálicos para análise química, variando o tempo de vazamento de 5 min até 45 min, após tratamento de inoculação e nodulização.

2.2. Metodologia

A composição química do metal base, do metal tratado e após os distintos tempos e temperaturas de vazamento para os Lotes 1 e 2 do FFN foram determinadas na usina SGC utilizando o espectrômetro de massa OES-5500 II e analisador elementar LECO CS200 para análise dos teores de carbono.

Os ensaios de tração foram realizados até a fratura na máquina universal de ensaios de materiais INSTRON modelo 5582, disponível no LAMAV/UENF, com velocidade de deformação de 0,3 mm/min.

Para análise metalográficaforam retiradas amostras de FFN do corpo de prova do ensaio mecânico, após a fratura para cada tempo de vazamento e em seguida preparadas através de técnicasconvencionais e atacadas quimicamente com Nital2% e 3/4 do Nital 3% + 1/4 de glicerina. As amostras foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura através da análise semi-quantitativa por EDS/MEV.Ainda foram realizadas análise de dureza Brinell (HB) utilizando o equipamento Pantec RBS.

3. Resultados e Discussões

O metal base fundido, 3990 Kg (Lote 1) e 4470 kg de metal (Lote 2), foi recebido da metalurgia na SGC e sua temperatura foi medida no estado inicial (T0), antes do início do tratamento de inoculação e nodulização e após o tratamento (Fig. 1) para cada tempo de vazamento.

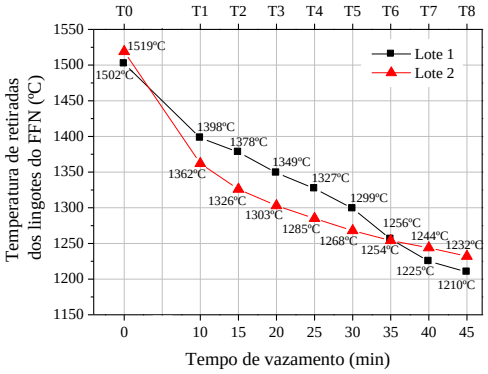


Fig. 1.Temperatura de retirada dos lingotes do FFN (Lotes 1 e 2) em função do tempo de vazamento.

Os resultados de análise de composição química (Tab. 1) mostraram que os Lotes 1 e 2 deFFN hipereutético foram sensíveis à composição química, após o tratamento, sobretudo para os teores de Ti que apresentaram mais elevados para o Lote 1.

Tab. 1**.** Composição química do metal base e tratado para os Lotes 1 e 2 doFFN.

Análise química (% em p.) do metal base					
	C (3,4-3,7)	**Si (2,2-2,8)**	**Mn (≤0,30)**	**P (≤0,08)**	**S (≤0,010)**
L1	3,83	2,27	0,21	0,10	0,018
L2	3,86	2,18	0,21	0,08	0,015

Análise química (% em p.) do metal tratado								
	C (3,4-3,7)	**CE (>4,3)**	**Si (2,2-2,8)**	**Mn (≤0,30)**	**P (≤0,08)**	**S (≤0,010)**	**Ti (≤0,05)**	**Mg (≥0,05)**
L1	3,72	4,59	2,65	0,20	0,11	0,0075	0,0036	0,067
L2	3,61	4,59	2,47	0,20	0,08	0,0088	0,0220	0,089

As micrografias, Fig. 2 e 3 (a-f), para os distintos tempos e temperaturas de vazamento revelaram a presença de nódulos de grafita que se distribuem por toda extensão da amostra.

À medida que a temperatura diminui a grafita cresce em contato com o líquido e a solubilidade do carbono diminui, pois o crescimento subsequente dos nódulos de grafita exige a difusão do carbono do líquido para a grafita. Verifica-se que para o tempo de vazamento T1/10 min, os nódulos estão distribuídos de forma homogênea na matriz, no entanto, após 5 min de vazamento (T2/15 min), ocorre o crescimento dos núcleos de grafita que se

aglomeram. Isto ocorre, sobretudo, porque com a redução da temperatura (Fig. 1) a matriz de ferro fica menos rica em carbono, favorecendo a formação de novos núcleos.

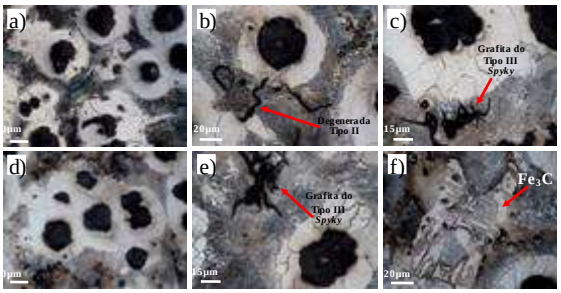


Fig. 2. Microestruturas do FFN (Lote 1), após ataque químico, em campo claro, para os tempos de vazamento T1/10 min, 200x (a), T2/15 min, 400x (b), T4/25 min, 500x (c), T5/30 min, 200x (d), T7/40 min, 500x (e) e T8/45 min, 400x (f).

A matriz apresentou uma estrutura ferrítica/perlítica, Fig. 2 e 3 (a-f). Nos tempos de vazamento de 40 e 45 min, após o tratamento, foi revelada a cementita (Fe_3C) livre, Fig. 2 (f) e Fig. 3 (e), para os dois Lotes investigados, provenientes da atuação do mecanismo metaestável.

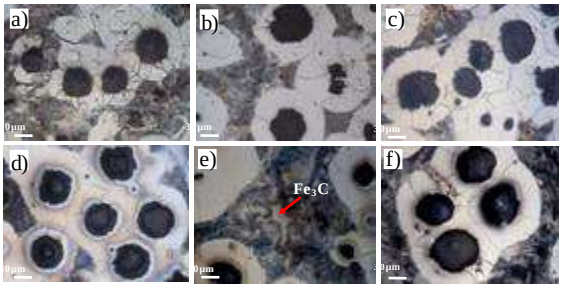


Fig.3. Microestruturas do FFN (Lote 2), após ataque químico, em campo claro em 200x, para os tempos de vazamento T1/10 min(a), T2/15 min (b), T4/25 min, T5/30 min (d), T7/40 min (e) e T8/45 min (f).

A forma da grafita apresentou mais regular no Lote 2 do Tipo V e VI, enquanto o Lote 1 apresentou a grafita na forma degenerada do Tipo II, Fig. 2 (b), e do Tipo III, grafita *spyky*[6], Fig. 2 (c, e), distribuído na matriz ferrítico/perlítica que atuaram na redução do alongamento para o Lote 1 até 14% (Fig. 4) devido a maior dureza HB na matriz metálica.

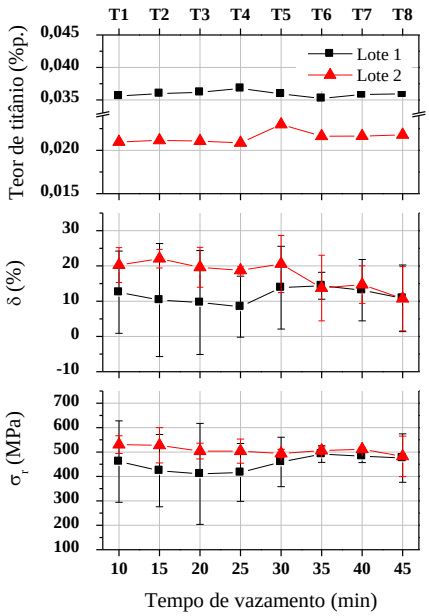


Fig.4. Variação do teor de Ti, δ e σ_r em função dos distintos tempos de vazamento.

Próximo à estrutura grafítica (Fig. 5) foi identificado à presença do Ti na forma de inclusões de carbonetos estáveis (TiC).

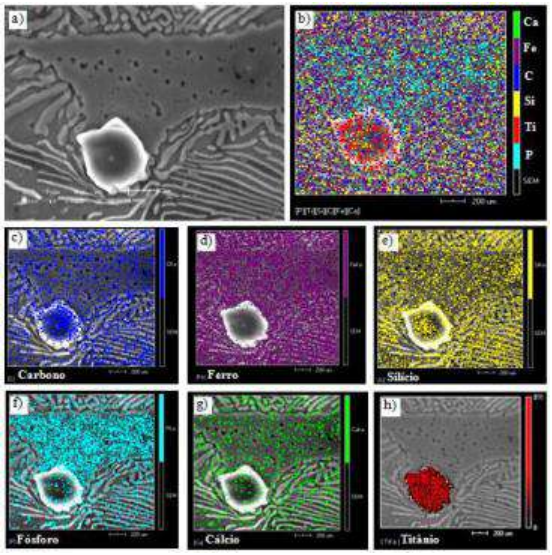


Fig. 5. Microestruturas do FFN para o tempo de vazamento T3/20min (Lote 2), 10000x (a). Microanálise semi-quantitativa por EDS/MEV em área (b-h).

Estes TiC, Tab. 2 e Fig. 7(a-d), Tab. 3, atuaram como concentradores de tensão, por serem partículas mais duras. A presença desta partícula de Ti em FFN além de favorecer o possível início de formação de trincas pode ainda endurecer

a matriz fragilizando o material em estudo[3], e atuar na degeneração da grafita.

Tab. 2.Composição química do FFN obtida a partir da Fig. 6 por EDS/MEV.

Elemento químico (% em peso)					
C	Si	P	Ca	Ti	Fe
10,26	3,24	1,85	0,68	6,08	77,88

O Lote 1 apresentou maiores teores de Tina faixa de 0,035±0,003%p., enquanto que o Lote 2 apresentou uma composição inferior, na faixa de 0,020±0,003%p.Assim, este aumento no teor de Ti para o Lote 1 contribuiu para maiores valores de dureza HB para o FFN variando, em média, de 171 ± 14 kgf/mm²à 191 ± 12 kgf/mm² (Lote 1) e de 164 ± 18 kgf/mm² à 182 ± 17 kgf/mm² (Lote 2).

A concentração máxima de Ti no TiC é de 79,95%p., assim destaca-se que o teor encontrado na Fig. 7 (a,c), Tab. 3, não alcançou esta totalidade devido a identificação de outros elementos químicos ao redor da partícula na análise pontual.

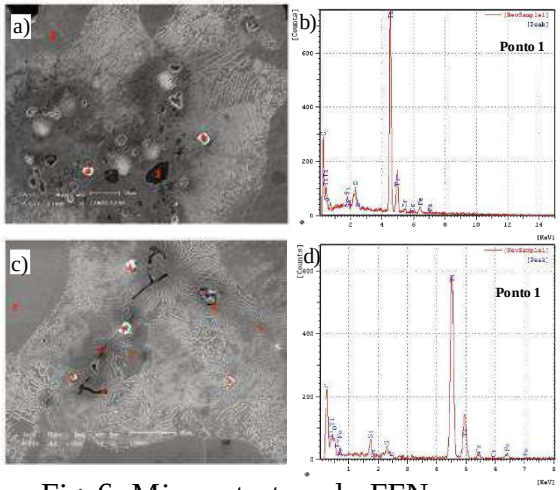


Fig. 6. Microestrutura do FFN com as indicações da análise pontual por EDS/MEV com os seus espectros para o tempo de vazamento T2/15 min (Lote 1) em 1000x (a, b) e T7/40 min (Lote 2) em 1600x (c, d).

Tab. 3.Composição química do FFN obtida a partir da Fig. 7 por EDS/MEV.

Ponto	Análise química (% em p.) do metal base						
	C	Si	Cr	O	Fe	Ti	S
T2/15 min a 1378°C							
1	18,59	1,19	2,10	12,21	4,32	59,15	2,42
2	7,51	1,03	-	15,13	8,77	65,58	1,98
T7/40 min a 1244°C							
1	18,14	1,90	2,38	15,99	4,29	55,71	1,57
2	13,21	2,27	1,54	18,03	19,26	44,24	1,45
3	9,47	2,09	2,49	-	10,36	73,19	2,41

4. Conclusões

1) O FFN hipereutético analisado, mostrou-se sensível à composição química, sobretudo para os teores de Ti, revelado sob a forma de inclusões esbranquiçadas de TiC, até 45 min de vazamento.

2) A estrutura revelou uma matriz ferrítica/perlítica com a presença de nódulos de grafita. A Fe_3C livre foi reveladaem maiores tempos de vazamento, T7/40 min e T8/45 min,da atuação do mecanismo metaestável.

3) O Ti atuou na degeneração dos nódulos de grafita do Tipo II ao IV e que influenciou na redução do δ para o Lote 1 até 14%, devido a maior dureza HB da matriz. O Lote 2 sofreu menor influência do Ti com nódulos mais regulares que conduziram maiores valores de δ até 22%.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa Saint-Gobain Canalização, FAPERJ, CAPES e, LAMAV/UENF.

Referências

[1] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais ABM, 7ª ed. ampliada e revisada. São Paulo, 2012, p. 494-581.

[2] SANTOS, A. B. de S.; BRANCO, C. H. C. **Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares.** São Paulo. Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT), 1989, 206 p.

[3] PESSANHA, E. M. R. **Influência do tempo de vazamento até 45 min e dos teores de silício, fósforo e titânio na estrutura e propriedades mecânicas do ferro fundido nodular.**Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF.Campos dos Goytacazes – RJ Brazil, 2016, 249 p.

[4] KRAUSE, W.; CHAVES FILHO, L. M.; SOUZA SANTOS, A. B.; REIMER, J. F.**Alternativas de inoculação para evitar a formação de carbonetos eutéticos em ferros fundidos nodulares.**Metalurgia ABM, vol. 37, nº. 286, set. 81, 1981, p. 507.

[5] BROWN, J. R. **Ductile iron.** Foseco Ferrous Foundryman's Handbook, 2000, pp. 70-84.

[6] ISO 945-1 **Microstucture of cast Irons. Part 1: Graphite classification by visual analysis.** November, 2008, 32 p.

Carbono 2017
7° Congresso Brasileiro de Carbono
Campos do Jordão - SP
24 - 27/Outubro/2017

PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DA GRAFITA EM FUNÇÃO DOS TEORES DE SILÍCIO NO FERRO FUNDIDO DÚCTIL APÓS 45 MIN DE TRATAMENTO DE INOCULAÇÃO

E. M. R. Pessanha[1]*; D. F. Vidal[1]; G.W.N.O. Moreira[2]
[1] *Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF*
[2] *Saint-Gobain Canalização, SGC*
**ewerton_cosmos@yahoo.com.br*

Resumo

O trabalho avalia o efeito dos teores de silício no processo de nucleação da grafita nodular em dois Lotes de ferro fundido nodular produzidos na usina Pam Saint-Gobain Canalização, após 45 min de tratamento de nodulização e inoculação. Para o estudo foram empregadas técnicas de análises de composição química, microscopia ótica e eletrônica de varredura (EDS/MEV) e microdureza Vickres. Os teores de Silício mais elevados para o Lote 1 culminou no aumento da quantidade relativa de nódulos por área de 1107 a 1510 nód./mm², em relação ao Lote 2, que reduziu de 857 para 407 nód./mm². Com o aumento dos teores de Si%p. foi observado maior participação da matriz ferrítica que tende a reduzir, à medida que aumenta o tempo de vazamento até 45 min para os dois Lotes investigados.

Palavras-chave: Ferro fundido ndular, Teores de silício, Nucleação da grafita, Tratamento de inoculação.

Abstract

The work evaluates the effect of the silicon contents in the nucleation process of nodular graphite in two lots of nodular cast iron produced at the Saint-Gobain Canalização - Brazil plant, after 45 min of treatment of nodulation and inoculation. For the study were employed techniques chemical composition, optical and scanning electron microscopy (EDS/SEM) and Vickres microhardness analysis. The higher Silicon content for Lot 1 led to an increase in the relative amount of nodules per area from 1107 to 1510 nodule/mm², compared to Lot 2, which reduced from 857 to 407 nodule/mm². With the increase of Si (wt%). It was observed a higher participation of the ferritic matrix that tends to reduce, as the casting time increases up to 45 min for the two lots investigated.

Key words: Nodular cast iron, Silicon content, Graphite nucleation, Inoculation treatment.

1. Introdução

Considerando a influência do Si no ferro fundido nodular (FFN), esta liga é considerada ternária composta por Fe-C-Si[1,2] e que contêm ainda Mn, S, P e Mg, e diversos elementos de liga. Apresentam na solidificação, geralmente, austenita e grafita que se completa com a solidificação eutética (austenita + grafita ou austenita + carbonetos)[3].

O Si, além de deslocar o eutético para menores teores de carbono, possui a tendência grafitizante, ou seja, promove a decomposição da cementita (Fe_3C) em Fe+C. Esta característica é de grande importância sob o ponto de vista estrutural e propriedades mecânicas, pois o carbono e o Si interferem basicamente por seus efeitos nas quantidades de grafita presente na microestrutura e de austenita pró-eutética formada, que modificam a matriz metálica obtida[4,5].

O metal base contém teores de Si, mas ainda é adicionado em forma de liga Fe-Si (75%p.Si) através do tratamento de inoculação[2-5]. A inoculação é uma etapa fundamental na tecnologia de fundição, pois define a microestrutura final e as propriedades resultantes. Se processada corretamente, aumenta o número de nódulos de grafita, o que favorece a formação de nódulos esféricos, distribui a segregação de elementos de liga e

impurezas, e promove a formação de ferrita, devido à redução da distância de difusão[3,6]. O presente trabalho investiga a influência do Si na nucleação da grafita nodular por meio da inoculação.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foi produzido dois Lotes de FFN na usina PAM Saint-Gobain Canalização (SGC) pela técnica por imersão de sino (Tab. 1).

Tab. 1. Composição química do Metal Base (MB) e Metal Tradado (MT) do FFN

Elementos químicos	Lote 1 (%p)		Lote 2 (%p)	
	MB	MT	MB	MT
C	3,83	3,71	3,86	3,72
CE	4,62	4,59	4,61	4,59
Si	2,27	2,55	2,18	2,53
Mn	0,21	0,20	0,21	0,21
P	0,10	0,09	0,08	0,07
S	0,018	0,007	0,015	0,006
Mg	-	0,074	-	0,077

O silício no MB apresentava cerca de 90,57 kg, na panela com 3990 kg de metal (Lote 1) e de 97,45 kg, na panela com 4470 kg de metal (Lote 2). Posteriormente ao tratamento de nodulização e inoculação foram vazados oito lingotes em distintos tempos de vazamento até 45 min, T1-10 min/1398ºC à T8-45 min/1210ºC (Lote 1) e de T1-10 min/1362ºC à T8-45 min/1232ºC (Lote 2).

2.2. Metodologia

Para análise de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura EDS/MEV, foram retiradas amostras de FFN para cada tempo de vazamento, e preparadas metalograficamente através de técnicas convencionais e atacadas quimicamente com Nital 2% e 3/4 do Nital 3% + 1/4 de glicerina. As imagens obtidas por microscopia ótica foram analisadas quantitativamente com o auxílio do *software Image Analyzer* e *FIJI Image J2* e permitiu avaliar a quantidade relativa de nódulos por área (mm²). Após o ataque, a análise quantitativa possibilitou avaliar o percentual de ferrita, perlita e grafita presentes nos Lotes 1 e 2 do FFN até 45 min de vazamento. Os ensaios de microdureza Vickers (HV) foram realizados no microdurômetro HMV-2, com carga de 50 g para a marcação nos grãos ferríticos e na microconstituinte perlítica e 25 g para a marcação nos nódulos de grafita, durante 10 segundos.

3. Resultados e Discussões

Com a adição de 15 kg de Si (Fe-Si75%), durante o tratamento de inoculação, alcançou-se 105,57 kg de Si (com 2,55%p.) para o Lote 1 e 112,75 kg (com 2,53%p.) para o Lote 2. Verifica-se que a %p. do Si, logo após a inoculação, para o Lote 1 apresentou um menor teor em relação ao total de Si que foi adicionado (2,63%p.). Isto ocorre porque uma parte do Si participou na formação de óxidos reduzindo a sua quantidade. Para o Lote 2, no entanto, esta diferença entre a quantidade em %p de Si adicionado (2,51%p.) e o identificado na análise química, após o tratamento, praticamente não teve alteração.

A Fig. 1 (a-f) apresenta as micrografias do FFN antes do ataque químico para o Lote 1, Fig. 1 (a-c), e Lote 2, Fig. 1 (d-f).

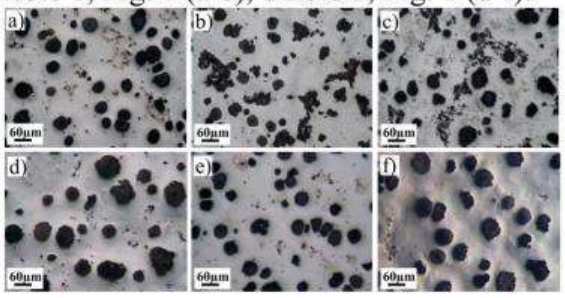


Fig. 1. Microestruturas do FFN, antes do ataque químico, em 100x, para os tempos de vazamento T1/10 min (a, d), T5/30 min (b, e) e T8/45 min (c, f) correspondente ao Lote 1 (a-c) e Lote 2 (d-f).

Observa-se que a menor quantidade do Si no Lote 1 influenciou na atuação de

centros de nucleação da grafita reduzindo a forma esférica da grafita obtendo nódulos menores que foram se aglomerando com o aumento do tempo de vazamento. O Lote 2, entretanto, apresentou nódulos mais regulares com a matriz mais livre da presença de pequenos núcleos de grafita.

Após o ataque químico a microestrutura revelou uma matriz ferrítica/perlítica, Fig. 2 (a-f) com maior atuação de grãos ferríticos (de 40 a 60%) que envolvem os nódulos de grafita (de 10 a 20%).

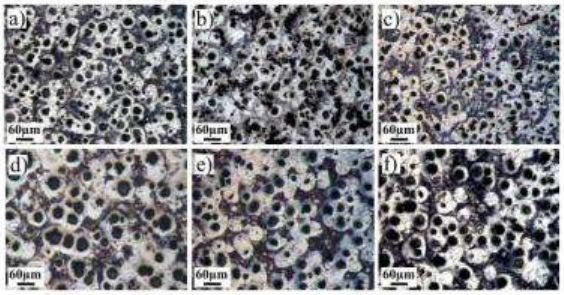


Fig. 2. Microestruturas do FFN, após ataque químico, em 100x, para os tempos de vazamento T1/10 min (a, d), T5/30 min (b, e) e T8/45 min (c, f), correspondente ao Lote 1 (a-c) e Lote 2 (d-f).

Os grãos ferríticos tendem a reduzir a sua participação com o aumento da microconstituinte perlítica (de 15 a 40%) para maiores tempos de vazamento correspondente aos Lotes 1 e 2.

O Si foi identificado na composição química do MB (Tab. 1) dos FFNs utilizados com teores de 2,27%p. para o Lote 1 e 2,18%p. para o Lote 2. Entretanto, o Si também foi adicionado na forma de FeSi (75%p. de Si) durante o tratamento de inoculação, devido ao seu efeito grafitizante, alterando o teor do carbono equivalente (CE) para 4,59%p.

Portanto, devido aos maiores teores de Si (%p.) no banho metálico para o Lote 1 nos distintos tempos de vazamento, verifica-se o aumento da quantidade relativa de nódulos de grafita por área para este lote, Fig. 3, em comparação com o Lote 2 alterando a quantidade de grafita.

Observa-se ainda que o Si para o Lote 2, correspondente ao tempo de vazamento T5/30 min (Fig. 3), apresentou um elevado teor (2,6%p.), o que resultou no maior aumento do seu CE (4,5%p.). Esta elevação no teor de Si está relacionada, possivelmente, ao instante de análise química obtida na SGC, considerando que a análise pontual na superfície da amostra alcançou uma região com inclusões de partículas com elevado teor de Si, como a apresentada na Fig. 4 (ponto 1) e assim elevou o resultado de composição química considerada para este tempo de vazamento.

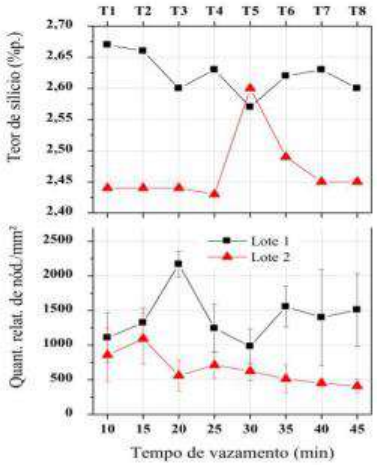


Fig. 3. Variação do teor de Si e da quantidade relativa de nódulos por área em função dos tempos de vazamento (T1/10 min à T8/45 min) para os Lotes 1 e 2.

Com o aumento do tempo de vazamento e consequente redução da temperatura ocorre, portanto, à segregação do Si em forma de SiO_2 que pode estar distribuído de forma heterogênea. A Fig. 4, ponto 1, mostra a partícula branca de SiO_2 (29,54%p. de Si) identificada através da microanálise por EDS/MEV (Tab. 2) para o tempo de vazamento T5/30 min, correspondente ao Lote 2.

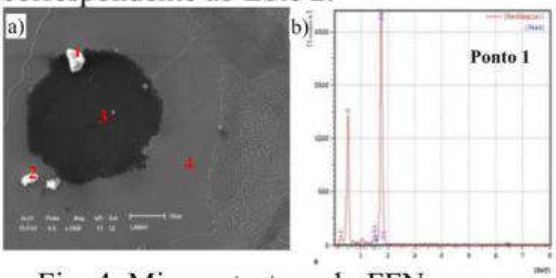


Fig. 4. Microestrutura do FFN com as indicações da análise pontual por EDS/MEV (a) com o seu espectro (b) para T5/30 min (Lote 2) em 2400x.

Tab. 2. Composição química do FFN obtida a partir da Fig. 4 por EDS/MEV.

Ponto	Elemento químico (% em peso)					
	C	Si	Al	Ca	Fe	O
1	8,15	29,54	1,28	-	-	61,02
2	23,22	9,39	-	16,25	5,72	45,42
3	96,83	3,17	-	-	-	-
4	6,55	5,25	-	-	80,47	7,73

O máximo de Si (%p.) presente no SiO_2 é de 46,75%p., assim o teor encontrado não alcançou esta totalidade devido a identificação de outros elementos químicos ao redor da partícula na análise do ponto 1, Tab. 2.

É importante considerar ainda que a segregação do Si no FFN pode vir a endurecer a matriz ferrítica e, assim, reduzir a sua ductilidade. O valor de HV nos grãos ferríticos, mostrou a tendência ao aumento do seu valor com o acréscimo do tempo de vazamento para o Lote 1, alcançando 194 ± 15 kgf/mm² no tempo de vazamento T8/45 min, enquanto que o valor de HV para o Lote 2 apresentou a tendência a reduzir alcançando o valor de 168 ± 17 Kgf/mm² para o tempo de vazamento T8/45 min. Através da HV da ferrita foi verificado que tanto o Si quanto o Mo tem a capacidade endurecem a ferrita por solução sólida[7]. Deste modo, a redução de ductilidade tem sido a propriedade que limita o emprego de elevados teores de Si em FFN.

4. Conclusões

1) Os dois lotes de FFN produzido na usina PAM Saint-Gobain Canalização, após a inoculação, apresentaram teores de Si que variaram em média de 2,62%p.Si (Lote 1) e 2,47%p.Si (Lote 2).
2) Os nódulos de grafita formados, com o tratamento de inoculação, apresentaram-se mais regulares para o Lote 2 onde foi acrescentados maiores quantidades de Si (112, 75 kg) em relação ao Lote 1 (105,57 kg).
3) Os teores de Si para os distintos tempos de vazamento apresentaram-se mais elevados para o Lote 1 (2,62%p.Si) até 45 min de vazamento, em relação ao Lote 2 (2,47%pSi), o que culminou no aumento da quantidade relativa de nódulos por área, de 1107 nód./mm² (T1/10 min) a 1510 nód./mm² (T8/45 min), em relação ao Lote 2, que reduziu de 857 nód./mm² (T1/10 min) para 407 nód./mm² (T8/45 min).
4) Com o aumento dos teores de Si (%p.) para o Lote 1 tem-se maior participação da matriz ferrítica obtendo HV de 194 ± 15 kgf/mm² (T8/45 min). Os grãos ferríticos tende a reduzir à medida que aumenta o tempo de vazamento até 45 min para os Lotes 1 e 2 com o surgimento da cementita livre e o aumento da constituinte perlítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio concedido pela Empresa Saint-Gobain Canalização e pela FAPERJ, CNPq, CAPES e LAMAV/UENF.

Referências

[1] GHOSH S. **Heat Treatment of Cast Irons.** *In:* Workshop on Heat Treatment & Surface Engineering of Iron & Steels (HTIS-94), May, NML, Jamshedpur, 1994, 10 p
[2] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais ABM, 7ª ed. ampliada e revisada. São Paulo, 2012, p. 494-581.
[3] GUESSER, W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos.** São Paulo: Editor Blucher, 2009, 335 p.
[4] SANTOS, A. B. de S.; BRANCO, C. H. C. **Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares.** São Paulo. Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT), 1989, 206 p.
[5] JENKIN, L. R.; FORREST, R. D. **Ductile Iron.** *In:* ASM International Handbook Committee. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. V. 1, 10ª ed., 2005, p. 65-111.
[6] PESSANHA, E. M. R. **Influência do tempo de vazamento até 45 min e dos teores de silício, fósforo e titânio na estrutura e propriedades mecânicas do ferro fundido nodular.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF. Campos dos Goytacazes – RJ Brazil, 2016, 249 p.
[7] MELLERAS, E. **Influência do Silício e do Molibdênio nas propriedades dos ferros fundidos nodulares ferríticos brutos de fundição.** Dissertação de mestrado. UFSC, 2001, 125p.

CARACTERIZAÇÃO DA CONSTITUINTE GRAFÍTICA EM FERROS FUNDIDOS NODULARES TRATADOS COM Mg PELA TÉCNICA DE IMERSÃO DE SINO

D.F. Vidal[1]*; E.M.R. Pessanha[1]; G.W.O. Moreira[2]
[1] *Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF*
[2] *Saint-Gobain Canalização - Brazil*
**vidaltst@hotmail.com*

Resumo

Este trabalho apresenta características estruturais da grafita nos ferros fundidos nodulares (FFN) de composição química definida, produzidos a partir do tratamento de uma panela com 4470kg de metal líquido, inoculada com 26kg de Fe-75%Si (0,58%p Si) e nodulizada com 8,80kg de Mg (0,195%p Mg) pela técnica de imersão de sino. As investigações foram realizadas por análise da composição química, microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV/EDS). Os resultados mostraram nódulos,partículas finas (núcleos) de grafitae aglomerados dos mesmos de formanão nodularna matriz. Os nódulos e núcleos foram separados por tamanho em quinze classes com mínimo de 0µm a 8,2µm e máximo de 114,8µm a 123µm. Observou-se no interior dos nódulos a presença de inclusõesde sulfetos e óxidos que se formaram no banho metálico após a adição de Si e Mg,atuandocomo centros de nucleação heterogênea da grafita.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular,Caracterização estrutural,Nodulização com Mg.

Abstract

This work shows structural characteristics of graphite in ductile iron (DI) of defined chemical composition, produced from the treatment of a pan with 4470 kg of liquid metal, inoculated with 26 kg of Fe-75%Si (0.58% wt Si), and nodulized with 8.80 Kg Mg (0.195% wt Mg) by the bell immersion technique. The investigations were carried out by analysis of chemical composition, optical microscopy (OM), and scanning electron (SEM/EDS). The results showed nodules, fine particles (nuclei) of graphite and agglomerates thereof in a non nodular form in the matrix. The nodules and nuclei were separated by size into fifteen classes with a minimum of 0 µm to 8.2 µm and a maximum of 114.8 µm to 123 µm. The presence of inclusions of sulphides and oxides that formed in the metallic liquid after the addition of Si and Mg, acting as centers of heterogeneous nucleation of the graphite, were observed inside the nodules.

Keywords: Ductile iron, Structural characterization, Nodulation with Mg

1. Introdução

Os FFN são ligas de Fe-C-Si que se caracterizam por apresentar nódulos de grafita distribuídos na matriz metálica [1,2]. A formação dos nódulos é resultado da alteração de energia superficialdos planos basal e prismático da estrutura hexagonal compacta (HC) da grafita, pela dessulfuração do banho metálico comMg[1,2,3]. A nodulização por imersão de sino consiste na adição de uma liga de Mgno interior de um invólucro que é preso à tampa de uma panela por uma haste. Quando a panela é tampada, ocorre a fusão do Mg, e a dessulfuração do metal[2,3].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Neste trabalho uma panela de metal base (MB), contendo 4470 kg de ferro líquido, produzido pela Saint-Gobain Canalização - Brazil (SGC), foi inoculada com 26 kg de Fe-75%Si (0,58 %p Si), e nodulizada com 8,8 kg de Mg (0,195 %p Mg) pela técnica de imersão de sino, a 1519ºC, (fig. 1). Posteriormente, avaliou-se a composição química do metal tratado

(MT), e foram vazados 8 lingotes em diferentes tempos e temperaturas (tab 1).

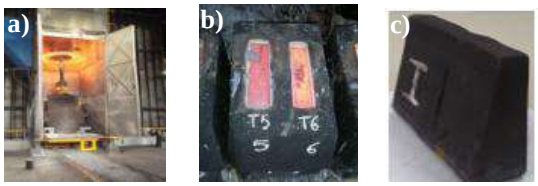


Fig. 1. a) Nodulização por imersão de sino, b) solidificação dos lingotes e c) umlingote de FFN.

2.2. Metodologia

As amostras de FFN foram seccionadas, metalograficamente preparadas e analisadas por técnicas de MO. Sobrepondo-se círculos de tamanhos conhecidos nas micrografias calibradas, determinou-se a quantidade e o tamanho dos nódulos e núcleos (fig. 2). Posteriormente estratificou-se o resultado na forma de histogramas, com 15 faixas de classificação de nódulos, e 1 faixa de classificação de aglomerado de grafita não nodular. Técnicas de MEV/EDS foram usadas para caracterizar as inclusões presentes nos nódulos.Pela análise da composição do MB e do MT determinou-sea taxa de dessulfuraçãoe o consumo de Mg na nodulização do banho metálico.

Tab.1. Composição química, tempo e temperatura de vazamento dos FFN.

Composição (%p)						
	C	Si	Mn	P	S	Mg
MB	3,86	2,18	0,21	0,08	0,015	---
MT	3,72	2,53	0,21	0,07	0,006	0,07

Liga	Tempo (min)	Temperatura (ºC)
T1	10	1362
T2	15	1326
T3	20	1303
T4	25	1285
T5	30	1268
T6	35	1254
T7	40	1244
T8	45	1232

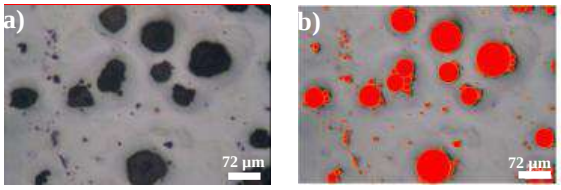


Fig. 2. Caracterização da grafita nos FFN por MO, campo claro, 100x, sem ataque.

3. Resultados e Discussões

Os resultadosmostram nódulos de váriostamanhos e finos núcleos de grafita que se aglomeramao longo do tempono estado líquido(fig. 3). A aglomeraçãofavorece o aumento do tamanho dos nódulos e a formação da grafita não nodular (GNN). O tamanho dos nódulos e núcleosvaria entre N1 (0 a 8,2µm) e N15 (114,8 a 123,0µm). A GNN foi classificada como N16 (fig. 4). A fig. 5 mostra a variação de N1 e N16 em função do tempo e da temperatura, evidenciando a influência da aglomeração no tamanho e na forma da grafita dos FFN.

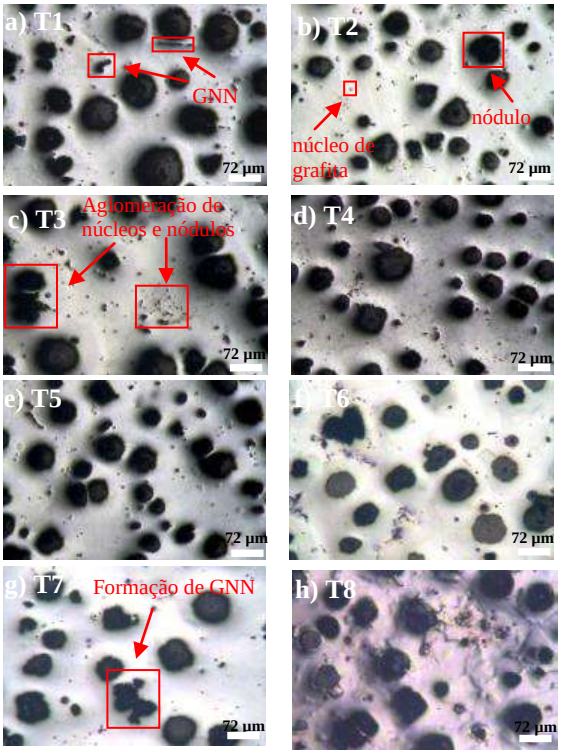
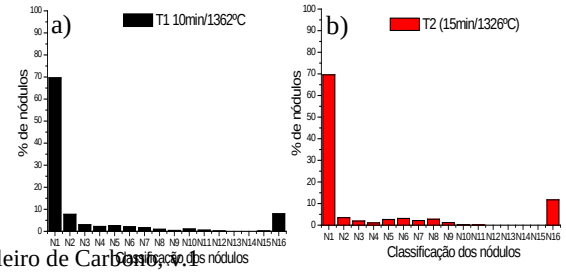
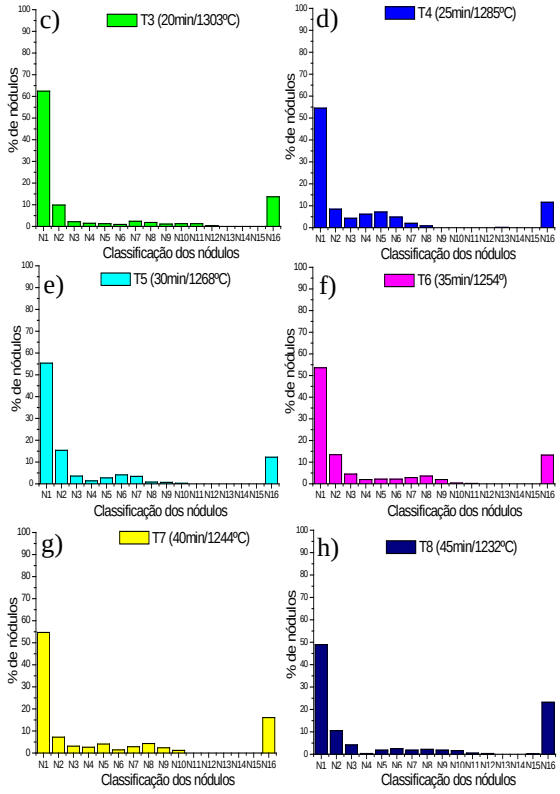


Fig. 3.Estrutura da grafita em FFN. Aumento 100x, campo claro.





N1µm	N2µm	N3 µm	N4 µm	N5µm
0 -8,2	8,2-16,4	16,4-24,6	24,6-32,8	32,8-41
N6µm	**N7µm**	**N8µm**	**N9µm**	**N10µm**
41-49,2	49,2-57,4	57,4-65,6	65,6-73,8	73,8-82
N11µm	**N12µm**	**N13µm**	**N14µm**	**N15µm**
82-90,2	90,2-98,4	98,4-106,6	106,6-114,8	114,8-123

Fig. 4. Classificação dos nódulos por tamanho, e presença da GNN (N16).

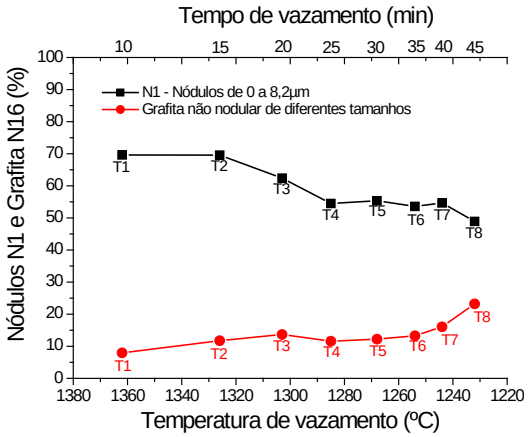


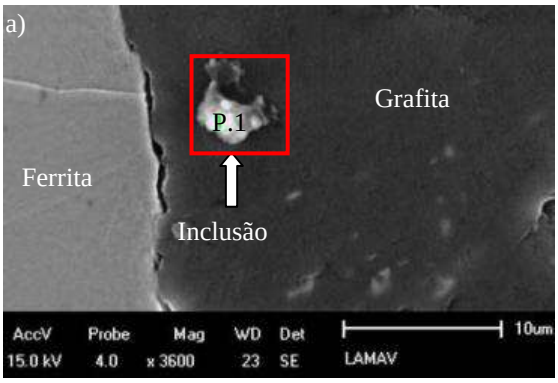
Fig. 5. Variação de N1 (nódulos e núcleos) e N16 (GNN) em função do tempo e da temperatura de vazamento.

A análise da estrutura e dos histogramas mostra a predominância dos núcleos e nódulos N1 nos FFN. Observa-se que nas ligas vazadas até 1326ºC (T2/10min) a porcentagem de N1 é próxima a 70%. Nos vazamentos realizados entre 1326ºC e 1285ºC (T4/25min), têm-se uma redução da porcentagem de N1, que atinge valores próximos a 54% para a liga T4. A partir de então, verifica-se pouca alteração na porcentagem de N1 para vazamentos realizados até 1244ºC (T7/45min), com ligeira tendência a redução no vazamento realizado a 1232ºC, quando N1 atinge valor inferior a 50%. Simultaneamente, a análise dos histogramas mostra variações nas porcentagens de N2 a N15 para todos os tempos e temperaturas de vazamento, indicando que a aglomeração dos nódulos e núcleosN1 forma novos nódulos de maior tamanho, que se enquadram nas faixas de N2 a N15.

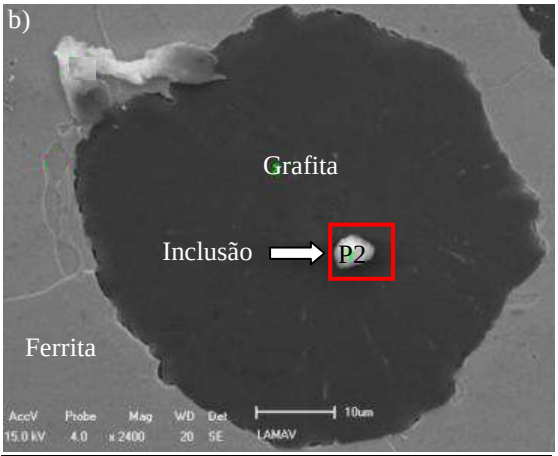
Verifica-se ainda que as ligas vazadas até 1326ºC (T2/15min) apresentam porcentagem de N16 inferior a 12%, enquanto nas ligas vazadas entre 1326ºC e 1268ºC (T5/30min) observa-se ligeira tendência ao aumento da porcentagem de N16 que apresenta valores compreendidos entre 11% e 14%. A partir de 1268ºC, verifica-se a tendência acentuada de aumento de N16, que atinge valor superior a 23% em 1232ºC (T8/45min). O aumento da porcentagem de N16, para maiores tempos e menores temperaturas de vazamento indica que a aglomeração com a manutenção da forma nodular da grafita se desenvolve com maiorfacilidade em temperaturas acima de 1268ºC (T5/30min),sem aumento considerável de N16.

A fig. 6 mostra a presença de inclusõesdecoloração clara, com composição química, dada pela análise pontual,a base de Mg, Si, Ca, Mn, O, S, Al e S, presentes no interior dos nódulos de grafita. Estas inclusões, determinadas como óxidos e sulfetos complexos, se formam no banho metálico após os tratamentos de inoculação e nodulização, e servem como centros de nucleação heterogênea da grafita. A tab. 2 mostra as perdas de Mg e a taxa de dessulfuração (TD) do banho metáliconodulizado,

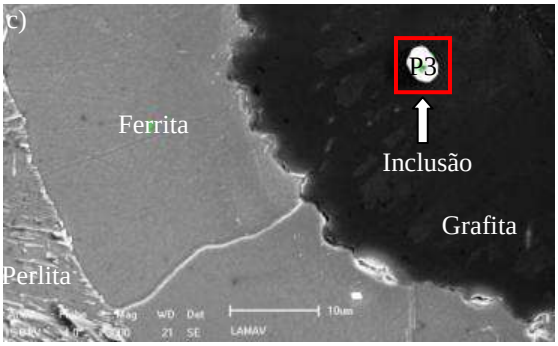
indicando ainda a presença do teor residual de 0,077%p Mg e 0,006%p S no MT, envolvidos na formação das inclusões observadas na grafita.



P.1	C	O	Mg	Si	Ca	Mn
%p	60,3	27,4	0,93	4,02	1,11	6,14
%at	71,1	24,6	0,54	2,03	0,39	1,58



P.2	C	O	Na	Al	Si	S	K
%p	52,5	34,8	5,1	0,5	1,0	2,1	3,6
%at	62,5	31,1	3,2	0,3	0,5	0,9	1,3



P.3	C	O	Mg	Si	P
%p	44,6	37,0	3,05	4,60	10,56
%at	55,7	34,7	1,84	2,45	5,11

Fig. 6. Caracterização das inclusões nos nódulos de grafita. a) T1, b) T4 e c) T6.

Tab.2. Variação das concentrações de Mg e S provocadas pela nodulização.

	MB (%p)	Adição (%p)	Perdas (%p)	TD (%)	MT (%p)
Mg	---	0,195	0,018	---	0,077
S	0,015	---	0,009	60	0,006

4. Conclusões

A dessulfuração do banho metálico, provocada pela adição de Mg,promovea formação de nódulos e núcleos de grafita que variam de tamanho entre N1 (0 a 8,2 µm) e N15 (114,8 a 123 µm). O processo de aglomeração provoca o aumento do tamanho dos nódulos e a formação de GNN (N16) nos FFN. A aglomeração sofre influência do tempo e da temperatura de vazamento. Nas temperaturas acima de 1268ºC (T5/30 min) o processo de aglomeração se desenvolve com a manutenção da forma nodular da grafita, considerando que a porcentagem de N16 varia entre aproximadamente 8% e 13%. A partir de 1268ºC, a porcentagem de N16 assume valores entre aproximadamente 16% e 23%. Os óxidos e sulfetos complexos, formados durante a nodulização, atuam como centros de nucleação heterogênea da grafita.

Agradecimentos

Os autores agradecem a SGC pela cessão do material, e pela realização das análises químicas de MB e MT. , bem como o apoio da CAPES.

Referências

[1] GUESSER W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos**. São Paulo, ed. Blucher, 2009, 335p.

[2] VIDAL D. F. **Alterações estruturais e propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares com teor de Mg variável, em função do tempo e da temperatura de vazamento.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF.Campos dos Goytacazes – RJ Brasil, 2017, 160p.

[3] SKALAND T. **A new approach to ductile iron inoculation.** Elken ASA, Research, Kristiansand, Norway, 2001,12p.

O DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO DA GRAFITA EM FERROS FUNDIDOS NODULARES TRATADOS COM DIFERENTES TEORES DE Mg EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE VAZAMENTO

D.F. Vidal[1*]; L.A. Matlakhova[1]; A.M. Ramalho[2]
[1]*Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)*
[2]*Instituto Federal Fluminense (IFF/Guarus)*
**vidaltst@hotmail.com*

1

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento do processo de aglomeração de núcleos e nódulos de grafita durante a solidificação de ferros fundidos nodulares (FFN), e seu impacto sobre a morfologia dos nódulos e sobre a quantidade de nódulos por área. A concentração de Mg, o tempo e a temperatura de vazamento das ligas são determinantes para a aglomeração e para a formação da estrutura grafítica. Na análise do lote 1 (0,077%p Mg), observou-se que com o aumento do tempo e diminuição da temperatura de vazamento, o processo de aglomeração contribui para a tendência de redução da quantidade de nódulos por área e do grau de nodularidade da grafita. O lote 2, caracterizou-se por apresentar maior concentração de Mg (0,094%p), que contribuiu para a tendência de aumento da quantidade de nódulos por área, enquanto o grau de nodularidade se mostrou estável, mesmo frente ao desenvolvimento do processo de aglomeração.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular, composição química, aglomeração.

Abstract

This work shows the development of the agglomeration process of graphite nuclei and nodules during the solidification of ductile iron (DI) and its impact on the morphology of nodules and the number of nodules per area. The concentration of Mg, the time and the pouring temperature of the alloys are determinant for agglomeration and formation of the graphite structure. In the analysis of lot 1 (0.077% wt Mg), it was observed that with the increase of the time and decrease of the pouringtemperature, the agglomeration process contributes to the tendency to reduce the number of nodules per area and the degree of nodularity of the graphite. The lot 2 was characterized by a higher concentration of Mg (0.094% wt), which contributed to the trend of increase in the number of nodules per area, while the degree of nodularity was stable, even in the development of the agglomeration process.

Keywords: Ductile iron, chemical composition, agglomeration.

1. Introdução

Os FFN são ligas de Fe-C-Si, contendo ainda Mn, P, S e Mg em teor reduzido. O Mg dessulfura o banho metálico, e forma inclusões que servemcomo centros de nucleação heterogênea da grafita nodular[1].A morfologia, a quantidade e a distribuição dos nódulos grafíticosinfluenciam as propriedades dos FFN, e são determinados por fatores como a taxa deresfriamento, composição química, tempo e temperatura de vazamento[2,3]. A análise sistemática da produção de FFN com diferentes concentrações de Mg, possibilita a avaliação do processo de aglomeração de núcleos e nódulos, e suainfluencia na formação da estrutura da grafita.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Produziu-se 2 lotes de FFN de composição química definida (tab. 1), com 4470kg cada, nodulizadas com 8,80kg (0,195%p) e 11,10kg (0,262%p) de Mg, e inoculadas com 24kg (0,53%p) e 26kg

(0,58%p) de Si, na forma de Fe-75%Si respectivamente. De cada lote, obteve-se 8 lingotes vazados em diferentes tempos e temperaturas (tab. 2).

2.2. Metodologia

As amostras foram cortadas, preparadas metalograficamente, eanalisadas com técnicas de microscopia ótica (MO). Osnódulos e núcleosde grafita foram classificados segundo anorma ISO 945/2008[4] (fig. 1). Utilizou-se 5 micrografias de cada amostra em aumento de 100x e regime de campo claro (CC) para avaliar a quantidade de nódulos por área (eq. 1) e o GN (eq. 2).

Tab. 1. Composição química dos FFN.

Elem	Lote 1 (% p)		Lote 2 (% p)	
	MB	MT	MB	MT
C	3,86	3,72	4,08	3,91
Si	2,18	2,53	2,08	2,47
Mn	0,21	0,21	0,18	0,17
P	0,08	0,07	0,10	0,09
S	0,015	0,006	0,014	0,003
Mg	-	0,077	-	0,094
C eq.	4,61	4,58	4,80	4,76

MB = metal-base, MT = Metal tratado, C eq. = carbono equivalente.

Tab.2. Identificação dos lingotes analisados.

Lote 1			Lote 2		
L	t(min)	T(ºC)	L	t (min)	T(ºC)
T1	10	1362	E1	10	1315
T2	15	1326	E2	15	1295
T3	20	1303	E3	20	1285
T4	25	1285	E4	25	1270
T5	30	1268	E5	30	1258
T6	35	1254	E6	35	1246
T7	40	1244	E7	40	1239
T8	45	1232	E8	45	1231

L= Identificação do lingote, t = tempo de vazamento, T = Temperatura de vazamento.

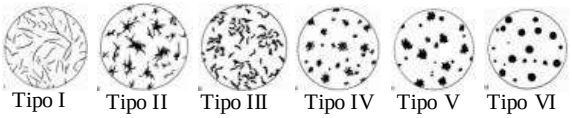


Fig. 1. Classificação da grafita quanto à forma [4].

$$\frac{n°nod}{área} = \frac{quantidadedenódulos}{áreadamicrografiacalibrada} \quad \text{(eq. 1)}$$

$$GN = \frac{áreatotaldosnódulos}{áreatotaldagrafita} X\ 100 \quad \text{(eq.)2}$$

3. Resultados e Discussões

A análise qualitativa mostrou a presença denódulos dos tipos IV, V e VI, núcleos egrafita não nodular (GNN) sobre a matriz metálica. Observou-se o desenvolvimento do processo de aglomeração de núcleos e nódulos nas ligas vazadas em diferentes tempos e temperaturas (fig. 2 e fig. 3).

A quantidade de nódulos por área, e o GN foram avaliados em função do tempo e da temperatura de vazamento (fig. 4). Para os FFN do lote 1, a quantidade de nódulos por área apresentou valores entre 254,36 ± 54,00 nod/mm² (T7-40min/12444ºC) e 535,61 ± 206,94 nod/mm² (T2-15min/1326ºC), enquanto o GN mostrou valores entre 74,92 ± 23,17 % (T7-40min/12444ºC) e 95,55 ± 3,63 % (T2-15min/1326ºC). Nota-se uma tendência de queda da quantidade de nódulos por área e do GN com o aumento do tempo e diminuição da temperatura de vazamento. No lote 2, a variação da quantidade de nódulos por área é compreendida entre 312,50 ± 141,54 nod/mm² (E2-15min/1295ºC) e 630,08 ± 289,50 nod/mm² (E6-35min/1246ºC), com o GN variando entre 80,57 ± 30,71 (E2-15min/1295ºC), e 89,38 ± 6,42 (E3-20min/1285ºC). A quantidade de nódulos por área apresenta tendência de aumento para maiores tempos e menores temperaturas de vazamento, enquanto o GN tende a ser estável para todos os vazamentos.

O processo de aglomeração conduz ao aumento do tamanho dos nódulos e formação de GNN, justificando a tendência de diminuição da quantidade de nódulos por área observada nas ligas dolote 1. Para o lote 2, a tendência de aumento da quantidade de nódulos por área, está associada a maior concentração de Mg (0,094%p), proporcionando a formação de maior quantidade de centros de nucleação heterogênea por área, quando

comparado com o lote 1 (0,077%p Mg), o que aumenta a quantidade de nódulos por área.

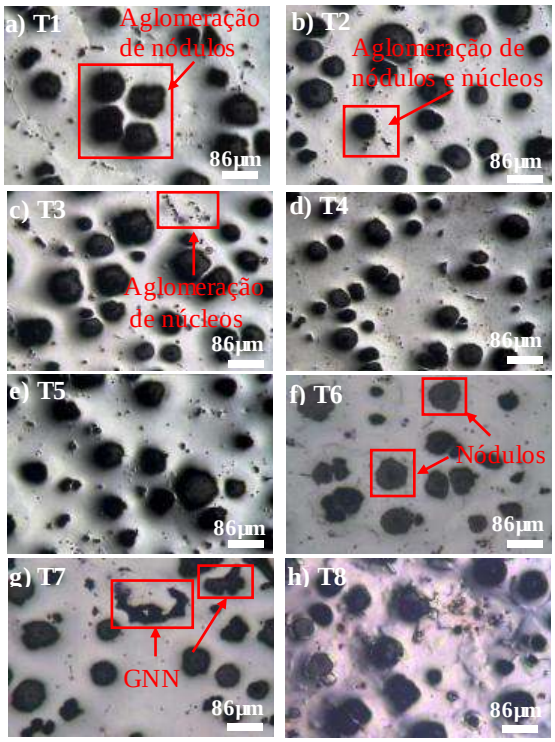


Fig. 2. Estrutura da grafita em FFN do lote 1. Aumento 100x, campo claro.

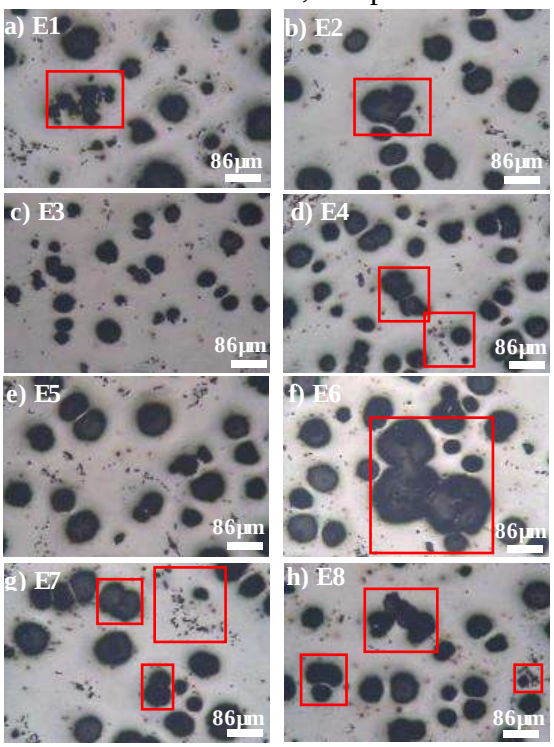


Fig. 3. Estrutura da grafita em FFN do lote 2.Aumento 100x, campo claro.

Quanto ao GN, a tendência de redução no lote 1, pode ser explicada do seguinte modo: Nos vazamentos realizados acima de 1300ºC (T1 a T3), o processo de aglomeração se desenvolve commaior facilidade, favorecido pela alta mobilidade dos nódulos e núcleos de grafita no metal líquido em temperatura elevada. Dessa forma, têm-se a manutenção da forma nodular da grafita, resultando no GN superior a 92,00%. Para vazamentos realizados a partir de 1285ºC (T4 a T8), a aglomeração se desenvolve com menor facilidade, devido à menor mobilidade dos nódulos e dos núcleos de grafita no metal líquido, em temperaturas mais baixas, e posteriormente no metal "pastoso". Como conseqüência, a forma esférica da grafita é comprometida, e o GN passa a apresentar tendência de redução, com valores próximos a 74,00%. No lote 2, o maior número de nódulos por área diminui a distância de difusão do C do líquido para a grafita, e também diminuia distância entre nódulos, favorecendo a manutenção da forma esférica da grafita, mesmo nas temperaturas abaixo de 1285ºC, estabilizando o GN.

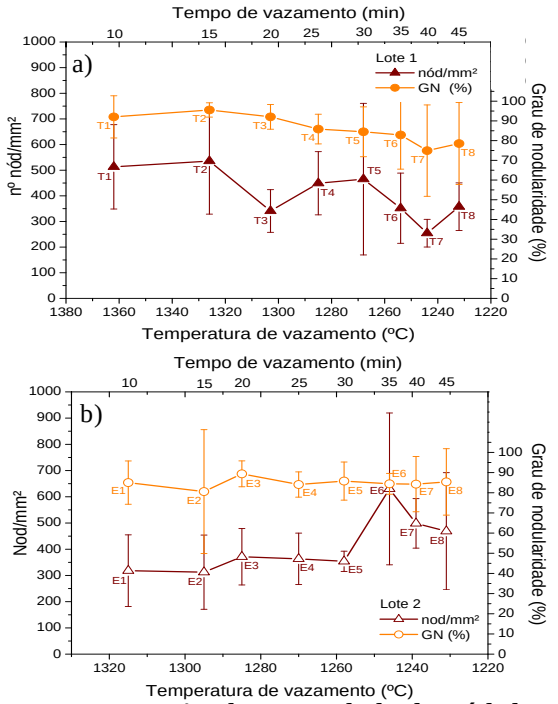
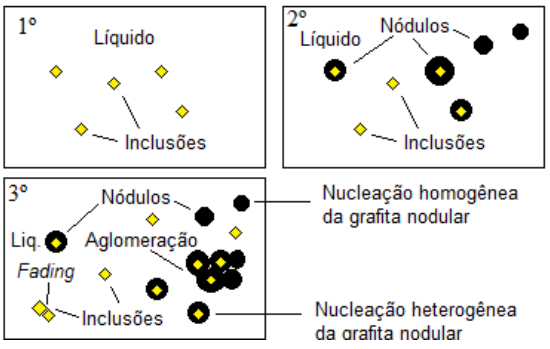


Fig. 4. Variação da quantidade de nódulos por área e do GN da grafita nos FFN dos lotes 1 (a) e 2 (b).

O processo de aglomeração da grafita (fig. 5) é explicado pela teoria fundamentada nos seguintes postulados:

- Admitindo que os sistemas tendam naturalmente a reduzir sua energia de Gibbs;
- A presença do C livre, na forma de grafita diminui a energia de Gibbs do sistema;
- A forma nodular da grafita oferece ao sistema o menor nível energético;
- A grafita nodular se nucleia de modo homogêneo e heterogêneo;
- A aglomeração das partículas e nódulos de grafita diminui a energia do sistema, assim como ocorre com o coalescimento de inclusões (efeito *fading*).
- Os nódulos formados no líquido são posteriormente envolvidos pela austenita durante a solidificação dos FFN.

A partir do pressuposto acima, no metal líquido, nucleiam e crescem os nódulos de grafita com difusão do C do líquido para a grafita. Esses nódulos possuem alta mobilidade no líquido, e se aglomeram mantendo a forma esférica em altas temperaturas. Simultaneamente, ocorre a nucleação e o crescimento de novos nódulos. Como conseqüência da aglomeração em temperaturas elevadas, a quantidade de nódulos por área diminui. Com a redução da temperatura, inicia-se a formação dos primeiros cristais de austenita que crescem e começam a envolver os nódulos presentes no líquido, diminuindo a sua mobilidade e comprometendo a manutenção da forma esférica da grafita. O resultado é a formação deGNN, com redução do GN dos FFN.



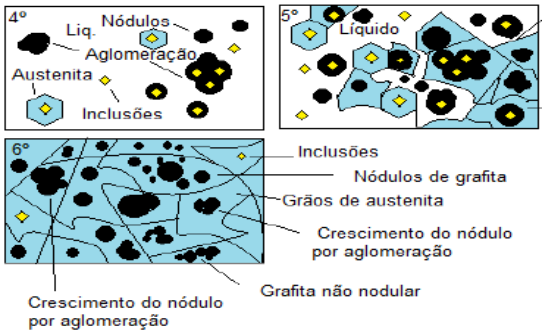


Fig. 5. Esquema da teoria de aglomeração da grafita durante a solidificação dos FFN.

4. Conclusões

Conclui-se que a combinação de fatores como a composição química (%p Mg), tempo e temperatura de vazamento, e o desenvolvimento do processo de aglomeração influencia na quantidade de nódulos por área e no GN dos FFN. As ligas apresentam nódulos dos tipos IV, V e VI, além da presença de grafita não nodular. A maior concentração de Mg nas ligas do lote 2 justifica a tendência de aumento da quantidade de nódulos por área e manutenção do GN pela maior participação das inclusões na formação dos nódulos diminuindo a distância entre eles e favorecendo a manutenção da forma esférica da grafita durante a solidificação.

Agradecimentos

A*Saint-Gobain Canalização - Brazil*por fornecer as ligas e realizar as análises químicas, bem como o apoio da CAPES.

Referências

[1]SKALAND, T. **Nucleation Mechanisms in Ductile Iron**. Elkem ASA Foundry Products, Kristiansand, Norway, 2005, 18p.

[2] GUESSER W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos**. S.Paulo: Ed. Blucher, 2009, 335p.

[3] VIDAL D. F. **Alterações estruturais e propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares com teor de Mg variável, em função do tempo e da temperatura de vazamento.**UENF.Campos dos Goytacazes – RJ Brasil, 2017,, 160p.

[4] **Microstructure of cast irons – Part 1: Graphite classification by visual analysis**. International Standart ISO 945-1, 2008, 19p.

ANÁLISE ESTRUTURAL DE VASOS DE PRESSÃO FABRICADOS EM COMPÓSITOS PARA APLICAÇÃO SUBAQUÁTICA

R.Seconelli[1]*; V.P.Muniz[1], D.M. Junqueira[1], S.Simões[1], A.C Ancelotti Jr.[1]
[1] *Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Núcleo de Tecnologia em Compósitos - NTC*
**rodrigoszanchin@gmail.com*

Resumo

Este trabalho tem como objetivo analisar a substituição dos materiais metálicos na fabricação de vasos de pressão. Utilizando uma análise preliminar por meios analíticos e posterior otimização do projeto através de elementos finitos, possibilitou-se o desenvolvimento de um vaso de pressão com menor massa e maior durabilidade para aplicações subaquáticas, um meio considerado corrosivo. Os resultados encontrados indicam bons comportamentos de fibras com ângulos próximos a 90°, para domos esféricos, devido a boa resistência geométrica no eixo longitudinal. A otimização feita a partir dos métodos analíticos possibilitou uma redução de 17% da massa da peça, com um aumento da margem de segurança do projeto.

Palavras-chave: Enrolamento filamentar, Compósitos carbono/epóxi, Análise de elementos finitos, Vasos de pressão.

Abstract

The aim of this work was to analyze the substitution of metallic materials in the manufacture of pressure vessels. Using a preliminary analysis by analytical means and subsequent optimization of the design using finite elements, it allowed the development of a pressure vessel that has lower mass with greater durability for underwater applications, an environment corrosive to the materials. The results indicate good fiber behavior with angles closer to 90 ° for spherical domes, due to the good geometric resistance in the longitudinal axis. The optimization made from the analytical methods also allowed a reduction of 17% of the part mass, with an increase in the safety margin of the project.

Keywords: Filament Widing, Carbon/epoxy composite, Finite element method, Pressure vessel.

1. Introdução

Com a aplicação de materiais compósitos, as normas comumente aplicadas a este projeto, mesmo que possuam uma série de fatores de segurança[1], deixam de ser validas pelo diferente comportamento do material.

O uso deste material é interessante principalmente pela redução de peso e pela sua alta resistência a corrosão em meios agressivos, aumentando o tempo de vida das peças. O material possui também ótima estabilidade dimensional da fibra[2]. Além disso, evita que peças com juntas soldadas sejam aplicadas no projeto, visto que as regiões termicamente afetadas são regiões passíveis de falha[3].

Para uma abordagem analítica, utilizou-se a análise de rede proposta por Tsai, Gay e Hoa, considerando os esforços sendo suportados apenas pelos reforços. Apesar da simplificação, pode ser utilizado para determinar uma espessura e configuração inicial de orientações durante o projeto. Este método deve ser utilizado junto a resultados de ensaios e outros critérios de falhas para evitar que as simplificações subdimensionem o mesmo[4].

O processo mais indicado para construção deste vaso é o de enrolamento filamentar que é aplicado normalmente em peças de revolução com simetria axial. As possibilidades de enrolamentos são limitadas pelas tensões que os cabos podem sofrer enquanto o carro se move em

conjunto com o mandril no enrolamento, e a estabilidade da peça, que está em função do atrito entre as camadas para que as posições dos cabos não sejam perdidas[5].

Durante o enrolamento é comum que exista uma sobreposição dos cabos, que gere uma alteração na espessura da peça. Esta variação não é considerada pelos softwares que geram o código de enrolamento e de análises computacionais, portanto, deve ser analisada pelo projetista[6].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para o projeto utilizou-se a fibra de carbono AS4 fornecida em cabos com 6.000 filamentos pela HEXCEL®, com uma relação de peso/comprimento de 0,427g/cm³. Escolheu-se a resina epóxi Araldite® LY 5052 junto com o Aradur® 5052 como endurecedor da HUNTSMANN®. Para o projeto do flange escolheu-se uma liga geral de titânio. A Tabela 1 e Tabela 2 apresentam as propriedades do compósito e do titânio, respectivamente:

Tab. 1. Propriedade da fibra carbono/epóxi.

Densidade	1570 [Kg/m³]
E_1	0,13 [GPa]
E_2	8700 [MPa]
G_{1-2}	5000 [MPa]
ν	0,28
σ_1	2060 [MPa]
σ_2	80 [MPa]
τ_{1-2}	157 [MPa]

Tab. 2. Propriedades da liga de titânio.

Densidade	4620 [Kg/m³]
E_1	96000 [MPa]
G_{1-2}	35000 [MPa]
ν	0,36
σ_1	930 [MPa]
Tensão última	1030 [MPa]

2.2. Metodologia

Definiu-se o vaso de pressão pelas dimensões internas assim como mostrado na Figura 1, com um volume de 11,65cm³.

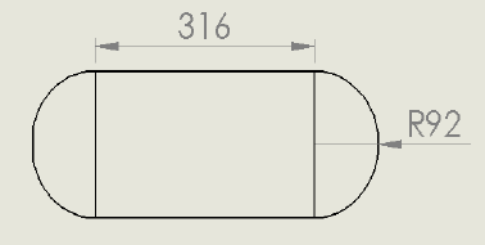


Fig. 1. Dimensões internas do vaso em milímetros.

Tendo a geometria dos domos e do corpo do vaso, analisou-se quais seriam as pressões que o projeto poderia ser aplicado, considerando uma profundidade máxima de 3.000 metros, obtendo uma pressão de 300 Bar. Visto as possíveis variações construtivas, optou-se por usar um fator de carga de 1,5 para segurança do projeto.

Elaborou-se uma planilha de carregamentos com a hipótese de que a versão final do vaso se encaixaria no padrão de paredes finas, para obter orientações e números de camadas iniciais.

Criou-se a geometria utilizando o SOLIDWORKS® e exportou a mesma para o ANSYS®. Fez-se um estudo de convergência de malhas utilizando apenas elementos SHELL181, resultando em uma malha de 2160 elementos QUAD e TRI por camada e um critério qualidade ortogonal mínimo de 0.8, considerado excelente, figura 2.

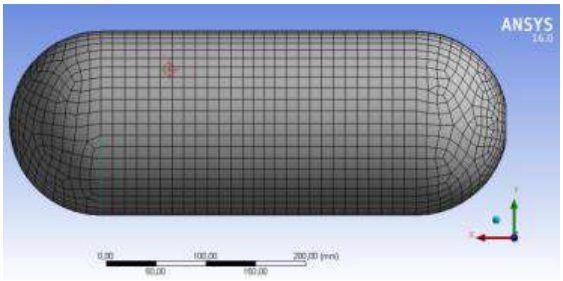


Fig. 2. Malha utilizada por camada.

As condições de contorno foram criadas sem um ponto fixo de suporte, utilizando molas rígidas para estabilização do corpo. A pressão de 450 Bar foi aplicada em todo o corpo externo, e a pressão atmosférica dentro do vaso.

Projetou-se a flange para minimizar efeitos de cisalhamento, e posteriormente conectadas por meio de Bonded ao vaso.

Definiu-se adição de camadas de dentro para fora, e o os ângulos baseados em rosetas paralelas ao corpo, mostrado na Figura 3. Considerou-se 0,18mm a espessura da camada.

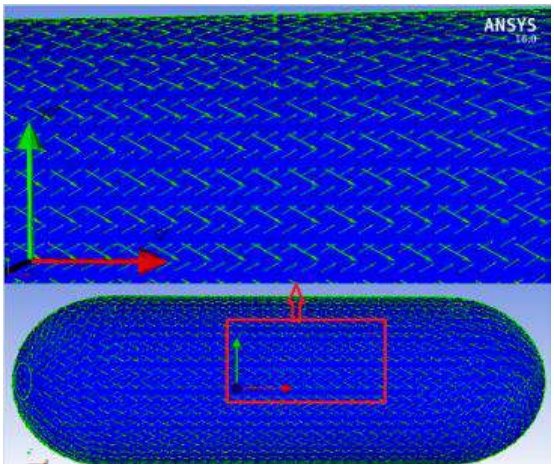


Fig. 3. Orientações de uma camada a 30° em relação à roseta indicada pelas setas.

Iniciaram-se as análises com os resultados da planilha com opções de camadas: $[70°/-70°]_{25s}$; $[30°/-30°]_{25s}$ e posteriormente foram feitas otimizações entre os melhores resultados para reduzir o número de camadas. Analisou-se também camadas $[0°/90°]_{25s}$ e$[45°/-45°]_{25s}$para aumentar os resultados da otimização.

Com as camadas definidas foram criados os SOLID186 para a análise completa. Os critérios utilizados no pós-processamento foram de deformação, Tsai-Wu e Haishin, por serem mais completos com tensões de compressão e situações de delaminação.

Ao final, os melhores resultados foram simulados para 300 Bar como validação da condição real.

3. Resultados e Discussões

Os primeiros resultados encontrados para as configurações com apenas um padrão de ângulo nas camadas, resultaram em falha segundo os dois critérios analisados, mostrados na Tabela 3.

Tab. 3. Resultado inicial das configurações, com 450Bar.

Layer	Tsai-wu	Haishin
$[30/-30]_{25S}$	2,18	2,66
$[45/-45]_{25S}$	1,36	1,3
$[70/-70]_{25S}$	2,03	2,27

Porém, foi possível notar que as camadas mais próximas do 45° apresentaram os melhores resultados. As configurações que possuíam ângulos próximo aos 90°, apresentam baixa deformação radial no cilindro, melhorando os valores dos critérios analisados, ficando prejudicados apenas nos domos, figura 4.

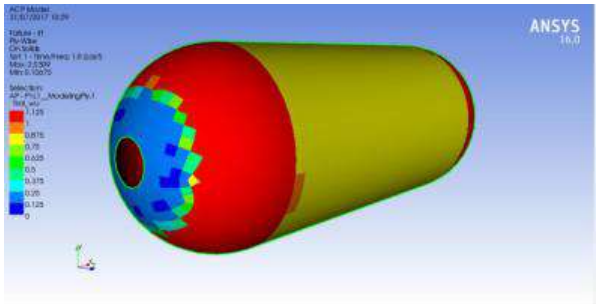


Fig. 4. Falha no domo análise 70°, Tsai-wu, com 450Bar.

A região central que não foi afetada, estava sob o contato bonded, o que subdimensiona a região, usando como critério apenas o contorno dela.

Em contrapartida, as camadas próximas ao 0°, mostraram o avesso, onde tiveram bons resultados nos domos, e altas taxas de deformação no cilindro, figura 5.

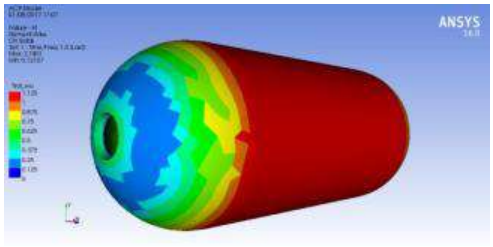


Fig. 5. Falha no cilindro com camadas 30°, Tsai-wu com 450Bar.

As configurações mistas feitas entre os resultados encontrados reduziram o índice de falha, apresentados na Tabela 4, com a maioria das camadas com ângulos próximo a 90°. Isto ocorre pois, reforçam o corpo do cilindro que apresenta uma resistência geométrica menor que os domos, sendo necessário menos reforços no sentido longitudinal, possibilitando a redução do número de camadas, sem falhar. A figura 6 mostra os valores de Tsai-wu no corpo.

Tab. 4. Resultados com 450 Bar.

Layer	Tsai-wu	Haishin
$[\pm 30_3/\pm 45_3/\pm 70_5]_S$	0,88	0,95

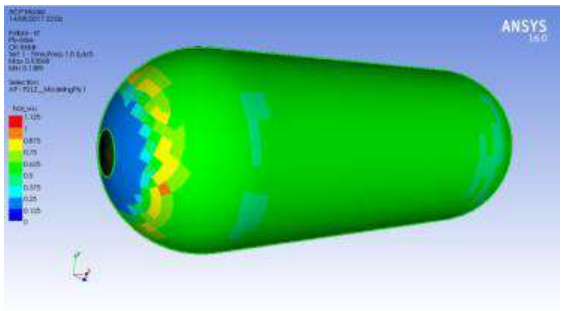


Fig. 6 – Resultado com 450Bar, Tsai-wu.

4. Conclusões

A planilha de carregamentos por apresentar uma série de simplificações deve ser utilizada apenas como um instrumento qualitativo, para reduzir o número de possibilidades no início do projeto, sendo necessário uma ferramenta de análise mais completa como em elementos finitos para obter resultados mais otimizados.

Com as mudanças feitas nas configurações conseguiu-se uma redução de 10 camadas no projeto, reduzindo aproximadamente 0,75Kg, o que representa uma redução de 17% do peso inicial. Além de reduzir peso, os materiais compósitos evitam o uso de materiais de sacrifício devido a boa resistência a corrosão, sendo muito indicado para aplicações subaquáticas, principalmente em águas salgadas.

É necessário a construção de uma peça para a validação do fator de carga adotado, visto que o mesmo foi adotado com base em defeitos construtivos.

Agradecimentos

À FINEP (Projeto 0.1.13.0169.00)pelo apoio financeiro.

Referências

[1] NORTON, R., Projeto de máquinas, Bookman, Porto Alegre, 2004. COLLINS, J. A., Projeto Mecânico de Elementos de Máquinas – Uma Perspectiva de Prevenção de Falha, LTC, Rio de Janeiro, 2006.

[2] NETO, L, F- Compósitos estruturais: ciência e tecnologia / NETP, F. L, PARDINI, L. C. – 2. Ed. Revista e ampl. – São Paulo: Blucher, 2016.

[3] MATTHEWS, C . Engineers' Guide to Pressure Equipment : The Pocket Reference. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2001. 400 p.

[4] TANIGUCHI, H. Contribuição ao Projeto Estrutural de Cilindros em Compósitos para armazenamento de Oxigênio sob Alta Pressão . 2008. 177 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2008.

[5] CHEOL-UNG, K; JI-HO , K; CHANG-SUN, H. Optimal design of filament wound structures under internal pressure based on the semi-geodesic path algorithm . 2004. 10 f. Article - Division of Aerospace Engineering, Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST, South Korea, 2004.

[6]ROUSSEAU J, PERREUX D, VERDIERE N. The influence of windingpatterns on the damage behaviour of filament-wound pipes. 1998. 11f. Article – France. Compos SciTechnol 1999;59:1439–49.

EFEITO DO DROP-OFF EM ESTRUTURAS FABRICADAS EM FIBRA DE CARBONO E RESINA TERMOPLÁSTICA

E.R.ZMoura[1]; D.M. Junqueira[1]*, A.C. Ancelotti Junior[1], S. S. Cunha Junior[1]
[1]*Universidade Federal de Itajubá;*
**thejunqueira@gmail.com*

Resumo

Um dos problemas encontrados na indústria aeronáutica, quando se trata de estruturas fabricadas em materiais compósitos, é a diminuição de espessura e formação de bolsões de resina em decorrência do *Drop-Off* de camadas no laminado. O objetivo deste trabalho será estudar e comparar, pelo método dos elementos finitos (MEF), os efeitos do *Drop-Off* em um laminado de Carbono/Resina Termoplástica *ELIUM® 150*com um laminado de Carbono/Resina Epóxi. Para alimentar o software de elementos finitos, efetuou-se a confecção dos corpos de prova para obtenção das propriedades mecânicas do laminado de Fibra de Carbono/Resina Termoplástica *ELIUM® 150*. Apartir do levantamento das propriedades, é realizada a simulação numérica dos dois tipos de *Drop-Off* e conseqüente comparação dos resultados.

Palavras-chave:*Drop-Off*, *Plain-Weave*ResinaTermoplástica, MEF

Abstract

One of the problems encountered in the aeronautical industry, when the focus are structures made of composite materials, is the reduction of thickness and formation of resin pockets due to the drop-off of layers in the laminate. The objective of this paper is to study and compare, by the Finite Element Method (FEM), the effects of the Drop-Off on a Carbon/*ELIUM® 150*ThermoplasticResin laminate with a Carbon/Epoxy Resin laminate. In order to feed the finite element software, the specimens were prepared to obtain the mechanical properties of the *ELIUM® 150*Carbon Fiber/Thermoplastic Resin laminate. From the survey of the properties, the numerical simulation of the two types of Drop-Off and consequent comparison of the results are performed.

1. Introdução

Indubitavelmente, houve um grande progresso na concepção e desenvolvimento de estruturas em compósitos laminados na última década. Cada vez mais, busca-se a minimização de peso, reduzindo progressivamente a espessura de acordo com a distribuição local de cargas e otimizando os laminados através daorientação de camadas. Dessa forma, torna-se oportuno o estudo em *Drop-Off*, uma vez que essa diminuição de espessura em estruturas podem trazer efeitos diversos como, por exemplo, concentradores de tensão fora do plano causados pelas bolsas de resina que se formam a cada região de queda do laminado[1].Essa concentração de estresse desencadeia uma falha prematura iniciada por trincas e deslaminação da matriz[2], o que certamente não é desejável em componentes estruturais e, quando presentes, devem ser inspecionadas e reparadas em manutenções dentro do contexto de *Damage Tolerance*[3].

Assim sendo, a comparação entre diferentes materiais tem, decisivamente, relevância neste ponto, visto que com melhores propriedades mecânicas, a falha de um componente pode ser postergada, bem como a disposição de cargas terem menos efeitos no laminado.

Estudos mais recentes[4],mostram a influência do tipo de tecido têxtil usado como reforço no modo de fratura do compósito. Nesta fase, o estudo entre

diferentes tipos de reforço e matriz devem ser empregados para se obter propriedades satisfatórias para cada aplicação. Neste presente artigo, será feita uma comparação entre matriz termorrígida e termoplástica combinadas com fibra de carbono *plain-weave*; visto que a primeira é consagrada na indústria aeronáutica e a segunda vem sendo foco de muitas pesquisas, devido a vantagens como maior facilidade na execução de reparos, elevada resistência à fadiga, menor custo de processamento e, principalmente, maior possibilidade de reciclagem de rejeitos, minimizando o impacto ambiental, comodescrito pela literatura[4].

Para a discussão de resultados, a análise pelo método dos elementos finitos (MEF)será empregada para investigar o comportamento da estrutura de interesse.Por se tratar de uma estrutura ortotrópica, o software será alimentado com propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de tração, compressão, cisalhamento no plano e cisalhamento interlaminar (ILSS) para o laminado em Carbono/*ELIUM® 150*confeccionado via VARTM. Posteriormente,uma comparação de estruturas com Carbono/*ELIUM® 150*eCarbono/Epóxi 5051cujas propriedadesjá formasestudadas[5,6], será realizada por MEF.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

2.1.1. Tecido de Carbono PlainWeave

O tecido de fibra de carbono utilizado foi o SGL Sigratex® KDL8051, que apresenta alta tenacidade e é compatível com vários tipos de resina. Cada trama e urdidura écomposta de 6000 fios com diâmetro de 7µm, resistência à tração de 4900 Mpa e módulo de elasticidade de 240 GPa.

2.1.2. Resina *ELIUM® 150*

A *ELIUM® 150* é uma resina acrílica termoplástica de baixa viscosidade, que pode ser utilizada para fabricar compósitos estruturais reforçados com vidro, carbono ou outras fibras contínuas. Para a fabricação dos corpos de prova e posterior obtenção das propriedades mecânicas do laminado, utilizou-se 1% de catalizador com um ciclo de cura de 4 horas a 80°C na estufa.

2.1.3 Drop-Off

A configuração do *Drop-Off* utilizada é considerada forte, visto que possui na parte menos espessa 50% de fibras orientadas a 0º. O restante é dividido entre 45º e 90º, com 33% e 17%, respectivamente. A figura 1 apresenta a disposição feral das camadas sendo que as células em preto apresentam o decaimento das camadas conseqüentemente gerando os bolsões de resina.

			Posição do Drop-off												
Camadas	Espessa		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Fina	
24	90	90	90													
23	45	45	45	90												
22	0	0	0	45	90											
21	-45	-45	-45	0	45	90										
20	90	90	90	**-45**	0	45	90									
19	45	45	45	90	90	0	45	90								
18	0	0	0	45	45	**90**	0	45	90							
17	-45	-45	-45	0	0	45	45	0	45	90						
16	90	90	90	-45	-45	0	0	**45**	0	45	90					
15	45	45	45	90	90	-45	-45	0	0	0	45	90				
14	45	45	45	45	45	90	90	-45	-45	0	0	45	90			
13	0	0	0	45	45	45	45	90	90	**-45**	0	0	45	90		
12	0	0	0	0	0	45	45	45	45	90	90	0	0	45	90	90
11	45	45	45	0	0	0	0	45	45	45	45	**90**	0	0	45	45
10	45	45	45	45	45	0	0	0	0	45	45	45	45	0	0	0
9	90	90	90	45	45	45	45	0	0	0	0	45	45	**45**	0	0
8	-45	-45	-45	90	90	45	45	45	45	0	0	0	0	45	45	45
7	0	0	0	-45	-45	90	90	45	45	45	45	0	0	0	0	0
6	45	45	45	0	0	-45	-45	90	90	45	45	45	45	0	0	0
5	90	90	90	45	45	0	0	-45	**-45**	90	**90**	45	**45**	45	45	45
4	-45	-45	**-45**	90	**90**	45	**45**	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90

Fig. 1. Disposição das camadas

2.2. Metodologia

2.2.1. Processamento

O processo de confecção dos corpos de prova para a caracterização do material foi feito via Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo (VARTM).

2.2.2. Método dos Elementos Finitos

A análise pelo Método dos Elementos Finitos (MEF) foi realizada por meio do software *Altair Hyperworks*® sendo de suma importância para promover a comparação dos efeitos do *Drop-Off* nos laminados em questão. A partir da análise numérica,pôde-se determinar a camada erespectiva orientação que sofreram maior influência do carregamento aplicado.

2.2.3 Propriedades de Carbono/Epóxi

O software foi alimentado com os dados de Carbono/Epóxi que, previamente estudados[5], estão dispostos na Tabela 1.

Tab. 1.Propriedades de Carbono/Epóxi

Tensões [Mpa]		**Módulos [GPa]**	
X_{1T}, X_{2T}	589.69	E_1, E_2	49.08
X_{1C}, X_{2C}	284.86	G_{12}	5.00
S_{12}	70.00	**Coeficiente de Poisson**	
S_{ILSS}	49.09	ν_{12}	0.09

3. Resultados e Discussões

A caracterização mecânicado laminado foi obtida a partir dos ensaios de tração, compressão, cisalhamento no plano e cisalhamento interlaminardos corpos de prova apresentados na Figura 2.

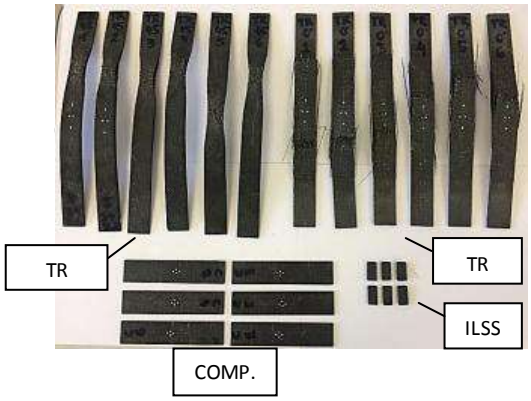


Fig. 2. Corpos de Prova após ensaios.

As propriedades obtidas para Carbono/*ELIUM*® *150*estão apresentadas na Tabela 2.

Tab. 2. Propriedades mecânicas

	Média	**Desvio**	**Norma**
E_1	56.07 GPa	2.95	ASTM D3039
X_{1T}	817.64 MPa	24.36	
X_{2T}	817.64 MPa	24.36	
E_2	56.07 GPa	2.95	
ν_{12}	0.11	0.01	
X_{1C}	186.41 MPa	10.91	ASTM D3410
X_{2C}	186.41 MPa	10.91	
S_{12}	69.31 MPa	2.63	ASTM D3518
G_{12}	6.22 GPa	0.53	
S_{ILSS}	27.97 MPa	1.48	ASTM D2344

A partir da comparação, aplicando o critério de falha de Tsai-Wu, observou-se que o laminado de Carbono/*ELIUM*® *150*apresentou maior resistência à tração. A carga aplicada até a falha do laminado com *ELIUM*® *150* foi de 10897N, enquanto que para o de Epóxi foi de 8390N. O deslocamento global dos dois laminados está ilustrado pela figura 3.

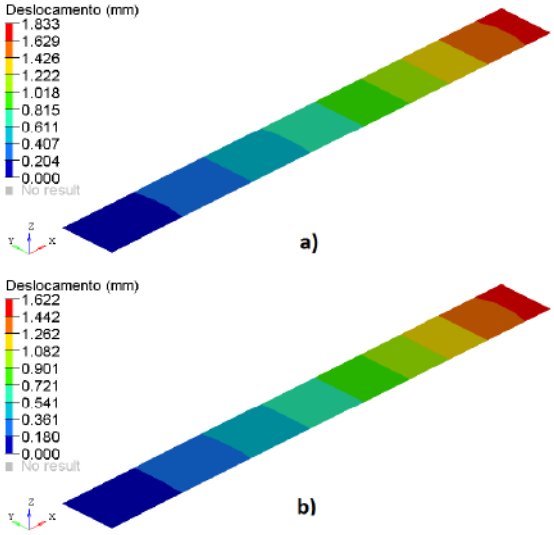


Fig. 3. Comparação entre o deslocamento global entre: a) Carbono/ *ELIUM*® e b) Carbono/Epóxi5051

Os valores máximos de deslocamento foram 1.83mm para o laminado com a resina *ELIUM*® e 1.62mm para Epóxi.

A camada mais afetada foi a número 15, com orientação de 45°, para os dois tipos de resina. Os valores de tensão máxima globalforam 665MPa para o compósito

termoplástico, e 515MPa para o termorrígido. A disposição das tensõesforam bem semelhantese estão apresentadas na Figura 4.

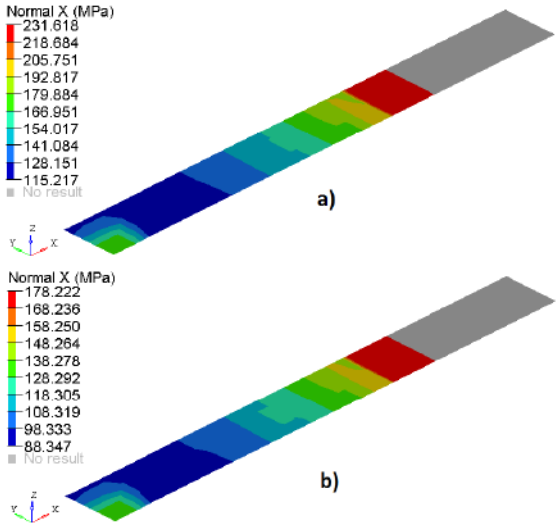


Fig. 4. Comparação entre a máxima tensão em X entre Carbono/ *ELIUM*® e Carbono/Epóxi

Assim, para melhor efeito de comparação, a Tabela 3 apresenta as tensões em x, y e cisalhamento no plano.

Tab. 3. Comparação entre tensões

	Compósito Termoplástico	**Compósito Termorrígido**
Normal X [Mpa]	231.6	178.2
Normal Y [Mpa]	231.6	178.2
Cisalhamento XY [Mpa]	37.5	26.7

Analisando os valores da tabela 3 ocompósito termoplástico, superou o laminado Carbono/Epóxi em cisalhamento no plano, apresentando ótima resistência no corpo de prova com *Drop-Off* proposto.

4. Conclusões

Através da comparação dos resultados da simulação numérica, pode-se constatar que o laminado com resina *ELIUM® 150*apresentou melhor desempenho em relação ao de resina Epóxi, quando submetida a carregamentos de tração. Além disso, pode-se afirmar que o compósito termoplástico se mostra um excelente substituto para componentes aeronáuticos com *Drop-Off*. A substituição de laminados com epóxi por termoplástico estudada neste trabalho implica em um ganho do ponto de vista aeronáutico, visto que, por exemplo, facilita a manutenção por conta da sua capacidade de termoformar novamente, além de outras vantagens em relação aos termorrígidos.

Agradecimentos

Agradecemos à FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo suporte financeiro ligado ao projeto n. 0.1.13.0169.00, ao PET Engenharia Mecânica e a Altair pela licença do software de elementos finitos.

Referências

[1] XING YM, YUN H, DAI FL. **An experimental study of failure mechanisms in Laminates with dropped plies.** Compos Sci Technol1999;59:1527–31

[2] **FISH, J. C. AND VIZZINI, A. J., "Delamination of Ply-Drop Configurations,"Composite Materials: Testing and Design,** 11th Symposium, ASTMSTP1206, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 323-332

[3] WILKINS DJ. **A preliminary damage tolerance methodology for composite structures**. In: Noor AK, Shuart MJ, Starnes Jr. JH, Williams, JG, editors. **Failure analysis and mechanisms of failure of fibrous composite structures**.NASA CP 2278, 1983. p. 67–93.

[4] REZENDE M. C. and BOTELHO E. **Uso de Compositos estruturais na indústria aeroespacial** [Book Section] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - 2000. - Vol. 10.

[5] FERREIRA, D. **Projeto e desenvolvimento de peça em compósito obtida em moldagem por transferência de resina para aplicação em telescópios.** 144f.Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

[6] CURRY JM, JOHNSON ER, STARNES JR. JH. **Effect of dropped plies on the strength of graphite–epoxy laminates**. AIAA J 1992;30:449–56.

SÍNTESE DE FILMES DE QUITOSANA DOPADOS COM GRAFENO PARA ELETROANÁLISE

Nakagawa, M.N.[1*], Hilário, R.B[2]., Gonçalves, E.M.[2]
1 Instituto Tecnologico da Aeronautica
2Instituto da Aeronáutica e Espaço;
*milena.biotec@yahoo.com.br

1

Resumo

O desenvolvimento de materiais de baixo custo e múltiplos potenciais de aplicações atende a demanda industrial que busca por novos produtos com alta tecnologia e competitivos. Filmes de Quitosana dopados com Óxido de Grafeno despontam na pesquisa de materiais para eletroanálise, devido a facilidade no processo de industrialização de seus dispositivos eletrônicos e que podem obter medidas com excelentes níveis de detecção e boa resistência mecânica. No presente trabalho, o filme CS_GO foi caracterizado quanto a sua estrutura química e possíveis influencias sobre suas propriedades elétrica e mecânica.

Abstract
The developments of new materials of low cost and large industrial applications are requests for high technological and competitive products. Chitosan doped graphene oxide films rises in the electro analysis as a good limit of detection and mechanical resistance device. In this work the films obtained were named CS_GO and followed chemicals characterizations under the electrical and mechanical properties.

KeyWords:chitosan, graphene oxide, device sensor.

1. Introdução

A quitosana é um polissacarídeo de unidades de N-acetilglucosamina e que apresenta como principais grupos ativos hidroxilas (OH), aminas (NH_2) e éteres (COC). Apesar de se apresentar favorável a diversas aplicações, a quitosana possui uma limitação devido a sua baixa condutividade [1]. Assim, visando a uma aplicação eletroanalítica, torna-se relevante sintetizar um compósito de quitosana dopado com material capaz de melhorar parâmetros eletroquímicos bem como aumentar sua resistência mecânica [2]. O óxido de grafeno é um material com propriedades adequadas para confecção de dispositivos sensores devido ao seu baixo custo e boa condutividade de elétrons que permeiam pela matriz de quitosana até chegar à superfície do transdutor. No campo das aplicações, os biosensores de grafeno apresentam melhores resultados se comparados a outros sensores de materiais carbonosos como nanotubos de carbono (CNT), pois além de possuir ampla superfície de contato em duas camadas (superfície superior e inferior da estrutura hexagonal) há ainda interações químicas nas regiões de bordas, permitindo ampla mobilidade eletrônica [3]. A formação de compósito Quitosana/Óxido de Grafeno(GO) minimiza os efeitos das interações de Van der Waals entre as camadas do GO minimizando as regiões de aglomerações e domínios oxigenados, que por sua vez são relacionados a baixas interações moleculares com analitos de interesse e menor condutividade [4]. Sensores feitos de quitosana com grafeno limitam-se a síntese de sensores impedimétricos ou voltamétricos, devido ao comportamento isolante característico da quitosana.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram: $KMnO_4$, H_2O_2, H_2SO_4, H_3PO_4, Grafite em pó, Quitosana em pó Mw-700kDa e grau de desacetilação, GD: 80%, CH_3COOH de grau analítico. Os equipamentos utilizados foram: chapa de agitação e aquecimento, um sonificador de ponteira Hielsher modelo UP400St e centrifuga.

2.2 Metodologia

O óxido de grafite foi sintetizado pelo método de Hummers. A exfoliação deste óxido de grafite foi realizada em ponteira de ultrassom por 2h, ciclo de 50% e amplitude de 85%, obtendo-se como produto final, suspensão aquosa de óxido de grafeno (GO). Os filmes CS_GO foram sintetizados por adaptação do proposto por Justin et al, 2014. Diferentes volumes de GO (3mg/ml) foram medidos perfazendo um total de 3 ensaios distintos: 8,35ml de GO (GO1); 16,67ml de GO (GO2); e 33ml de GO (GO3) foram adicionados a 100ml de solução acética de Quitosana (25mg/ml). Foram aquecidos a 90ºC, com agitação durante 9h. O produto final foi deixado secar em placas de vidro em estufa com aquecimento de 35ºC, por 24h. Os filmes obtidos foram denominados de CS_GO. A análise de espectroscopia por FT-IR foi realizada em equipamento Perkin Elmer Spectrometer Frontier, usando o módulo de UATR. A difração de raio X foi feita em X-Pert Pro MPD da Panalytical. Os cálculos de condutividade foram elaborado através de dados obtidos por Espectroscopia de Impedância feita em Potenciostato AutoLab modelo PGSTAT 302. As micrografias da superfície dos filmes de CS_GO foram elaboradas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. Resultados e Discussões

Análises de DRX de diferentes filmes com concentrações variadas de GO foram analisadas e podem ser descritas em Fig 1. Os difratogramas da quitosana apresentam fortes picos em 2θ= 8,9º e 11,8º relacionados ao seu alto grau de cristalinidade e banda larga em 21,3º referentes a sua estrutura amorfa [5], enquanto os picos do óxido de grafeno (GO) estão atribuídos em 2θ = 11,5º. A quitosana, com superfície rica em grupamentos amina e cargas positivas possui forte interação eletrostática com a superfície do GO, sendo este carregado negativamente quando disperso em solução aquosa.

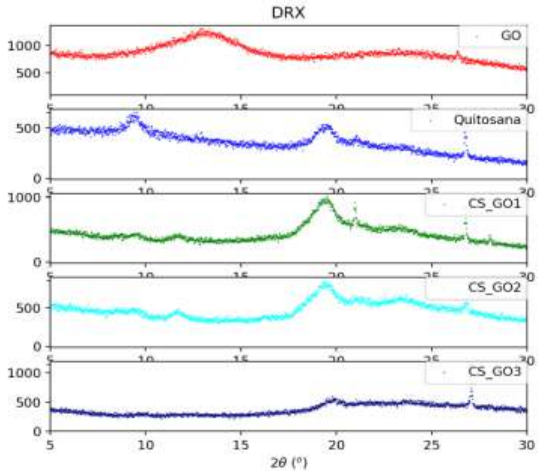


Figura 1- Difratograma das amostras: Óxido de Grafeno (GO), Quitosana (CS) e Filmes: CS@GO1, CS@GO2, CS@GO3 e CS@GO4

Depreende-se da Fig. 1 que a ligação do óxido de grafeno com a quitosana ocorre com deslocamento do pico característico de GO, indicando aparente aumento da distância lamelar das camadas de óxido de grafeno, possivelmente ocasionadas pela inserção dos grupamentos amínicos da quitosana às carboxilas e epóxidos da superfície do GO. Segundo Zhang et al, o grupo carboxílico do GO reage quimicamente com grupo amina da quitosana, possivelmente formando uma ligação estável, amida, entre a quitosana e o GO [4]

Adicionalmente, a formação de pico em 2θ =23º visto mais pronunciado no ensaio CS_GO1, também foi identificado como

sendo um pico característico de CS_GO por Yeniera et al, 2016 e pode estar relacionado a redução parcial do óxido de grafeno (rGO) condicionado ao restabelecimento da estrutura cristalina do grafeno, conforme descrito em literatura [6]. Contudo, a formação dos picos característicos de rGO são pouco evidentes e provavelmente devem estar sobrepostos aos picos de quitosana, que estão na mesma região [5]. Pela análise de DRX dos filmes de CS_GO, pode-se afirmar que houve dispersão do óxido de grafeno na matriz da quitosana, onde pode ter havido o reestabelecimento de picos característicos da quitosana, condição esta relacionada a formação da cristalinidade do GO.

A análise FT-IR aponta interação da quitosana com óxido de grafeno através de possíveis ligações entre os grupamentos proeminentes do óxido de grafeno, tais como os OH em 3255 cm^{-1}, C-O-C pronunciado em 1017 cm^{-1}, C=C em 1626 cm^{-1} e CH_2-CH_3 em 1403 cm^{-1} e o principal grupo ativo da quitosana, CH_2-NH_2, observados em 3387 cm^{-1} com ombro em 3200 cm^{-1}.

Tal ligação pode ser estimada por aumento da banda em 3255 cm^{-1} e em 1626 cm^{-1} podendo estar relacionado a formação de grupo amida.

Justin et al, 2014 afirma a possibilidade de ocorrer redução (ao menos parcial) do GO a partir da síntese do filme CS_GO. A síntese dos filmes de CS_GO pode ter resultado na redução do GO, considerando que a formação dos grupos amida decorre da oxidação da amina presentes na quitosana com grupos hidroxila e carbonila do GO.

Por sua vez, a redução correspondente se dá nos grupos carbonila do GO, confirmando a possibilidade de redução descrita por Justin [6]. Observa-se também, possíveis sobreposições de bandas do óxido de grafeno e da quitosana e que parecem ter modos de vibração semelhantes em ambos para as hidroxilas, C-O e carbonilas.

Figura 2: Espectros FT-IR dos filmes CS_GO1, CS_GO2, CS_GO3, GO puro e CS pura

Análise por espectroscopia de impedânica (EI) avalia o grau de resistência a condutividade da amostra (Tabela 1). O filme CS_GO2 demonstrou um maior valor de condutividade possivelmente relacionado a maior orientação da estrutura de óxido de grafeno nas regiões em que houve redução quitosana, condição esta que pode ser indicada nos difratogramas onde no filme de CS_GO2 verifica-se a presença de uma banda de menor intensidade em 2 θ = 19º.

Amostras	R (Ω) x 10^6	Condutividade ($S.m^{-1}$)
CS_GO1	2,279	$8,91x10^{-7}$
CS_GO2	1,262	$1,16 x10^{-6}$
CS_GO3	3,835	$9,07 x10^{-7}$
CS	6,208	$3,97 x10^{-7}$

Tab. 1: Dados de impedância e condutividade obtidas em potenciostato.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) contribui com o entendimento da interação da quitosana com óxido de grafeno e quais as variações nas interfaces quando testados em diferentes concentrações de óxido de grafeno. A figura 3 aponta que na amostra com menor concentração de GO (CS_GO1), a morfologia da superfície apresentou-se mais lisa quando comparada as amostras com concentração maiores de GO (CS_GO2). Acima de 0,025% em massa de óxido de grafeno nos filmes de CS_GO houve maior formação de sulcos

na superfície do filme. Tal fato pode estar relacionado com o aumento da viscosidade do hidrogel de quitosana à medida em que se aumenta a concentração de GO. Outra possibilidade pode ser explicada pelo fenômeno de metaestabilidade dos grupamentos oxigenados na superficie dos filmes CS_GO oriundos da grande quantidades de oxigenio tanto na superficie da quitosana quanto na do GO, conforme descrito por Zhou et al, 2013.

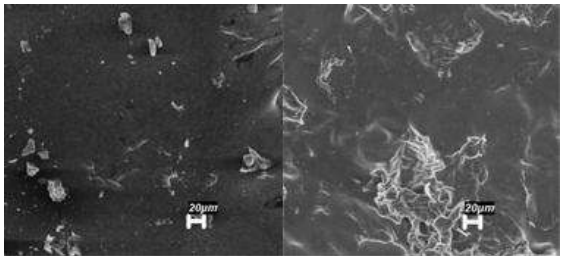


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura a) filme CS_GO1 e b) CS_GO2

Conclusões

As análises previamente estabelecidas neste trabalho apontam dispersão entre os materiais, com possíveis formações de rGO. Os mecanismos de redução podem estar associados a formação de grupos amida, quando há ligação entre grupos amina da quitosana e hidroxilas do GO. O aumento da concentração de GO conduziu a aumento da viscosidade do filme, podendo tal fato estar associado a formação de grupos metaestáveis oxigenados na superfície do filme.
A formação de estruturas mais orientadas relacionadas a redução do GO pode estar relacionado ao aumento da condutividade do filme CS_GO.

Referências Bibliográficas

[1] CHATTOPADHYAY, D.P., Inamdar M.S. **Aqueous Behaviour Chitosan**. Internacional Journal of Polymer Science, 2010.

[2] ZHANG, Y., CUI, Z., LIU, C., XING, W., ZHANG, J. **Implantation of nafion ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells**. Journal of power sources, n. 194, p. 730-736, 2009.

[3] WISITSORAAT, A., MENSING, J. PH.,KARUWAN,C., SRIPRACHUABWONG, C.,JARUWONGRUNGSEE,K.,PHOKHARATKUL,DANIELS,D.,LIEWHIRAN,T.M.,TUANTRANONT, A.C.**Printed organo-functionalized graphene for biosensing applications.** Biosensors and Bioelectronics, n. 87, p.7–17, 2017.

[4] ZHANG, LI. HANJIN, L., PEIPEI, L., WEI F., JUNJIE G. **A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr (VI) in aqueous solutions**. International Journal of Biological Macromolecules, n.87, p.586-596, 2016.

[5] WANG, X.,BAI, H., YAO, Z., LIU, A., SHI, G. **Electrically conductive and mechanically strong biomimetic quitosan/reduced grapheme oxide composite films**. Journal of Materials Chemistry. n.20, p.9032-9036, 2010.

[6] JUSTIN, R., CHEN, B., **Body Temperature Reduction of graphene oxide through chitosan functionalisation and its application in drug delivery**. Materials Science and Engineering C, n. 34, p. 50–53, 2014.

[7] YENIERA, Z., SEKIB, Y., ŞENC, I., SEVER, K., MERMERE, O., SARIKANAT, M. **Manufacturing and Mechanical, Thermal and Electrical Characterization of Graphene Loaded Chitosan Composites**. Composites part B, 2016.

[8] ZHOU, S., BONGIORNO, A. **Origin of the chemical and kinetic stability of grapheme oxide**. Sci. Rep., n.3, p.2484, 2013

TUBO PARA PRÓTESE DE MEMBRO INFERIOR UTILIZANDO TRAVESSAS RÍGIDAS – UMA ANÁLISE NUMÉRICA

D.M. Junqueira[1]*; A.C. Ancelotti Junior[1], M.E. Silveira[2], E.L.O. Reis[1], D.B. Bortoluzzi[1], O.A. Raponi[1]
[1] *Universidade Federal de Itajubá;*
[2] *Universidade Federal de São João Del Rei*
**thejunqueira@gmail.com*

Resumo

Atualmente, tubos para próteses de membros inferiores são fabricados em ligas de aço, alumínio, titânio ou materiais compósitos, como fibra de carbono reforçada com polímero (CFRP). Comparados aos tubos protéticos fabricados em metal, é notório que os fabricados em CFRP trouxeram ganhos significativos em propriedades mecânicas associadas à alta leveza. Neste trabalho, o objetivo foi projetar e analisar, pelo método dos elementos finitos (MEF), um novo conceito de tubo protético composto por travessas rígidas helicoidais e circulares fabricadas em fibra de carbono e resina epóxi. Este tubo protético de travessas rígidas difere dos tubos tradicionais devido ao seu baixo peso e alta resistência mecânica. Os parâmetros para a simulação numérica e conseqüente validação do modelo foram obtidos da norma NBR ISO 10328. Conforme proposto, os resultados da análise numérica mostraram que o novo modelo de tubo protético atende os requisitos técnicos da norma NBR ISO 10238.

Palavras-chave: Tubo protético, Elementos finitos, NBR ISO 10328

Abstract

Nowadays, commercially types of pylon are made from stainless steel, aluminum, titanium or composites materials as carbon fiber reinforced polymer (CFRP). It is notorious that the CFRP pylon brought mechanical performance associated with lightness compared to metalspylons. In this paper, the main objective was developing and analyze by finite element analyses (FEA) a CRFP grid stiffened pylon, i.e., a pylon composedby a lattice pattern. This type of CFRP structure proposed in this work differs from commercial due high structural efficiency. Considering technical requirements of ISO 10328 standard as boundary conditions for Finite Element Analysis (FEA) was possible to validate the first pylon design.Numerical results showed that this type of structure has all the technical requirements of ISO 10328 standard.

Keywords: Pylon, FEA, ISO 10328

1. Introdução

As próteses para amputações de membros inferiores objetivam dar aos usuários condições para que tenham uma vida normal, ou seja, possam voltar a caminhar e realizar tarefas do cotidiano[1]. Geralmente, estas próteses são constituídas de alguns componentes estruturais, ilustrados pela figura 1, tais como o pé protético, o tubo protético e o suporte para o tubo protético.

Fig. 1.Prótese para amputações de membros inferiores: a) Tubo protético, b) Suporte, c) Pé protético

O tubo protético, do inglês *Pylon*[2], geralmente é uma estrutura sem juntas soldadas ou partes móveis. Em amputações de membros inferiores, quando conectado

a um conjunto soquete/pé, substitui o papel dos ossos tíbia e fíbula como estrutura de suporte e transferência de carga durante a caminhada ou corrida.

Comumente, os tubos protéticos são fabricados utilizando materiais metálicos como aços inox, alumínio e titânio[1]. A massa destes tubos normalmente é elevada em comparação aos fabricados em materiais compósitos com matrizes poliméricas.

O tubo protético objeto de estudo no presente trabalho é caracterizado por sua alta resistência mecânica associada aobaixo peso. Sua diferença em relação aos tubos tradicionais está em possuir travessas rígidas helicoidais e circulares que se cruzam em pontos chamados nós. Esse tubo protético composto de travessas rígidas é comumente conhecido naliteratura como estrutura *anisogrid* ou *isogrid*[3,4].

Os requisitos de projeto bem como os carregamentos estáticos que o tubo deveria suportar foram regidos pela norma NBR ISO 10328[5], ou seja, esses requisitos foram utilizados como condições de contorno para a análise por elementos finitos e assim a validação numérica do protótipo.

2. Materiais e métodos

2.1. Estrutura de travessas rígidas

Estruturas de travessas rígidas ou estruturas *isogrid*normalmente possuem a forma cilíndrica ou cônica. Existem dois tipos de configurações para estruturas de travessas rígidas sendo elas: Fechada e a aberta (do inglês Open Isogrid).

A estrutura fechada é constituída externamente por uma fina camada de fibra de carbono/epóxi ou outro tipo de material compósito, e por uma estrutura interna (feita do mesmo material compósito ou outro tipo de material), que consiste em travessas circulares e helicoidais que se cruzam em pontos chamados de nós[6]. Entre os nós formam-se triângulos cujo objetivo é garantir estabilidade estrutural para o tubo protético. A figura 2 ilustra a composição de uma estrutura de travessas rígidasfechada, fabricada de fibra de carbono e resina epóxi.

A configuração aberta foi objeto de estudo e aplicação no o tubo protético desenvolvido neste trabalho. A estrutura aberta é constituída apenas pelas travessas rígidas helicoidais e circulares. Segundo Totaro[3], estruturas de travessas rígidas são caracterizadas através do seu comprimento L, seu diâmetro D, ângulo entre as travessas helicoidais θ, a espessura h e a quantidade de travessas rígidas helicoidais e circulares.

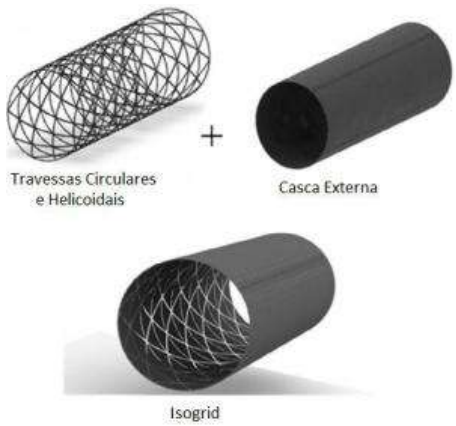


Fig. 2. Estrutura de travessas rígidas (Adaptado de Sorrentino et al.[6])

2.2. Requisitos da norma NBR ISO 10328

Para a validação do tubo protético, a norma NBR ISO 10328 se divide em dois tipos de ensaio: Estático/Quase Estático e Cíclico (Fadiga).

O ensaio estático/quase estático objetiva simular o pior carregamento possível durante uma atividade realizada pelo usuário. O ensaio cíclico busca simular o carregamento regular que o tubo protético será submetido durante a caminhada ou corrida.

Neste trabalho,os requisitos de carregamentos para asimulação numérica e validação do tubo protético deram-se pelo ensaio estático/quase estático. Dentre estes requisitos, os piores níveis de

carregamentos encontram-se no nível A100 da norma. A tabela 1 apresenta os carregamentos utilizados no projeto e validação do tubo protético objeto de estudo deste trabalho.

Tab. 1.Condições de carregamentos

Nível A100	Compressão		Torção
Condição	Comprovação	Falha	Falha
I	2240 N	4480 N	7,1 Nm
II	2013 N	4025 N	

2.3. Modelagem do tubo protético

A modelagem do tubo teve inicio com a criação da geometria de travessas rígidas em software CAD (Computer Aided Design). O tubo possui 300 mm de comprimento, 30 mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura. Além disso, o tubo é composto por 6 travessas rígidas helicoidais e 11 circulares eo ângulo θ entre as travessas helicoidais é de 26° em relação ao eixo axial do tubo protético.

Em seguida, a geometria foi importada em software de elementos finitos para geração de malha e condições de contorno. A geometria foi discretizada em elementos QUAD e TRIA com tamanho de 1 mm.

O material adotado para as travessas helicoidais e circulares que compõe o tubo protético é um *roving* de fibra de carbono unidirecional com resina epóxi.

Em se tratando de material compósito, o critério de falha adotado para a análise do tubo protético foi o Tsai Wu. Sendo o material ortotrópico, fez-se necessárioa inserção dos módulos elásticos em tração longitudinal (E_1 = 110 GPa) e transversal (E_2=8,5 GPa), o módulo de cisalhamento no plano (G_{12}=7,5 GPa), as resistências a tração longitudinal (X_{1T}=1350 MPa) e transversal (X_{2T}=56 MPa), as resistências a compressão longitudinal (Y_{1C} = 900 MPa) e transversal (Y_{2C} = 56 MPa), coeficiente de Poisson (ν_{12} = 0,33), resistência ao cisalhamento no plano (S_{12} = 80 MPa) e resistência ao cisalhamento interlaminar (S_{ILSS} = 50 MPa).

A modelagem do tubo protético pode ser visualizada pela figura 4. O carregamento (em amarelo) é aplicado em um nó central de um elemento rígido (em verde) que transmite a força para todo o diâmetro do tubo. O engaste (em vermelho) foi aplicado na base do tubo e possui todos os graus de liberdade restritos, ou seja, impossibilita a translação e rotação da base do tubo protético.

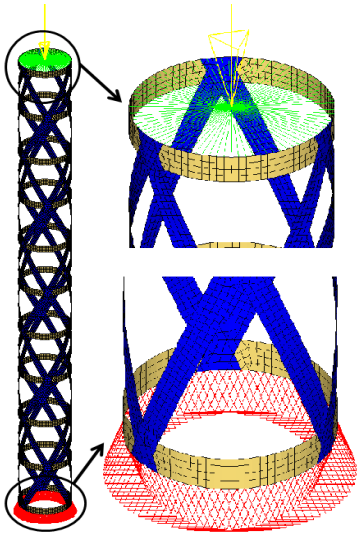


Fig. 4. Modelagem do tubo protético

3. Resultados e Discussões

Para as análises e validação do tubo protético através de simulação numérica, adotaram-se os valores dos carregamentos da tabela 1 na condição I. Isto se deve ao fato de que a condição I apresenta os valores mais críticos de carregamento. A figura 5 e figura 6 apresentam os resultados de Tsai Wu tanto para compressão quanto para tração, respectivamente.

Analisando o resultado da figura 5, pode-se constatar que o valor máximo atingido foi de 0,823 em critério de falha logo, o tubo de travessas rígidas não está falhando com a carga de 4480 N exigido pela norma. De acordo com o critério de Tsai Wu a estrutura falharia se atingisse valor 1,000. Isso significa que o tubo protético suporta cargas de compressão superiores ao exigido pela norma na condição I.

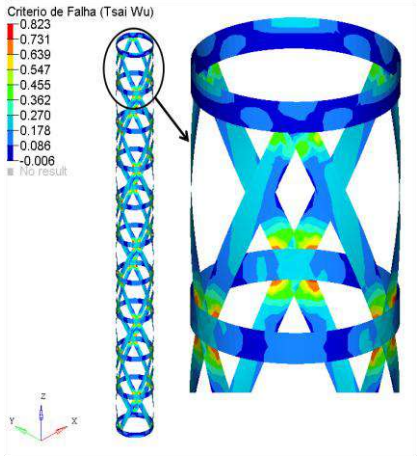


Fig. 5. Critério de falha em compressão

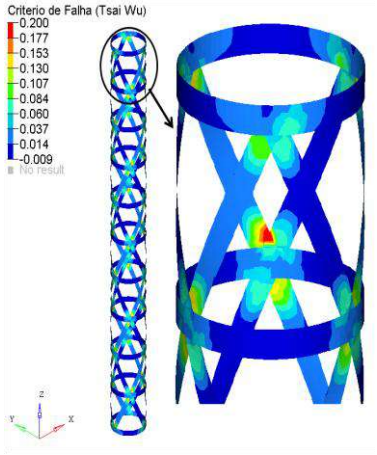


Fig. 6. Critério de falha em torção

Através de uma análise dos resultados da figura 6 pode-se constatar que o valor máximo de Tsai Wu para torção está em 0,200. Isso significa que o tubo protético suporta a carga de torção muito além do limite exigido pela norma NBR ISO 10328.

Vale ressaltar que a massa do tubo protético proposto por este trabalho é de apenas 48 gramas. Pode-se observar que apresenta uma massa muito baixa comparando-se com a de tubos comerciais em carbono/epóxi que variam entre 186g a 250g[7].

4. Conclusões

O novo conceito de tubo para prótese de membro inferior utilizando travessas rígidas atende aos requisitos de carregamento estático da norma NBR ISO 10328. Além disso, o tubo protético apresenta-se como uma excelente alternativa em relação aos tubos comerciais devido ao seu baixo peso.

Vale ressaltar que para trabalhos futuros seria necessária a validação experimental estática e cíclica do tubo protético.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, o projeto FINEP número 0.1.13.0169.00 pelo apoio financeiro e Altair pela licença do software de elementos finitos.

Referências

[1]SHASMIN, H. N.; OSMAN, N. A.; LATIF, L. A. **Comparison between Biomechanical Characteristics of Stainless Steel and Bamboo Pylons: A Preliminary Study**. 4th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering 2008, Springer, IFMBE Proceedings, vol. 21, pp. 851-853

[2] CARROLL, K.; SABOLICH, S. **"Below-Knee Prosthetics. Is It Time For An Upgrade?",**INMotion Magazine, vol 9(4), 1 p. 1999.

[3] TOTARO, G. **Local buckling modelling of isogrid and anisogrid lattice cylindrical shells with hexagonal cells**. Composite Structure, v. 95, p. 403-410, 2013.

[4] VASILIEV, V. V., BARYNIN, V. A., RASIN, A. F. **Anisogrid lattice structures – survey of development and application**. Composite Structure, v. 54, p. 361-370, 2001.

[5] ABNT, "NBR ISO 10328: **Próteses - Ensaio estrutural para próteses de membro inferior**," 2002.

[6]SORRENTINO, L., MARCHETTI, M., et al. **Design and manufacturing of an isogrid structure in composite material: Numerical and experimental results**. Composite Structure, v. 143, p. 189-201, 2016.

[7] TRULIFE PROSTHETICS, "**Prosthetics Modular Components**". <www.ortoped.ca>, Acesso em 01/08/2017

SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ELETROQUIMICAMENTE

V.N. de Ataide[1*]; W.R. Araújo[1], J.M. Gonçalves[1], K. Araki[1] e T.R.L.C da Paixão[1]

[1] *Instituto de Química da Universidade de São Paulo*

**vanneiva@usp.br*

Resumo

Nos últimos anos materiais baseados em grafeno têm atraído grande interesse na área de eletroquímica devido às excelentes propriedades eletrônicas. Neste trabalho, apresentamos uma abordagem "verde" para obtenção de óxido de grafeno reduzido utilizando métodos eletroquímicos. A redução eletroquímica do óxido de grafeno (OG) foi realizada na superfície de um eletrodo de carbono vítreo utilizando a técnica de voltametria cíclica. O óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OG-RE) foi caracterizado utilizando espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura. O resultado de espectroscopia Raman comprovou que o método empregado para a redução do OG provocou uma mudança estrutural no material original, pois houve um aumento na intensidade da banda D, demonstrando assim, que ocorreu um aumento na desordem do material provocada provavelmente pela reestruturação de algumas ligações duplas, C=C. O eletrodo modificado foi empregado como sensor para furosemida, fármaco diurético usado na diluição de substâncias ilícitas em exame antidoping apresentando características analíticas interessantes para o desenvolvimento de método analítico.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, Redução eletroquímica, Sensor eletroquímico, Eletrodo modificado, Furosemida.

Abstract

In recent years, graphene based materials have attracted great interest in the electrochemical area due to its excellent electronic properties. In this work, we present a "green" approach to obtain reduced graphene oxide using electrochemical methods. The electrochemical reduction of graphene oxide (GO) was carried out on the surface of a glassy carbon electrode using the cyclic voltammetry technique. Electrochemically reduced graphene oxide (ER-GO) was characterized using Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. The results of Raman spectroscopy shown that the method used to reduce graphene oxide promoted a structural change in the original material, since there was an increase in the intensity of the D-band, demonstrating an increase in the disorder of the material probably caused by the restructuring of some carbon double bonds. The modified electrode was used as a sensor for furosemide, a diuretic drug used in the dilution of illicit substances on antidoping tests, exhibiting interesting analytical characteristics for the development of an analytical method.

1. Introdução

O grafeno é formado por uma monocamada de átomos de carbono densamente empacotados em uma estrutura hexagonal [1]. Os materiais baseados em grafeno como, por exemplo, os OGs têm sido largamente empregados na fabricação de sensores eletroquímicos devido às excelentes propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas [2]. Dessa forma, combinar as propriedades desses materiais com o desenvolvimento de sensores eletroquímicos versáteis proporciona uma alternativa interessante visando à extração de informações químicas de diversas substâncias [3,4].

Neste sentido, a extração de informação química de substâncias de interesse clínico e forense são extremamente interessantes,

uma vez que métodos de análises sensíveis, rápidos e precisos poderão ser desenvolvidos utilizando esses sensores[5], sendo esse o obtido desse trabalho. Dentro deste contexto, a furosemida foi escolhida para ser analisada por ser um fármaco diurético empregado para mascarar a presença de substâncias como esteroides e outras substâncias proibidas nos exames realizados para controle de dopagem, além de estar na lista do *The World Anti Doping Code* de 2017 [6] como substância proibida para atletas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia.

As soluções estoque de furosemida (FUR) 100 µmol L^{-1} foram obtidas por simples diluição do padrão Sigma-Aldrich®. O eletrólito suporte utilizado foi tampão $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (pH=6,8). Os sais de KH_2PO_4 e K_2HPO_4 foram obtidos da Merck®. Na redução eletroquímica o eletrólito suporte empregado foi uma solução de Na_2SO_4 50 mmol L^{-1}.

O OG foi sintetizado a partir do método de Hummers adaptado [7]. Dispersões de OG de 1 mg mL^{-1} e 0,5 mg mL^{-1} foram usadas na modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV).

As medidas eletroquímicas foram realizadas usando uma célula eletroquímica constituída de um arranjo de três eletrodos, sendo: eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ϕ = 1mm), eletrodo de referência de $Ag|AgCl_{sat.}|KCl$ 3 mol L^{-1}[8] e eletrodo auxiliar de platina.

2.2. Modificação da superfície

Inicialmente, a superfície do ECV foi polida empegando alumina em pó (0,35-0,49 µm) e feltro, seguida de sonicação em água destilada e etanol durante 3 minutos cada solvente. Essa etapa é crucial para garantir que a superfície a ser modificada esteja o mais limpa possível.

A superfície do ECV foi modificada via *drop casting* adicionando 2 µL das dispersões de OG de 1 mg mL^{-1} ou 0,5 mg mL^{-1}. Após esta etapa, o eletrodo foi colocado em célula eletroquímica contendo uma solução de Na_2SO_4 50 mmol L^{-1}. O eletrólito foi desgaseificado com argônio durante 10 minutos antes do processo de redução ser iniciado. Durante a redução o fluxo de argônio foi diminuído para não causar turbulência durante a medida e permaneceu próximo da interface solução-ar durante todo o procedimento. A técnica utilizada para redução eletroquímica foi a voltametria cíclica em uma faixa de potencial de 1,0 a -1,2 V utilizando 10 ciclos e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

A caracterização do OG e do óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OG-RE) foram feitas com o auxílio de espectroscopia Raman (Invia Renishaw/laser verde, λ=532 nm) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo Jeol - JSM 7401F.

Os estudos eletroquímicos da furosemida foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica e o desenvolvimento do método analítico foi realizado utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (Autolab PGSTAT 128N- Metrohm®).

3. Resultados e Discussões

A redução eletroquímica do OG é um método de síntese considerado "verde", pois não emprega reagentes químicos prejudiciais à saúde humana e ao meio-ambiente. O potencial aplicado fornece energia para que os processos de redução dos grupamentos oxigenados do OG ocorram. No primeiro ciclo do voltamograma foi possível observar que um pico de redução que aparece em aproximadamente -0,8 V. Este pico desaparece à medida que a reação de redução se processa (Figura 1). remoção

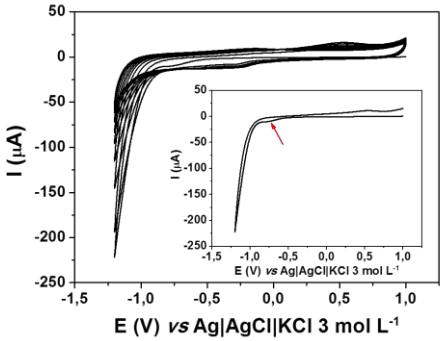


Figura 1. Voltamogramas cíclicos (n=10) obtidos com OG-RE 1 mg mL^{-1} em meio de sulfato de sódio 50 mmol L^{-1}. Velocidade de varredura= 50 mV s^{-1}.E_i=1,0 e E_f=-1,2V. No detalhe: primeiro voltamograma cíclico.

Empregou-se a espectroscopia Raman, uma ferramenta útil na caracterização do OG e do OG-RE (Figura 1). Pode-se observar, a partir do espectro apresentado na Figura 2, a presença das duas bandas características de materiais carbonáceos. As bandas D e G do OG-RE aparecem em 1344,54 nm^{-1} e 1600,80 nm^{-1}, respectivamente. No OG as bandas D e G aparecem em 1347,66 nm^{-1} e 1589,13 nm^{-1}, respectivamente.

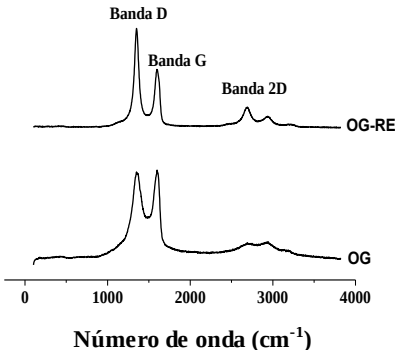


Figura 2. Espectros Raman do óxido de grafeno (OG) e do óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OG-RE).

Analisando-se a relação I_D/I_G dos espectros de OG e OG-RE houve um aumento nessa relação de 0,98 para 1,15; respectivamente. Isto indica que ao realizar a redução eletroquímica houve uma desorganização estrutural que pode estar relacionada ao restabelecimento das ligações duplas carbono-carbono presentes no OG-RE.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura avaliou-se a superfície do eletrodo de carbono modificado com OG-RE, Figura 3. Observa-se na Figura 2 que a modificação eletródica forma "ilhas" na superfície do carbono vítreo, isto é, este material não recobre a superfície do carbono vítreo de maneira homogênea.

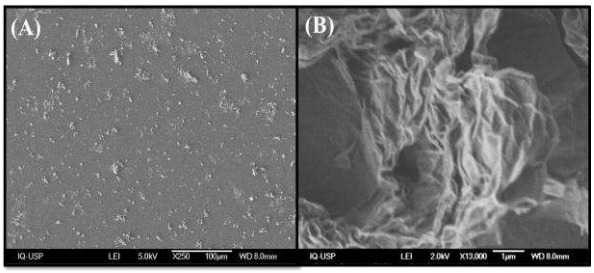


Figura 3. Imagens MEV: **(A)** superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado com OG-RE e (**B)** folhas de OG-RE agregadas.

A reposta eletroquímica da furosemida (FUR) frente ao eletrodo de carbono vítreo modificado com OG-RE foi investigada. Os voltamogramas registrados são mostrados na Figura 4.

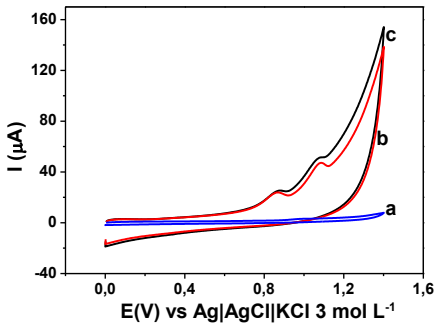


Figura 4. Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato (pH=6,8) contendo FUR 100 μmol L^{-1} usando eletrodo de carbono vítreo: **a)** sem modificação, **b)** modificado com dispersão de OG-RE 0,5 mg mL^{-1} e **c)** modificado com dispersão de OG-RE 1 mg mL^{-1}. $E_{inicial}$ = 0 V e E_{final} = 1,4 V.Velocidade de varredura= 50 mV s^{-1}.

Avaliando-se a resposta eletroquímica da FUR pode-se notar que houve um aumento expressivo dos sinais de corrente anódica (aproximadamente 15 vezes) quando se comparado com o sinal eletroquímico obtido utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com OG-RE em relação ao obtido utilizando o eletrodo de carbono vítreo sem modificação. Além disso, observou-se uma melhor definição dos picos de oxidação do analito.

Neste sentido, iniciou-se o desenvolvimento de um método analítico para detecção de FUR empregando voltametria de pulso diferencial. Alguns parâmetros desta técnica foram avaliados, tais como: amplitude e velocidade de varredura. Resultados preliminares demonstraram que é possível construir uma curva de calibração para a FUR em uma faixa de trabalho de 10 µmol L^{-1} a 80 µmol L^{-1} com boa correlação linear. Maiores estudos no desenvolvimento do método analítico para detecção de furosemida estão sendo estudados visando melhorar os parâmetros analíticos já empregados nos estudos iniciais.

4. Conclusões

A síntese do material, OG-RE, proposto neste trabalho representa uma alternativa na obtenção de materiais baseados em óxidos de grafeno. O procedimento experimental pode ser considerado "verde", pois utiliza os elétrons que fluem pela célula eletroquímica como reagente, enquanto que em outras abordagens de síntese empregam reagentes muitas vezes perigosos; tanto para saúde humana quanto para o meio-ambiente; ou são métodos mais caros ou até mais complexos.

Os estudos eletroquímicos realizados com eletrodo modificado com ER-GO para análise de FUR demonstraram potencialidade na aplicação deste material como sensor para as áreas clínica e forense, uma vez que a modificação promoveu um aumento expressivo nos sinais de corrente do analito e melhor definição nos dois picos relativos aos processos de oxidação quando comparados à resposta do eletrodo de carbono vítreo sem modificação.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CNPq (132742/2016-0) e CAPES pelo apoio financeiro na realização da pesquisa descrita neste resumo.

Referências

[1] NOVOSELOV, K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science,** vol.306, p. 666-669, 2004.

[2]BASIRUN, W.J. et al. Solid-phase electrochemical reduction of graphene oxide films in alkaline solution. **Nanoscale Research Letters,** vol. 8, p. 397-405, 2013.

[3]DINESH, B. et al. In situ electrochemical synthesis of reduced graphene oxide-cobalt oxide nanocomposite modi fi ed electrode for selective sensing of depression biomarker in the presence of ascorbic acid and dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 786, p. 169–176, 2017.

[4] JAMPASA, S. et al. Electrochemically reduced graphene oxide-modi fi ed screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages. **Talanta**,v. 160, p. 113–124, 2016.

[5] WANG, Y. et al. Electrochemical Sensors for Clinic Analysis. **Sensors**, v. 8, n. 4, p. 2043–2081, 2008.

[6]THE WORLD ANTI-DOPING CODE PROHIBITED LIST NON-APPROVED SUBSTANCES ANABOLIC AGENTS, 2017.Disponível em: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/2016-09-29_-_wada_prohibited_list_2017_eng_final.pdf Acesso em 23 mar. 2017.

[7] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 80, p.1339-1339, 1958.

[8] PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.

BIOMATERIAL CARBONOSO ASSOCIADO A NANOPRATA NA PROMOÇÃO DO REPARO ÓSSEO COM CONTROLE DA INFECÇÃO.

De Almeida P[1]; Amaral–Labat G[2]; Prates R[1]; Carvas CZ[2]; Lenz e Silva GFB[2]; Marcos RL[1]*

[1] *Biofotônica - Uninove;* [2] *Escola Politécnica - USP*

**rodrigolabat@yahoo.com.br*

Resumo

O uso de biomateriais no processo de reparo ósseo se tornou parte da prática clínica e alvo de diversos estudos. São raros os estudos utilizando materiais carbonosos como biomaterial para o reparo ósseo. O uso de partículas de nanoprata no reparo tecidual poderia reduzir os problemas com uso de medicamentos antibióticos durante o tratamento pós-cirúrgico.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de material carbonoso e de partículas de nanoprata no crescimento e viabilidade de osteoblastos.

Foram utilizadas células osteoblastos e avaliado a viabilidade e proliferação celular, além de imagem do crescimento celular entre o biomaterial. Foram utilizados grupos Controle (CTL), com biomaterial (EPC) e com nanoprata (NP). Em outra etapa foi avaliado o crescimento bacteriano após 24 horas.

A espuma porosa de carbono não alterou a viabilidade e proliferação de osteoblastos após 48 horas de cultivo. A nanoprata reduziu a proliferação celular, porém não alterou a viabilidade celular.

Palavras-chave: Biomaterial de carbono, nanoprata, osteoblastos, viabilidade celular, proliferação.

Abstract

The use of biomaterials in the process of bone repair has become part of the clinical practice and the target of several studies. Studies using carbonaceous materials as a biomaterial for bone repair are rare. The use of nanoparticle particles in tissue repair could reduce problems with the use of antibiotic medications during post-surgical treatment.

The objective of this work was to evaluate the use of carbonaceous material and nanoparticle particles in the growth and viability of osteoblasts.

Osteoblast cells were used and cell viability and proliferation were evaluated, as well as cell growth image among the biomaterial. Control (CTL), biomaterial (EPC) and nanoprate (NP) groups were used. In another experiment stage bacterial growth was evaluated after 24 hours.

Carbon porous foam did not modify the viability and proliferation of osteoblasts after 48 hours of culture. Nanoprate reduced cell proliferation, but did not modify cell viability.

Keywords: Carbon biomaterial, nanoprate, osteoblasts, cell viability, proliferation

.

1. Introdução

Anualmente são registrados em média mais de 14 mil cirurgias osteomusculares. Entre os anos de 2012 à 2014, mais de R$ 370 milhões de reais foram gastos com procedimentos cirúrgicos de ordem ortopédica[1]. Mesmo com a maioria das fraturas evoluindo para um reparo adequado, muitos dias de trabalho são perdidos ao ano devido à incapacidade do paciente de realizar suas atividades diárias, levando a uma enorme perda de produtividade e renda [2]. Nos últimos anos, grandes avanços foram obtidos no desenvolvimento de materiais bioativos em combinações de células, arcabouços e fatores bioativos que garantiram biomateriais de diversas composições para uso em enxertia óssea [3,4]. Materiais carbonosos porosos possuem características importantes para aplicações médicas, por possuírem uma grande

quantidade de poros de diferentes diâmetros e grande superfície interna [4]. O uso de prata como agente bactericida é bem conhecido, sendo bastante utilizada na área médica e odontológica. Contudo, trabalhos associando o uso de biomateriais carbonosos à partículas de nanopratas são raros.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de biomaterial carbonoso poroso associado à nanoprata na viabilidade e proliferação celular.

2. Materiais e métodos

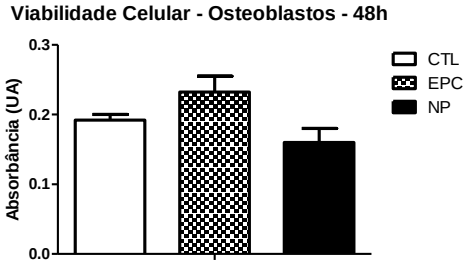
Foram utilizados cultura de células de osteoblastos cultivadas em meio de cultura DMEN com 10% de soro fetal bovino. As células foram distribuídas em placa de 96 poços contendo $3X10^3$ células em cada poço e 100µl de meio de cultura. Foram utilizados os seguintes grupos. CTL (células osteoblastos sem tratamento); EPC (osteoblastos + espuma porosa de carbono) e NP (osteoblastos + nanoprata). Foram avaliadas a viabilidade celular (método MTT) e proliferação celular (método Cristal violeta) após 48 horas, utilizando leitura da densidade óptica por ELISA em 620nm. Ao final dos tratamentos as células com o biomaterial carbonoso foram fotografadas utilizando microscópio óptico invertido Olympus com objetiva de 40X.

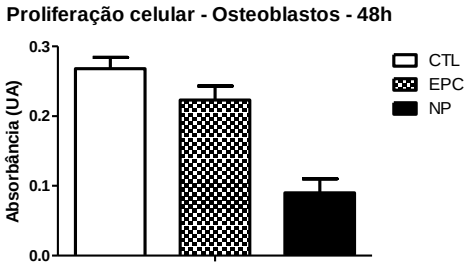
Em outra etapa, foi utilizado cultivo de bactéria *Escherichia coli* em meio de cultura BHI. As bactérias foram cultivadas por 24 horas. Após este período foram diluídas e distribuídas em placas de ELISA de 96 poços. Foram utilizados os seguintes grupos: BHI (poços com meio de cultura BHI e ausência de bactéria), EC (poços com bactéria sem tratamento) e NP (poços com bactéria e adicionado nanoprata em diferentes concentrações). Após 24 horas foi realizada a leitura da densidade óptica por ELISA em 620nm

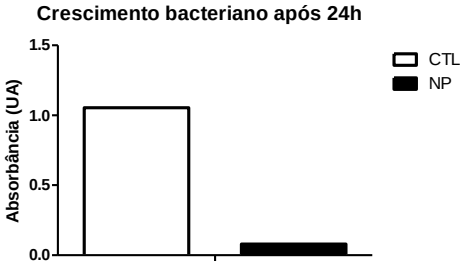
3. Resultados e Discussões

Na figura 1ª não foi observado alteração significativa da viabilidade celular dos osteoblastos quando comparados ao grupo controle. Porém na figura 1B foi possível observar redução significativa na proliferação celular no grupo tratado com nanoprata. A figura 1C mostrou redução significativa do crescimento bacteriano quando utilizado nanoprata. Na figura 1D podemos observar o crescimento das células ao redor de toda a porção de biomaterial sem formação de alôs visíveis.

O biomaterial utilizado mostrou-se promissor pela manutenção da viabilidade celular além de manter a proliferação celular próximo ao grupo controle. O material também estimulou o crescimento celular ao seu redor. Por outro lado, a nanoprata apresentou alteração no crescimento celular, porém sem alterar a viabilidade. Da mesma forma, a nanoprata foi eficaz no controle do crescimento bacteriano. Resultados preliminares mostram ainda que o material utilizado neste trabalho consegue armazenar quantidade importante de partículas de nanoprata. Contudo, é necessário avaliar como ocorre esta liberação quando colocado o material associado em ambiente fisiológico. Mais testes in vivo são necessários para verificar a influência desta associação entre biomaterial carbonoso e partículas de nanoprata do processo de reparo ósseo.







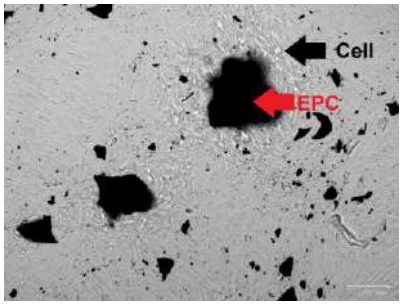


Figura 1: Em (A) gráfico da viabilidade celular de osteoblastos após 48h de cultivo. Em (B) gráfico da proliferação celular de osteoblastos em 48h. Em (C) crescimento bacteriano após 24h. Em (D) Fotomicrografia do biomaterial e osteoblastos ao redor da espuma porosa de carbono (aumento 400X). Grupos: CTL (controle); EPC (Biomaterial) e NP (Nanoprata).

4. Conclusão:

A espuma porosa de carbono mantém o crescimento de osteoblastos sem alterar a viabilidade destas células. A nanoprata foi efetiva no crescimento bacteriano. A associação entre biomateriais carbonosos e partículas de nanoprata pode ser promissor no processo de reparo ósseo.

(A)

Agradecimentos

CNPq, Capes, Fapesp

Referências

(B)

1- DATASUS. Sistema de Internações Hospitalares (SIHSUS)**. Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde**, Disponível em: <> http://datasus.saude.gov.br/. Acesso em: 29/02/2016.

(C)

2- FÁVARO-PIPI, E.; BOSSINI, P.; DE OLIVEIRA, P.; RIBEIRO, J.U.; TIM, C.; PARIZOTTO, N.; ALVES, J.M.; RIBEIRO, D.A.; SELISTRE DE ARAÚJO, H.S.; RENNO, A.C. Low-intensity pulsed ultrasound produced an increase of osteogenic genes expression during the process of bone healing in rats. **Ultrasound Med. Biol.,** v.36, n.12, p.2057-2064, 2010.

(D)

3- RESWAN, K.; CHEN, Q.Z.; BLAKER, J.J.; BOCCACCINI, A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**., n. 27, p. 3413–3431, 2006.

4- HENKEL, J.; WOODRUFF, M.A.; EPARI, D.R.; STECK, R.; GLATT, V.; DICKINSON, I.C.; CHOONG, P.F.M.; SCHUETZ, M.A.; HUTMACHER, D.W. Bone regeneration based on tissue engeneering conceptions – a 21st century perspective. **Bone Research.**, v.3, p.216-248, 2013.

HYGROTHERMAL EFFECTS ON MODE I INTERLAMINAR FRACTURE TOUGHNESS OF CO-CURED, CO-BONDED AND SECONDARY BONDED COMPOSITE JOINTS

R.C.M.Sales[1,2], J.L.S. Sena[2], C.B.G. Brito[1], R.F.Gouvêa[2], A.F.Sousa[2], M.A.Arbelo[1], M.V.Donadon[1]

[1]*Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, Brazil*

[2]*Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos, São José dos Campos, 1224712247-014, Brazil*

**rita.sales@fatec.sp.gov.br*

Abstract

The main objective of this research is to investigate the influence of moisture absorption and temperature on mode I fracture toughness of three different carbon/epoxy composite bonding technologies: co-cured (CC), co-bonded (CB) and secondary bonded (SB). The conditions analyzed were ambient (RTA), cryogenic (LTD) and elevated temperature (ETW), the latter being aged at high humidity levels. The results obtained for CC joints were not significantly affected by any of the conditions, while CB and SB joints behaved differently for each environmental condition studied herein. With hygrothermal aging, the mean G value of SB samples was higher than the one observed at room temperature. The moist and hot environment affect both adhesive and adherent and the combined effects of water and temperature may change material Tg. Under cryogenic condition, the load-displacement curves for CB and SB presented a very pronounced stick-slip behavior when compared to RTA, resulting in significant changes in the delamination failure induced by temperature variation.

Keywords: Fracture Toughness, Mode I, Composites Joints, Co-cure, Co-bonding, Secondary bonding.

1. Introduction

Today the aeronautical industry has used composite materials for aircraft development due to their higher mechanical performance, strength, stiffness and low density compared to metals.

In the traditional method, the joining of structures is performed by mechanical fastening (bolts, rivets and fasteners), but in recent years the aeronautical sector has studied the use of high performance adhesives manufactured by different methods.

Adhesive joints may have reduced mechanical properties when subjected to hygrothermal conditioning under static and fatigue loading. According to Akay [1] the maximum resistance is reduced from 8% to 22% for laminates. He also observed that water has a strong influence on the pre-impregnated samples under Mode I delamination loading. Fernandes et al [2] concluded that water penetration decreases the modulus of elasticity of the adhesive, and this effect can be reverted after drying. These observations demonstrate how water can interfere the mechanical properties of epoxy resin used as adhesive in aeronautical joints when submitted to environments with different levels of humidity.

Environmental conditioning subjects the material to controlled moisture and temperature within an environmental chamber. These factors depending on the inputted values (Temperature and Humidity) and the exposure time cause changes in the properties of the materials. It is possible during the conditioning to have water absorption by the material, weakening the structure of the sample but

also increasing its plasticity. With the conditioning, the behavior of the material can be compared to the use of an aircraft that is constantly susceptible to several aggressive environments with temperature and humidity oscillations.

Therefore, this work aims to investigate the influence of the environmental effects on Mode I fracture toughness of joints made from carbonaceous composites by different processes: CB, SB and CC.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The following raw materials were used to manufacture the laminates: 1) Pre-impregnated T800/3900-2C (Toray) and 2) Adhesive: Loctite EA9695 (Henkel).

The manufactured joints were named as: a) CB: 1 uncured laminate $[0^{\circ}]_{13}$ was bonded to a cured plate with adhesive film and the entire system was autoclaved at a temperature of 177°C during 8h, b) SB: 2 cured laminates were joined with adhesive film and the entire system was autoclaved at a temperature of 177°C during 8h. c) CC: 2 prepreg laminates $[0^{\circ}]_{13}$ were laminated and autoclaved at a temperature of 177°C during 8h. In all techniques, a Teflon® film (0.085 mm width) was inserted in the laminate midplane to promote an initial crack.

2.2. Methodology

After manufacturing the laminates, samples with standardized dimensions were cut out from the plates according to ASTM D5528-01[3].

Samples were weighted before being placed in the environmental conditioning chamber for ETW tests. The samples were subjected to a temperature of 80°C and 90% RH. The samples weight were monitored until the amount of water absorbed by the matrix / epoxy adhesive was stabilized [4]. After saturation, the samples were removed from the chamber and submitted to mechanical tests. The absorbed water percentage and water diffusion was calculated according to ASTM 5229 [4].

The DCB tests followed the standard methods described in D5528-01 [3]. The fracture toughness characterization was performed using an Instron 5500 R universal testing machine equipped with a load cell of 2 kN. The load was applied at a rate of 1 mm/min. The tests were conducted at -54°C, 25 °C and 80 °C, relative humidity of 50 %. A thermal chamber was coupled to the testing machine to carry out the low and high temperature tests.

3. Results and discussions

Tab. 1 shows the percentage of moisture absorbed by the samples. It is noticed that the increase in moisture percentage in SB and CB joints, but not in CC joints. This behavior is due the addition of adhesive in SB and CB technologies. The adhesive has epoxy groups that are hydrophilic, easily bonding with water. According to Liljedahl et al [5], Zhang et al [6] and Rodrigues [7] the main disadvantage of the use of adhesives is related to humidity. They undergo changes in their mechanical strength, modulus of elasticity, weakening the structure of the material when exposed to a hostile environment. Water absorption in the adhesive increases with exposure to high humidity and temperature. Rodrigues [7] concluded in her research that water absorption can take different forms, such as diffusion in the bulk adhesive, transport along the interface, diffusion through adhesion in cases of water permeability and the existence of cracks and cracks facilitate the water flow, affecting the mechanical properties and the distribution of internal stresses. In the water diffusion calculus was observed that the value is higher in the first periods, because the water is filling more quickly the polymer structure voids. The maximum diffusion rate was 5.9×10^{-7} cm^2/min and over time the material became saturated, slowing down to 4.9×10^{-7} cm^2/min. The diffusion

of water in the material is a time-dependent process and occurs in parallel to the moisture absorption. The diffusion in its initial stage is high, spreading the humidity along the sample, occupying all the material, and after a peak value is reached, the diffusion decreases because the material is saturated with moisture [7].

Tab. 1: Comparison of water absorption percentage between composite joints.

	% of water absorption	Difference in relation SB joint
SB	0.98	-
CB	0.94	4%
CC	0.92	6%

3.1- Modes I Fracture Toughness

Fig. 1 and Fig. 2 shows the mode I fracture toughness values versus crack length for the CC, CB and SB composite joints in the LTD and RTA conditions, respectively. The results shown in Figs 1.c and 2.c indicate an increase in the toughness values as the crack length increases. On the other hand, a decreasing in toughness values was observed for the SB and CB specimens as the crack front advances. The fact that G_{IC} is higher in the beginning of the test for the two adhesively bonded joints is explained because the starter crack formed a relatively blunt crack tip in the adhesive. As the crack front sharpens within the adhesive and it gradually becomes interlaminar, fracture toughness value tends to fall and stabilize [8].

On the other hand, for the CC joints (Fig. 1c and 2.c), the fact that initiation toughness is lower than during stable propagation is explained by the fiber bridging. In Fig 1.c and 3.c is possible observe that the standard deviation is considerably small, which may indicate higher accuracy in the results that is not seen in the other two sets of samples. In the case of CB and SB samples (Fig. 1.a, 2.a and Fig. 1.b and 2.b, respectively), the scatter in the R-curves can be explained by the stick-slip observed in the load-displacement curves (Fig 3) [9], which is induced by the presence of adhesive and, as the CC joint was manufactured without the adhesive, it is natural to expect lower scattering in the results.

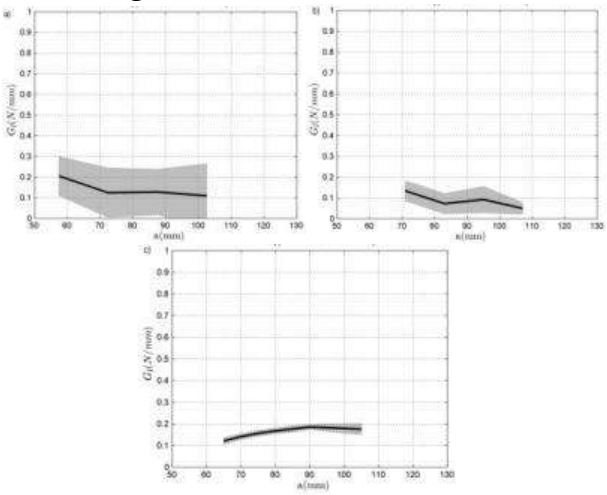


Fig. 1: Mode I energy release rate for a) CB; b) SB and c) CC samples at LTD test conditions.

Fig. 4 shows the R-curves the composite joints tested at ETW condition. An interesting feature is the different shape of the energy release rate versus crack length curve for the joints that have adhesive in their bonding interfaces (Fig. 2.a, 2.b, 4.a and 4.b). For specimens tested at RTA conditions, the curves had a falling tendency and a cohesive fracture that became adhesive while gradually changing to completely fiber-tear. Now, that previous shape has been replaced by curve behavior as consequence of the fiber-tear occurring since the beginning of propagation and the fiber-bridging effect that arises from it. Comparing all the results, it can be observed that G_{IC} values for CB and SB joints subjected to ETW and LTD conditions decreased when compared to RTA condition. After absorbing water the specimen has a lower resistance to delamination when compared to a material that is not subjected to environmental aging affects.

The G_{IC} values for CC joints subjected to ETW condition are very similar to those obtained for specimens tested at RTA conditions due to degradation in the fiber-matrix interface. However, when compared to LTD conditions the G_{IC} values obtained for CC composite joints

are higher because the fiber bridging effect is more pronounced for this case.

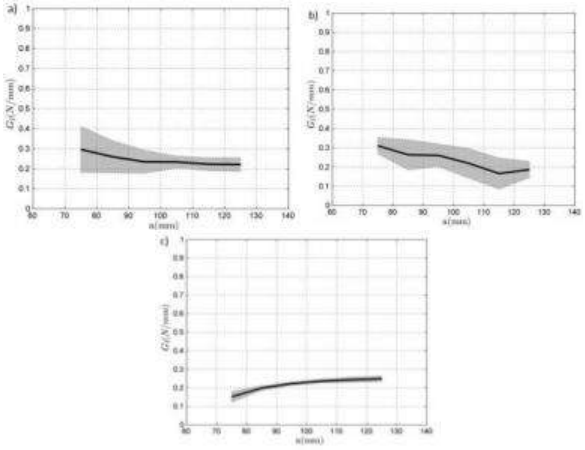


Fig. 2: Mode I energy release rate for a) CB; b) SB and; c) CC samples at RTA test conditions.

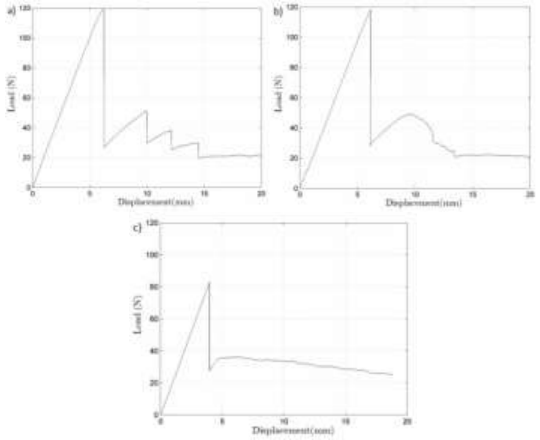


Fig. 3: Load x displacement curve of a) co-bonded; b) secondary bonded and; c) co-cured specimens at RTA conditions under Mode I tests.

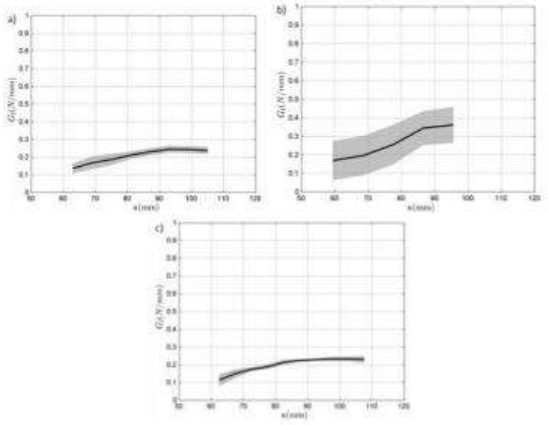


Fig. 4: Mode I energy release rate for a) CB; b) SB and c) CC samples at ETW test conditions.

4. Conclusions

Through the analysis of water absorption and diffusion in the composite joints and subsequent mechanical tests, it is observed that environment greatly affect the resistance of joints based on adhesives, reducing the mechanical properties of the joints, particularly the toughness values of the structure when compared with the results found in the open literature for samples without environmental conditioning.

Acknowledgments

This project is partially supported by the CNPq processes 126346/2016-0, 142761/2016-8, 800319/2016-8 and 800392/2016-7, Capes 1543373, FINEP 0114018300 and FAPESP 2015/16733-2. The authors also acknowledge the Laboratory of Aerospace Structures and Laboratory of Materials and Processes at ITA for providing the infrastructure and equipments needed for the development of this work.

References

[1] AKAY M. Bearing strength of as-cured and hygrothermally conditioned carbon fibre/epoxy composites under static and dynamic loading. Composites. v. 23. n. 2, p.101, mar 1992.

[2] FERNANDES R.L et al. Effect of moisture on pure mode I and II fracture behaviour of composite bonded joints. International Journal of Adhesion & Adhesives, v.68, p.30–38, 2016.

[3] ASTM D 5528 – 01: Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken, 2007.

[4] ASTM D 5229/D5229M – 12: Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. West Conshohocken, 2010.

[5] LILJEDAHL C. D. M et al. Characterising moisture ingress in adhesively bonded joints using nuclear reaction analysis. International Journal of Adhesion & Adhesives, n.29, p. 356–360, 2009.

[6] ZHANG Y., et al. Absorption and glass transition temperature of adhesives exposed to water and toluene, International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 50, p. 85-92, 2014.

[7] RODRIGUES, T.A.F. Determination of the fracture envelope of an adhesive joint as a function moisture. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto, Jul, 2015. Portugal.

[8] ASHCROFT, I.; et al. Mode I fracture of epoxy bonded composite joints: 1. Quasi-statics loading. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 21, p. 87–99, 2001.

[9] BLACKMAN, B. et al. The behavior of adhesively-bonded composite joints: Effects of rate of test and mode of loading. International Journal of Solids and Structures, v. 49, p. 1434–1452, 2012.

EFFECT OF FIBER BRIDGING ON THE INTERLAMINAR FRACTURE TOUGHNESS OF CO-CURED JOINTS IN CARBON COMPOSITES FOR SEVERAL MODE I/II MIXITY RATIOS

R.C.M.Sales[1,2*], C.B.G.Brito[1], J.L.S. Sena[2], A.F.Sousa[2], R.F.Gouvêa[2], M.A.Arbelo[1], M.V.Donadon[1]

[1]*Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, Brazil*

[2]*Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos, São José dos Campos, 1224712247-014, Brazil*

**rita.sales@fatec.sp.gov.br*

Abstract

The main objective of this research is to investigate the fiber bridging influence on fracture toughness of co-cured (CC) carbon/epoxy composite joints under Mode I, Mode II and Mixed Modes I/II at different mixity ratios (G_{II}/G_T=35%, G_{II}/G_T =50% and G_{II}/G_T =75%). As the mixity ratio increases from pure Mode I to pure Mode II, passing through different mixed mode ratios, the high level of fiber bridging initially observed in pure Mode I specimens was gradually reduced until pure Mode II delamination-loading condition is achieved, where no fiber bridging is observed. This phenomenon may be used to explain the R-curve behavior where Mode I was the predominant delamination mode. As another failure process besides fiber bridging mainly rules the failure in modes where Mode II dominates, its behavior also has to be analyzed. The resistance curves of all five modes were in accordance to other previous results found in the literature and the delamination failure envelope for the co-cured composite joints could be obtained.

Keywords: Fracture Toughness, Mixed Mode I/II, Co-cured Joints, Carbon Fiber Composites, Unidirectional Laminates

.

1. Introduction

In the last fifty decades, the use of composites materials has increased in aeronautical, aerospace and civil structures. Due to their high mechanical properties, these structures are frequently subjected to severe loading conditions. The stresses that arise from those ultimate loads can promote failures between layers, phenomena that is called delamination. A better understanding on these failure processes is needed to develop design criteria that enables prediction of damages in this type of structures. Delamination is one of the main failure modes found in composite laminates, which can be divided into Mode I, Mode II, Mode III, and Mixed-Mode failure modes. Aircraft structures are subjected to combination of these modes, therefore the characterization of mixed mode delamination is important, because it allows the association between initiation and growth of delamination process under action of modes I and II simultaneously [1-3].

Recently, the importance of bridging mechanisms in the analysis of delamination has been widely recognized. Delamination bridging, in fact, is often accompanied by large scale bridging phenomena, which may arise from different sources, such as reinforcements, grain bridging and fiber bridging, and may enhance interlaminar fracture toughness as delamination extends [4].

The analysis of fiber bridging process in composite joints is important to understand the contribution of modes individually (mode I and mode II) and their contributions on mixed-mode tests. Therefore, the main objective of this

research is to investigate the fiber bridging process in co-cured carbon/epoxy composite (T800/39002C) joints under Mode I, Mode II and Mixed Modes I/II at different mixity ratios (G_{II}/G_T =35%, G_{II}/G_T =50% and G_{II}/G_T =75%).

2. Materials and methods

2.1. Materials

The pre-impregnated T800/3900-2C was used to manufacture the CC joints (Toray). 2 prepreg laminates $[0^{\circ}]_{13}$ were united and autoclaved at a temperature of 177°C during 8h. A Teflon® film (0.085 mm width) was inserted between the mid-plane to simulate an initial crack.

The specimens were cut from the laminated panel according to dimensions indicated in the ASTM standards for each test. The specimens' dimensions are presented in Tab 1.

Tab 1. Specimens' dimensions according with fracture toughness tests.

Fracture toughness test	Specimens' dimensions (mm)	Insert size (mm)	Standard
DCB	170x20x5,1	60	ASTM D5528 [5]
4ENF	140x20x5,1	40	Martin *et al.* [6]
MMB	170x20x5,1	37	ASTM D6671 [7]

2.2. Methodology

In order to analyze the fiber bridging effect in the T800/3900-2C, Double Cantilever Beam (DCB) tests were performed for pure Mode I, Four Point Bend End Notched Flexure (4ENF) for pure Mode II and Mixed Mode Bending (MMB) for the other mixed-modes.

The DCB and MMB tests followed the methods described in the D5528-01[5] and ASTM D6671[7], respectively. The tests were carried out using an Instron 5500 R universal testing machine equipped with a 2 kN load cell. The load was applied at a rate of 1 mm/min. The tests were conducted at 25 °C and relative humidity of 50 %. For pure mode II, Four Point Bend End Notched Flexure (4ENF) method was used. This method was described by Martin and Davidson [6]. To perform the mode II tests a load cell of 30 kN was used and the specimens were loaded at constant displacement rate of 0.3 mm/min.

The B-K criterion, proposed by Benzeggagh and Kenane [8], was used to fit experimental data and understand the contribution of each mode in delamination, being given by Eq.1:

$$G_T = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC})\,(G_{II}/G_T)^{A} \quad (1)$$

Where G_T corresponds to the sum of G_I and G_{II} for mixed-mode and G_{IC} and G_{IIC} correspond to the interlaminar fracture toughness for pure modes I and II, respectively The choice for the B-K criterion is settle because after experimentally obtaining G_{IC} and G_{IIC}, A is the last parameter that needs to be specified, making it simpler compared to others [9].

3. Results and discussions

Tab. 2 presents only the contribution of Mode I for each test: the initial toughness values (G_{Ii}) and the propagation toughness values (G_{If}) experimentally obtained Tab.2: Mode I contribution obtained for each tested mixity ratio.

	G_{Ii} [N/mm]	G_{If} [N/mm]
Mode I	0.102	0.26
Mode I/II 35%	0.08	0.12
Mode I/II 50%	0.19	0.35
Mode I/II 75%	0.21	0.25
Mode II	0	0

The values presented in Tab.1 can be explained by the fiber bridging effect that appears when mode I contribution is high. It can be observed that initiation toughness is lower than during stable propagation, which is explained by the fiber bridging presented during fracture [10,11],

Fig. 1 presents the relation between the propagation and initial values of G_I during each test. It can be noticed the percentage of fiber bridging contribution from pure modes I to II. The percentage of fiber bridging decrease because the sliding movement between laminates that occurs in mode II cuts the fibers instead of pulling them out from matrix (as happens when

the material gets apart from each other during mode I) [12,13].

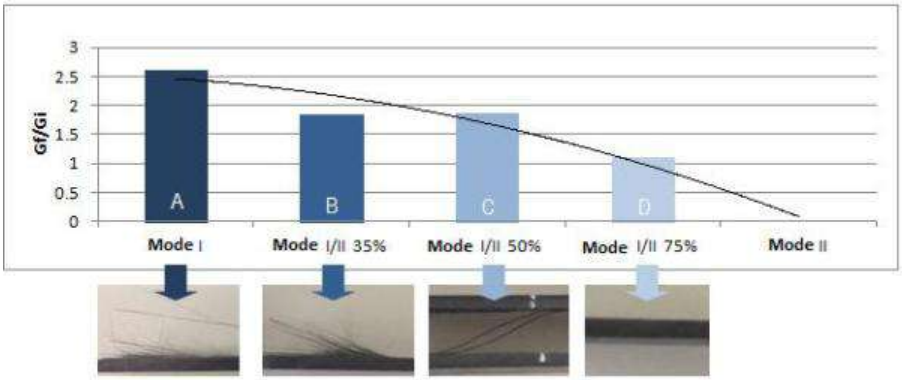


Fig. 1: Difference between Gi and Gf.

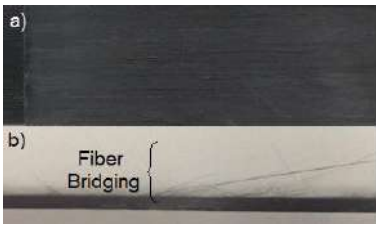


Fig. 2: Fracture surface top and side views of a co-cured sample opened after Mode I test at RTA conditions.

In the beginning of loading (Fig.2), no fiber bridging was observed because crack propagates in the laminate toughened interlayer, so the fracture toughness was a result essentially from matrix fracture. As the crack grows and failure becomes interlaminar, fiber bridging was developed and consequently, energy was also released to peel and break the fibers, reaching a plateau higher than the initiation values for longer crack lengths when steady-state is achieved [14].

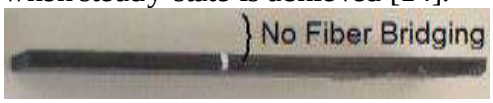


Fig.3: Side view of a co-cured sample tested under mixed-mode 75% of mode II at RTA conditions.

Fig.3 shows the side view of a co-cured sample tested under mixed-mode 75% of mode II at RTA conditions showing the absence of fiber pulled out from matrix, effect that contributes more for pure mode I than for pure mode II fracture toughness.

As the mixity ratio increased from pure Mode I to pure Mode II, passing through the mixed modes, the high level of fiber bridging initially observed in pure Mode I specimens gradually disappeared until pure Mode II, where no fiber bridging could be noticed. This phenomenon is used to explain the R-curves behavior of fractures where Mode I is predominant, while another failure process, besides fiber bridging, mainly governs the failure in modes where Mode II dominates. The resistance curves of all five modes were in accordance to other previous researches [14-16].

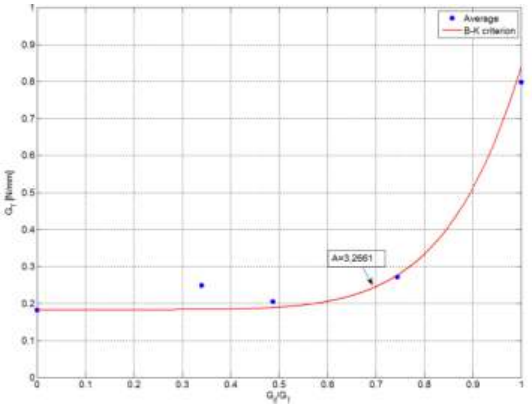


Fig. 4: Failure envelope of CC, set using B-K criterion under RTA condition.

In the final of this study, the failure envelope for this co-cured composite laminate could be obtained (Fig.4). The failure envelope (Fig.4) starts from pure mode I, passing by the different mode I/mode II ratios and finally reaches pure mode II. It was observed that CC joints have their behavior dominated by mode I until mixity ratios around 60%G_{II}/G_T. This trend has been found in literature [17], but it greatly varies depending on material and manufacturing process applied [18,19].

4. Conclusions

The study of fiber bridging process in co-cured joints is an important matter to predict how failure occurs in this kind of material. The fiber bridging process only occurs during the opening process that happens when the contribution of mode I is more significant. If Mode II contribution increases, a sliding movement between laminates occurs, cutting fibers instead of pulling them out from matrix. The B-K curve showed the increase of mode II contribution on failure process and that mode I was dominant until a mixity ratio around 60%, which is confirmed by the presence of fiber bridging showed in Fig. 1. The observed pronounced bridging effect at lower G_{II}/G_I may be related to the weak interface between fiber and matrix of the composites studied herein.

Acknowledgments

This project is partially supported by the CNPq processes 126346/2016-0, 142761/2016-8, 800319/2016-8 and 800392/2016-7, Capes 1543373, FINEP 0114018300 and FAPESP 2015/16733-2. The authors also acknowledge the Laboratory of Aerospace Structures and Laboratory of Materials and Processes at ITA for providing the infrastructure and equipments needed for the development of this work.

References

[1] ARBELO M.A., et al. Análise numérica de laminados de materiais compósitos sujeitos a delaminação em modo misto I-II, In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, ABCM, Campina Grande, Brazil, 2010.

[2] SALES R.C.M. et al., Mixed Mode I + II interlaminar fracture toughness of reinforced carbon fiber laminates manufactured by VARTM and HLUP: A comparative study, 2nd BRAZILIAN Conference on composite materials – BCCM2, September 15-18, São José dos Campos-SP, Brazil, 2014.

[3] SALES R. C.M. et al., "Influence of temperature on interlaminar fracture toughness of a carbon fiber-epoxy composite material", advanced materials research, v. 1135, p. 35-51, 2016.

[4] BRUNO D., GRECO, F. An efficient model of mixed-mode delamination in laminated composites including bridging mechanisms simulation modelling practice and theory, v. 11, p. 465–481, 2003.

[5] ASTM D 5528 – 01: Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. West Conshohocken, 2007.

[6] MARTIN, H.; DAVIDSON, B. Mode ii fracture toughness evaluation using four point bend, end notched flexure test. In: plastics, rubber and composites. v. 28, n. 8, [s.l.: s.n.], 1999.

[7] ASTM. D6671/D6671-M: Standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. West Conshohocken, 2006.

[8] BENZEGGAGH, M.; KENANE, M. Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus. Composites science and technology, n. 56, p. 439-449, 1996.

[10] STAMOULIS, G. et al. On the experimental mixed-mode failure of adhesively bonded metallic joints. International journal of adhesion and adhesives, v. 51, p. 148-158, 2014.

[11] SPEARING, S.; EVANS, A. The role of fiber bridging in the delamination resistance of fiber-reinforced composites. Acta metallurgica et materialia, v. 40, n. 9, p.2191-2199, 1992.

[12] SHAHVERDI, M.; et al. Mixed-mode quasi-static failure criteria for adhesively-bonded pultruded GFRP joints. Composites: Part A, n. 59, p. 45-56, 2014.

[13] LIU, S. et al. An investigation of hygrothermal effects on adhesive materials and double lap shear joints of CFRP composite laminates. Composites Part B, n. 91, p. 431-440, 2016.

[14] YE, L.; FRIEDRICH, K. Fibre bridging in double cantilever beam specimens and its effects on mode I interlaminar fracture toughness. Journal of Materials Science Letters, n. 11, p. 1537-1539, 1992.

[15] MORAIS, A.; PEREIRA, A. Application of the effective crack method to mode I and mode II interlaminar fracture of carbon/epoxy unidirectional laminates. Composites: Part A, n. 38, p. 785-794, 2007.

[16] MOHAN, J.; et al. Mixed-mode fracture toughness of co-cured and secondary bonded composite joints. Engineering Fracture Mechanics, n. 134, p. 148-167, 2015.

[17] KNIGHT, N.; et al. Fracture mechanics analyses of subsurface defects in reinforced carbon-carbon joggles subjected to thermo-mechanical loads. AIAA 2011-2050, 2011.

[18] BUI, Q. A modified Benzeggagh-Kenane fracture criterion for mixed-mode delamination. Journal of composite materials, v. 45, n. 4, p. 389-413, 2011.

[19] DUCEPT, F.; et al. Mixed mode failure criteria for a glass/epoxy composite and an adhesively bonded composite/composite joint. International journal of adhesion and adhesives, n. 20, p. 233-244, 2000.

MORPHOLOGICAL STUDY OF A BRAKE STATOR DISC MANUFACTURED IN CFRC COMPOSITE

M.A.M. Souza[1,2]*; L.C. Pardini[1,2]
[1] Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA),
[2] Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)
Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) Pça Mal. Eduardo Gomes, 50 – V. das Acácias. São José dos Campos, SP,Brazil
*mappsouza@hotmail.com

Abstract
Carbon fiber reinforced carbon composites (CFRC) are widely used in aircraft manufacturing on braking systems since the advent of Concord. Since the 1990s, big companies such as Boeing and Airbus have assumed braking systems composed of rotors and stators manufactured in CFRC composites as frequent items on their products. The excellent combination of mechanical properties (modulus ~ 100 GPa), thermal and low density (1.7-2.0 $g.cm^{-3}$), as well as excellent resistance to oxidation under higher temperatures, associated with stable tribological behavior, make CRFC composites indispensable for the production of high performance braking systems. This work shows the material characterization of aeronautical brake disc used in the AMX-A1 aircraft (EMBRAER), evidencing its reinforcing architecture, as well as the presence of a pyrolytic matrix composed of pirolytic carbon.

Keywords: aeronautical brake system, CFRC, morphological study

1. Introduction

Carbon materials are generally observed by reflection under an optical microscope because of their high absorption coefficients at visible wavelengths. Therefore, most optical studies on CRFC composites use reflection in polished samples[1].

The determination of reinforcement geometry is performed by image analysis obtained by optical microscopy.

Optical microscopy in polarized light (OMPL) is used to classify the composite carbon matrix type. The solid pink tone in the carbon matrix represents the material having absence of optic activity, typically related to a vitreous carbon matrix. Composite having optically active carbon surfaces can exhibits colored tones varying among blue, yellow and pink. This feature is typical of a synthetic polycrystalline graphite and pyrolytic matrices[1]. The deposited pyrolytic carbon can also be identified by the formation of a typical image of a maltese cross around the fiber[2,3].

2. Materials and methods

2.1. Materials

The sample analyzed was obtained from a carbon stator disc of the AMX-A1 aircraft, showed in Figure 1.

Fig.1. Stator disc of the AMX-A1 aircraft. External diameter= 250 mm, internal diameter= 130 mm.

2.2. Methodology

The morphological characterization of the sample was performed by using optical microscopy (OM) using an Olympus BMH microscope with a 640 x 480 pixel and 24-bit analogic camera, under optical microscope installed in the Laboratory of Materealography (LEMAT). Located in the AMR/IAE (Materials Division/Institute of Aeronautics and Space).

3. Results and discussions

The determination of reinforcement geometry was performed by analysis of images obtained by optical microscopy shows that AMX-A1 carbon composite has a great complexity in its reinforcement pattern, as shown in Figure 2 and 3. It was found that the configuration of the preform was assembled with layers of a flat fabric that is interleaved by discontinuous fibers, leading to an arrangement near to a three-directional reinforcement of fiber arrangement.

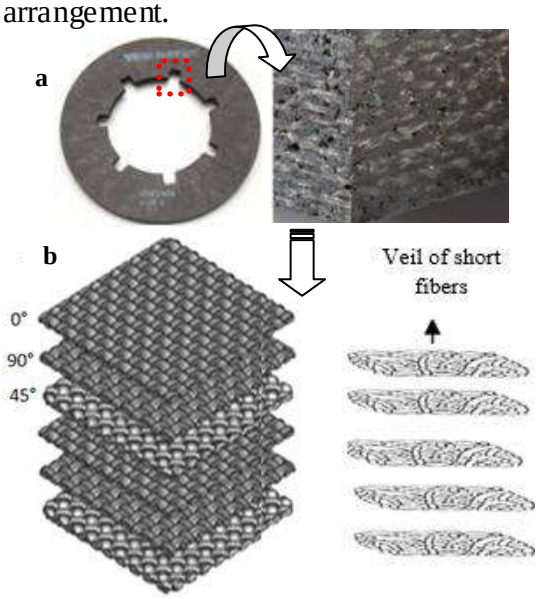


Fig. 2. Scheme of a CFRC composite reinforcement geometry: a) the detail of the composite material obtained from the brake disc of AMX-A1 aircraft; b) assembly scheme of the fabric reinforcement.

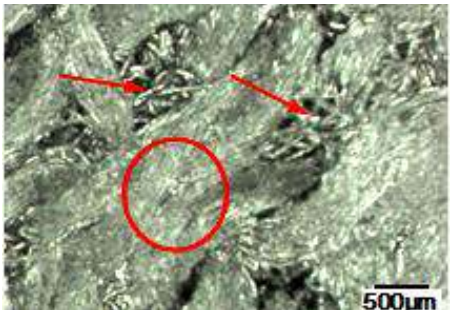


Fig.3: Composite surface. Arrows indicate some of the visible areas of short fiber veil. The regions bounded by circles highlight the preform areas with fabrics of continuous fibers.

The reinforcement design is composed of a stacking of flat fabrics in 0 °, 90 ° and 45 ° directions, intermixed by carbon fiber staple fibers. The stacking sequence is composed of 10 sets of carbon fiber fabric/carbon fiber mat. This reinforcement configuration is similar to that of other commercial brake discs[4].

Optical microscopy images from the carbon composite obtained under polarized light, shows a typical pyrolytic carbon feature of the matrix. Figure 4 shows, in detail, the classic effect of a maltese cross like structure associated with a laminar structure pyrolytic carbon deposited around carbon fibers. Pyrolytic carbon is obtained by Chemical vapor deposition (CVD) [5].

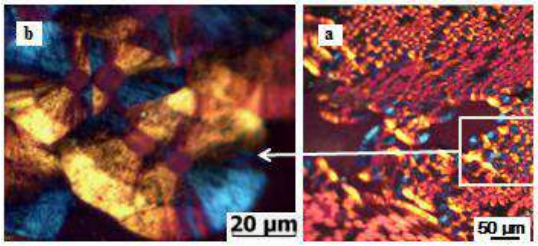


Fig. 4. The sequence of pictures, from a and b shows the carbon matrix around carbon fibers having a pyrolytic carbon deposition

4. Conclusions

The material characterization of the carbon stator disc from a brake system of the AMX-A1 aircraft, shows a complex geometric structure, using fabrics and non-woven carbon (veil). A near three-directional reinforced pattern was found.

The use of pyrolytic matrix indicates the concern in obtaining a composite with high graphite content.

References

[1] SAVAGE, G., *Carbon-carbon composites*, London, Chapman & Hall, 1993.

[2] VALLEROT, J.-M.; BOURRAT, X. Pyrocarbon optical properties in reflected light. Carbon, v. 44, n. 8, p. 1565-1571, July 2006.

[3] SOUZA, M. A. M.; PARDINI, L. C.. Identificação do Tipo de Carbono Pirolítico por Meio da Técnica do Ângulo de Extinção. In: V SCTI 2016 - Simpósio de Ciência e Tecnologia do Instituto de Estudos Avançados, 2016, São José dos Campos. V SCTI 2016, 2016

[4] MANOCHA, L. M. High performance carbon-carbon composites. Sadhana, v. 28, part 1-2, p. 349-358, Feb.-Apr. 2003.

[5] PIERSON, H. L. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Noyes Publications, p. 141-165, Jan. 1993

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO GRAFITE DERIVADO DA REAÇÃO ENTRE SIC E FE

N. Araya[1]*; G.O. Neves[1], T. Bendo[1], C. Binder[1], A.N. Klein
[1] *Universidade Federal de Santa Catarina*
*nicolas.araya@labmat.ufsc.br

Resumo

Cálculos termodinâmicos de diagramas de fases realizados com o software Thermo-Calc® demostraram a possibilidade de obter grafite através da reação entre carbeto de silício (SiC) e ferro, obtendo como produto uma matriz de aço contendo nódulo de grafita rodeados de Fe α estabilizado pela difusão de Si no Fe. Neste trabalho é analisada a obtenção de grafite a partir da dissociação de SiC numa matriz ferrosa. São apresentadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e espectroscopia Raman dos nódulos de grafite. Os resultados demonstram que o grafite obtido a partir da dissociação do SiC é do tipo turbostrático com um espaçamento interplanar do plano basal (002) ≥ 0.34 Å e uma razão ID/IG no espectro Raman de 0.321.

Palavras-chave: Grafite turbostrático, SiC, Compósitos autolubrificantes.

Abstract

Thermodynamic calculations of phase diagrams performed with the Thermo-Calc® software demonstrated the possibility of obtaining graphite through the reaction between silicon carbide (SiC) and iron, obtaining as a product a steel matrix containing graphite nodule surrounded by Fe α stabilized by diffusion of Si in Fe. In this work the graphite production from the dissociation of SiC in a ferrous matrix is analyzed. The scanning electron microscopy (SEM) and transmission (MET) and Raman spectroscopy analyzes of the graphite nodules are presented. The results demonstrate that the graphite obtained from the SiC dissociation is of the turbostricted type with a baseline plane interplanar spacing (λ 0.34 Å) and a Raman ID / IG ratio in the Raman spectrum of 0.321.

Keywords: Turbostrático graphite, SiC, Self-lubricating composites

1. Introdução

O crescente desenvolvimento da sociedade e a tecnologia tem motivado o desenvolvimento de novos e melhores materiais ao longo da história, uma das principais preocupações na área da engenharia mecânica é o desenvolvimento de componentes mecânicos com elevada resistência mecânica e baixo atrito[1-3]. Neste contexto é que tem sido desenvolvidos novos aços autolubrificantes[4] produzidos por moldagem de metal por injeção (MIM) e sinterização assistida por plasma (PADS)[5]. O fenômeno de auto-lubrificação destes materiais é produzido pela geração in-situ de grafite ao interior de material produto da dissociação de SiC na matriz de ferro[6]. Atualmente tem sido estudadas as caraterísticas microestruturais e tribológicas destes aços[7,8] sendo verificada a influência da microestrutura da matriz metálica e das propriedades dos nódulos de grafite no material gerados na resistência ao desgaste e o coeficiente de atrito atingidos em ensaios de deslizamento recíproco. O objetivo do presente trabalho é estudar a reação entre SiC e Fe em amostras produzidas por compactação e sinterização, apresentando as características microestruturais do componente sinterizado e as características do grafite gerado como produto da dissolução de SiC numa matriz de Fe.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A tabela 1 apresenta as características técnicas dos pós utilizados na realização do presente estudo.

Tab. 1. Pós utilizados no trabalho.

Material	Fornecedor	Pureza	d50 (μm)
Fe	Höganas	99,87%	30
SiC	Cobral	98.71%	10

2.2. Metodologia

Primeiramente, foi realizado um cálculo termodinâmico de um diagrama de fases pseudo-binario Fe-SiC através do software Thermo-Calc® com o objetivo de determinar uma composição adequada para a realização do estudo. Após a determinação da composição as amostras foram produzidas através da mistura dos pós na proporção definida por 45 minutos em misturador do tipo "Y", seguida da compactação uniaxial em matriz com diâmetro de 10mm com pressão de 500MPA e de sinterização em forno resistivo tubular numa atmosfera de 95%Ar 5%H por 1 hora a 1150°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As amostras sinterizadas foram polidas e atacadas com Nital 2% segundo a preparação metalográfica padrão para ser levadas ao microscópio ótico Leica-DM4000 M. Para caracterização da grafita obtida na reação, as amostras foram fraturadas e levadas ao microscópio electrónico SEM-FEG JEOL JSM-6701F.

Para a microscopia de transmissão as amostras fraturadas foram colocadas no ultrassom utilizando o método estabelecido por Rebelo[9] e analisadas utilizando o microscópio JEM-1011 TEM. Por último foram realizadas análises de espectroscopia Raman do grafite obtido da reação, do grafite comercial e do grafite de um ferro fundido cinzento para efeitos de comparação, utilizando um microscópio Raman marca RENISHAW modelo inVia 2000 com laser de argônio (λ 514.5 nm).

3. Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o diagrama de fases pseudo-binário Fe-SiC calculado através do software Thermo-Calc®, utilizando a base de dados TCFE7.

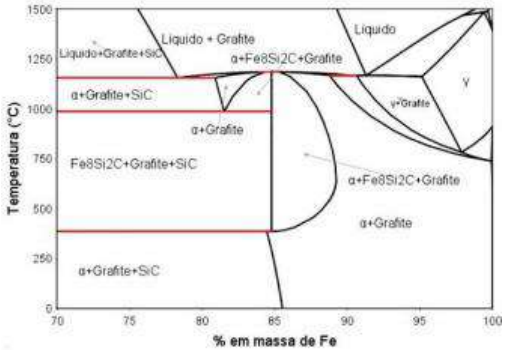


Fig. 1. Diagrama de fases Fe-SiC .

A partir do diagrama foi determinado que concentrações entre 3 e 10% SiC tem a capacidade de gerar grafite no volume do material e ainda ter fase γ suficiente para permitir ter uma matriz tratável termicamente durante o resfriamento das peças como exposto por de Mello et al[8].

A Figura 2 apresenta a microestrutura das amostras de Fe + 5SiC preparadas metalograficamente e atacadas com Nital 2%. Na microestrutura podem ser observados os nódulos de grafite rodeados de uma região de α-Fe estabilizado pela dissolução de Si na matriz. Devido ao fator geométrico na ocorrência do fenômeno, obtido pela mistura de pós, o resultado microestrutural obtido neste trabalho tem um formato completamente diferentes dos pares de difusão estudados por Backhaus-Ricoult[10] e por Tang et al.[11] nos quais o grafite se apresenta como precipitados de menores a 1 μm numa matriz de silicetos de ferro e de liga Fe-Si.

A Figura 3 apresenta uma microscopia eletrônica de um dos nódulos de grafite gerados indicando a presença de folhas de grafite dentro de nódulo e indicando a sua espessura.

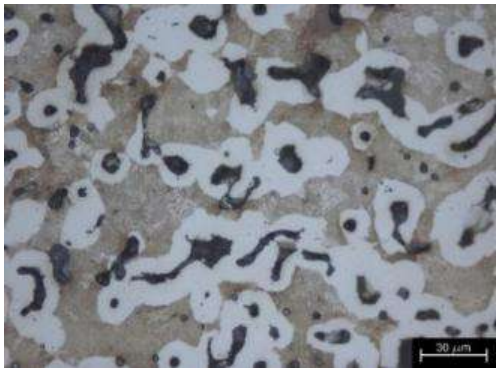


Fig. 2. Micrografia da liga Fe + 5SiC.

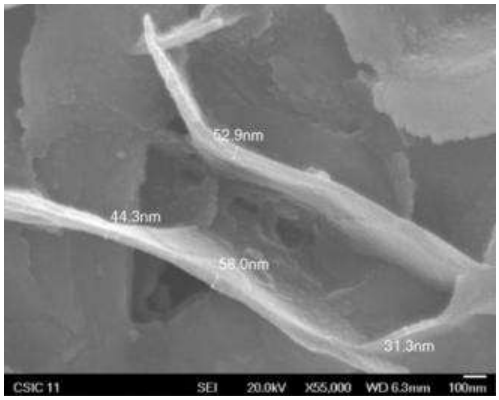


Fig. 3. Imagem FEG-SEM do grafite presente no material.

A Figura 4 apresenta uma folha de grafite observada por meio de microscopia eletrônica de transmissão e a sua correspondente difração: na imagem pode se observar a caraterística turbostrática do cristal de grafite através do desalinhamento dos pontos no espaço reciproco e da distância interplanar, a qual foi calculada como 3.418 Å, sendo maior aos 3.334 Å do grafite cristalino[9].

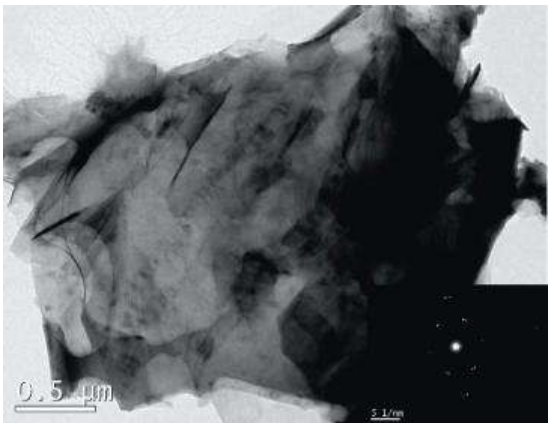


Fig. 4. Microscopia eletrônica de transmissão de uma folha de grafite produzida pela dissociação de SiC em Fe

A Figura 5 apresenta os espectros Raman pertencentes a amostras de ferro cinzento, grafite convencional e do grafite presente nas amostras de Fe + 5SiC. A Tabela 2 apresenta os parâmetros do ajuste dos espectros Raman para as amostras de Fe + 5SiC, grafite comercial (d50 0,83 µm) e ferro cinzento.

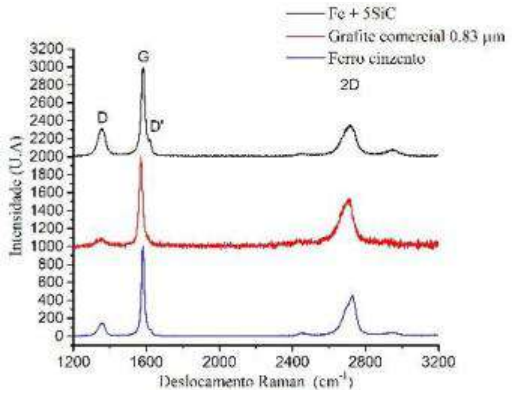


Fig. 5. Espectros Raman de amostras de Fe + 5SiC, grafite comercial e ferro cinzento.

Tab. 2. Analise comparativo do espectro Raman.

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	ID/IG
Fe + 5SiC	1355	1582	0.321
Grafite comercial	1351	1570	0.075
Ferro cinzento	1355	11581	0.155

Segundo a literatura a banda D posicionada próxima de 1360 cm-1 no espectro Raman e a banda de D´(~1620 cm-1) estão relacionadas à presença de defeitos na estrutura dos materiais grafíticos[12], principalmente a razão ID/IG tem sido utilizada como um indicativo de defeitos estruturais sendo ademais inversamente proporcional ao tamanho de cristalito do grafite segundo a relação Tuinstra-Koening[13]. O formato da banda 2D é também um indicativo do tipo de empilhamento das camadas de grafeno num material grafítico, o grafite completamente cristalino (como o HOPG) apresenta uma banda 2D formada por 2 ou mais picos[14-16] enquanto num material com empilhamento completamente turbostrático a banda 2D pode ser ajustada com um único pico lorentziano[15]. Da Figura 5 pode se concluir que o grafite do ferro cinzento e o grafite comercial estão mais próximos do empilhamento cristalino (pela presença de dois ou mais picos na banda 2D)[17] que o grafite presente no material Fe + 5SiC cuja banda 2D pode ser ajustada por um único pico lorentziano com uma FMWH de 70 cm^{-1}.

4. Conclusões

Foi estudada a dissolução de SiC numa matriz de Fe, a partir da simulação do diagrama pseudo-binario Fe-SiC. Os estudos demonstraram que o grafite formado precipita na forma de nódulos rodeados de fase de ferro α rica em silício, que estes nódulos são formados por folhas de grafite nanométrico, que a estrutura deste grafite é turbostrática e que ele tem caraterísticas diferentes a outros materiais grafíticos tais como o grafite comercial ou o grafite no ferro cinzento. O fato de apresentar um empilhamento turbostrático é de particular interesse na utilização do grafite como lubrificante sólido, já que a presença de defeitos e falhas de empilhamento facilita o cisalhamento dos cristais de grafite, diminuindo o coeficiente de atrito.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, BNDES e à Embraco pelo suporte financeiro na realização do presente trabalho.

Referências

[1] HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. Tribology International, v. 47, p. 221–234, 2012. Elsevier.

[2] HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; NYLUND, N. O.; MÄKELÄ, K.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. Tribology International, v. 78, p. 94–114, 2014. Elsevier.

[3] HOLMBERG, K.; SIILASTO, R.; LAITINEN, T.; et al. Global energy consumption due to friction in paper machines. Tribology International, v. 62, p. 58–77, 2013

[4] BINDER, C.; HAMMES, G.; SCHROEDER, R.; et al. "Fine tuned" steels point the way to a focused future. Metal Powder Report, v. 65, n. 4, p. 29–37, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026065710701089>. Acesso em: 30/7/2014.

[5] MACHADO, R.; RISTOW, W.; KLEIN, A. N.; et al. Industrial plasma reactor for plasma assisted thermal debinding of powder injection-molded parts. US7718919 B2. Google Patents. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US7718919>.

[6] BINDER, C.; BENDO, T.; PEREIRA, R. V.; et al. Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites. Powder Metallurgy, v. 5899, n. March 2017, p. 1–10, 2016. Taylor & Francis.

[7] CAMPOS, K. R.; KAPSA, P.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B. Tribological evaluation of self-lubricating sintered steels. Wear, v. 332–333, p. 932–940, 2015. Elsevier.

[8] DE MELLO, J. D. B.; BINDER, C.; HAMMES, G.; KLEIN, A. N. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. Wear, v. 301, n. 1–2, p. 648–655, 2013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164813000215>. Acesso em: 30/7/2014.

[9] REBELO, D. Morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerados pela dissociação de sic na sinterização de ligas ferrosas, 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[10] BACKHAUS-RICOULT, M. Solid State Reactions Between Silicon Carbide and Various Transition Metals. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 1281, p. 1277–1281, 1989

[11] TANG, W. M.; ZHENG, Z. X.; DING, H. F.; JIN, Z. H. Control of the interface reaction between silicon carbide and iron. Materials Chemistry and Physics, v. 80, n. 1, p. 360–365, 2003

[12] CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; NEVES, B. R. A.; DANTAS, M. S. S.; JORIO, A. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges. Physical Review Letters, v. 93, n. 24, p. 5–8, 2004.

[13] TUINSTRA, F.; KOENIG, L. J. Raman Spectrum of Graphite. The Journal of Chemical Physics, v. 53, n. 5, p. 1126–1130, 1970.

[14] CANTARERO, A. Raman scattering applied to materials science. Procedia Materials Science, v. 9, p. 113–122, 2015.

[15] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

[16] JORIO, A.; FILHO, A. G. S. Raman Studies of Carbon Nanostructures. Annual Review of Materials Research, v. 46, p. 357–382, 2016.

[17] PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 9, n. 11, p. 1276–1291, 2007.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO MARACUJÁ E CANA-DE-AÇÚCAR

Almeida, R.P.[1]; Barros, I.C.L.[1]*; Pacheco, J. G. A.[2]
[1] *Universidade Federal Rural de Pernambuco;* [2] *Universidade Federal de Pernambuco.*
*Iclbarros@gmail.com

Resumo

Novos precursores de carvões ativados (CA) obtidos de subprodutos carbonáceos da agricultura, tais como o resíduo lignocelulósico da semente do maracujá e o bagaço da cana-de-açúcar, foram submetidos à ativação com $ZnCl_2$ na proporção de 1:1 (m/m). Após repouso de 24 h, os sólidos foram ativados termicamente a 450ºC/30min produzindo as amostras: CAM e CAB, respectivamente. Os resíduos foram caracterizados por teor de umidade, de cinzas e densidade aparente; e os carvões por FTIR, DRX, TG, análise elementar e fisiossorção de N_2. Espectros FTIR mostraram o desaparecimento das bandas características dos materiais lignocelulósicos (1300 – 900 cm^{-1}), confirmando a carbonização via pirólise dos resíduos. Teores de carbono para CAM e CAB, ficaram na faixa de 61,2% e 57,5%, sendo considerados altos; além de um aumento na razão C/H, atribuído ao aumento da aromaticidade. Estabilidade até 800ºC e fase amorfa, foram observadas mediante TG e DRX de ambos os carvões.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar, carvão ativado, maracujá, resíduo.

Abstract

New activated carbon precursors (AC) obtained from agricultural carbonaceous by-products, such as the lignocellulosic residue of the passion fruit seed and the sugarcane bagasse, were subjected to $ZnCl_2$ activation in a ratio of 1:1 (m/m). After resting for 24 h, the solids were thermally activated at 450 °C/30min producing the samples: CAM and CAB, respectively. The residues were characterized by moisture, ash and apparent density; And the coals by FTIR, XRD, TG, elemental analysis and N_2 physosorption. FTIR spectra showed the disappearance of the characteristic bands of lignocellulosic materials (1300 - 900 cm^{-1}), confirming the carbonization through pyrolysis of the residues. Carbon contents for CAM and CAB were in the range of 61.2% and 57.5%, being considered high; Besides an increase in the C/H ratio attributed to the increase in aromaticity. Stability up to 800ºC and amorphous phase were observed by TG and XRD of both coals.

Key words: Activated carbon, passion fruit, residue, sugarcane.

1. Introdução

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa de forma microcristalina, que apresenta uma pequena quantidade de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. É caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida como gasosa [1]. Diversos modelos têm sido propostos para explicar a estrutura do carvão ativado. Segundo Rodríguez-Reinoso[2], sua estrutura pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de "raspas de madeira" com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros. Um dos maiores empecilhos no uso do

carvão ativado é o seu preço comercial. Visando reduzir esses custos, têm sido empregados subprodutos carbonáceos da agricultura. Estes resíduos derivados de vegetais e/ou minerais, quando ativados, tornam-se sólidos porosos com grande capacidade de adsorção.

No Brasil, região caracterizada por vasta diversidade de espécies vegetais, é gerado grande quantidade de resíduos ainda não estudados quanto ao seu reaproveitamento. Pesquisas recentes com borra de café, serragem de eucalipto e bagaço de maçã mostraram que esses resíduos podem originar carvão ativado com alta qualidade e baixo custo, substituindo os adsorventes químicos atualmente utilizados pelo setor industrial[3]. Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo investigar o emprego da semente do maracujá e o bagaço da cana-de-açúcar na preparação de carvão ativado para uso como suporte de catalisadores heteropoliácidos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a preparação dos CAs produzidos a partir dos resíduos da semente do maracujá e bagaço da cana-de-açúcar, foram utilizados béqueres de 50 mL, pipetas graduadas de 10 mL, pistilo e almofariz, cápsulas de porcelana de 100 mL, cadinhos de porcelana 100 mL, bastão de vidro, papel de filtro faixa azul, kitassato de 1000 mL e espátula; Além dos equipamentos, como dessecador, estufa e mufla, sendo utilizado como agente ativante o Cloreto de Zinco P.A., e água deionizada.

2.2. Metodologia

2.2.1. Preparação do carvão ativado

Tanto as cascas da semente de maracujá, como o bagaço de cana-de-açúcar, foram carbonizados em forno mufla a 450 ºC/30 min. Para a ativação química, foi utilizado cloreto de zinco ($ZnCl_2$) na proporção de 1:1 (m/m). A mistura foi homogeneizada e deixou-se descansar por 24 h. Posteriormente, as amostras foram filtradas a vácuo e colocadas em estufa a 50ºC, para retirar à umidade. Depois de seca as amostras foram ativadas termicamente a 450ºC/30min. Decorrido o tempo, as amostras foram resfriadas em dessecador e denominadas de CAM e CAB, para sementes do maracujá e cana-de-açúcar, respectivamente.

2.2.2. Caracterização do resíduo e carvão ativado

Os resíduos da semente do maracujá (SM) e bagaço de cana-de-açúcar (BC), foram caracterizados por teor de umidade e de cinzas[4]. As análises de DRX foram realizadas em um aparelho SIEMENS (D5000), operando com tubo de Cu, sob 30 kV e 30 mA, com passos de 0,02º e faixa de varredura de 5º a 50º de 2θ. As análises térmicas, em um aparelho SHIMADZU (TGA-60WS) com taxa de aquecimento de 10ºC/min sob atmosfera de N_2 o com fluxo de 50mL/min. Os espectros de FTIR dos materiais foram obtidos em espectrômetro SHIMADZU (Iraffinity-1), analisados sob forma de pastilhas contendo 1 % da amostra em relação ao KBr. Para a análise elementar as amostras foram secas e analisadas no equipamento CE Instruments EA1110, onde foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. As curvas de adsorção/dessorção de N_2 foram obtidas a 180ºC em um equipamento Quanta Chrome Nova Win 2. As amostras foram previamente desgaseificadas a 80 °C por 2h. A área superficial foi determinada de acordo com o método Langmuir e o volume de poro foi obtido pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

3. Resultados e Discussões

Os resíduos da semente do maracujá e bagaço de cana-de-açúcar apresentaram baixos teores de cinzas: 1,89 e 1,76%, respectivamente. Quanto aos teores de

umidade, 8,89% para a semente do maracujá e, 3,98% para o bagaço de cana-de-açúcar. Os baixos teores de cinza e umidade encontrados em ambos os resíduos, lhes favorecem como bons percursor de CA[5].

As análises térmicas dos carvões ativados apresentaram perdas de massa similares àquelas observadas para um CA comercial (CAC), sendo 27,8% para CAM e 37,9% para CAB.

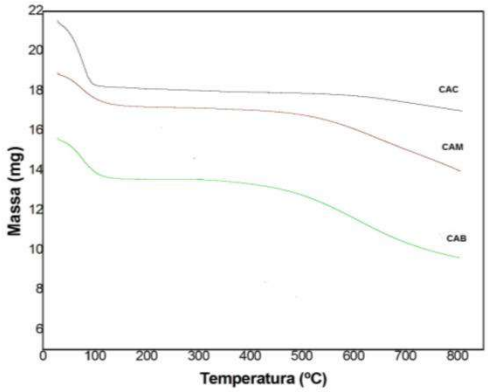


Fig. 1 Curvas TG das amostras CAC (em preto), CAM (em vermelho) e CAB (em verde).

Os resultados de DRX (Fig. 2) mostraram fase amorfa correspondente aos CA's, sendo observado apenas na amostra CAC, uma reflexão ~ em $2\theta = 27º$, atribuída a grafita (C) cristalino, comumente encontrado em carvões[6].

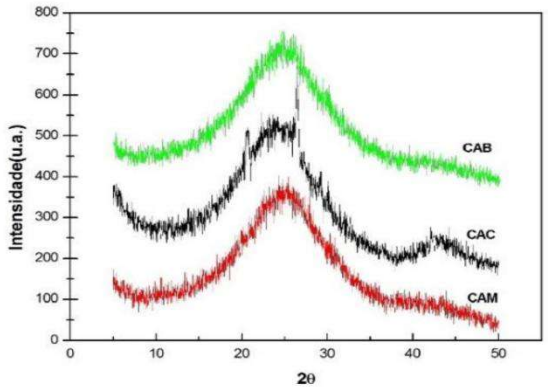


Fig. 2. Espectros DRX das amostras CAC (em preto), CAM (em vermelho) e CAB (em verde).

A análise FTIR (Fig. 3) forneceu informação qualitativa dos grupos funcionais distribuídos na superfície do material adsorvente apontando os prováveis sítios no quais podem ocorrer a adsorção. As bandas referentes a metilas e metilenos na região de 2933 a 2854 cm^{-1} observada no carvão comercial são observadas também no CAM e CAB. O estiramento vibracional C=O (1632 cm^{-1}) seguida do estiramento C=C de aromáticos (1459 cm^{-1}) e vibrações do estiramento C-O (1190 cm^{-1}) obtidas no carvão comercial, podem ser observadas nos CAs produzidos, confirmando assim que o carvão produzido possui os grupos funcionais semelhantes aos do carvão comercial[7].

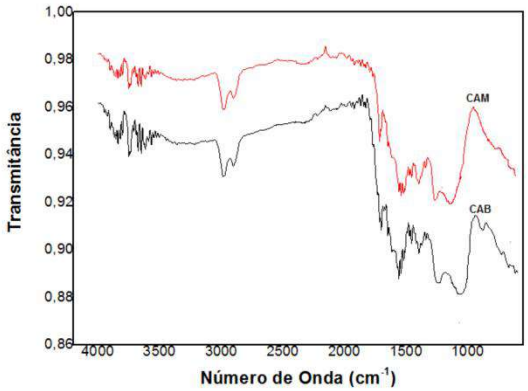


Fig. 3. Espectros FTIR das amostras CAM (em vermelho) e CAB (em preto).

Na análise elementar, observou-se o aumento da porcentagem de carbono das matérias-primas (SM e BC) após o procedimento usado, além da diminuição de hidrogênio, devido à perda de umidade e grupos fenólicos, encontrados na matérias-primas, durante a calcinação. O aumento da razão C/H, indica maior aromaticidade dos materiais produzidos [8].

Tab. 1. Composição química das amostras: SM, BC, CAC, CAB e CAM.

Amostra	C%	H%	N%
SM	50.66	5.71	1.83
BC	40,12	5,92	4,87
CAM	62.12	1.31	1.45
CAB	57.50	3.41	3.02
CAC	73.77	0.94	0.34

Os resultados da adsorção de N_2 evidenciaram que o CAM e o CAB apresentaram microporosidade em grande quantidade além de uma área superficial interna (S_{INT}) próxima da área superficial (S), as quais possuem uma aproximação significativa em relação ao CAC. A área superficial interna (S_{INT}) do CAC (450,01 $m^2.g^{-1}$) mostra valor superior quando comparado ao CAM (199,28 $m^2.g^{-1}$) e ao CAB (179,98 $m^2.g^{-1}$). Por outro lado, quando analisado o volume de microporos para o CAM, observou-se um volume total de poros (V_{TP}) alto e superior ao encontrado para CAB (Tab. 2).

Tab. 2. Área especifica (S) e volume de poro das amostras CAC, CAB e CAM.

Medida	CAC	CAB	CAM
S ($m^2.g^{-1}$)	454,31	178,29	199,31
S_{INT}($m^2.g^{-1}$)	450,01	179,98	192,85
V_{TP}($cm^3\ g^{-1}$)	-	0,1	0,055

A porosidade do carvão é resultado dos diferentes tamanhos e formas dos poros, assim como a profundidade dos mesmos. A heterogeneidade química está associada a diferentes grupos funcionais na superfície do carvão constatando que a capacidade de adsorção depende de vários fatores, especialmente as características texturais do material.

4. Conclusões

Teores de umidade e cinzas mostraram que a casca da semente do maracujá e o bagaço de cana-de-açúcar apresentaram características favoráveis para a produção de carvão ativado. Os resultados de DRX mostraram que os CAs são compostos basicamente por matéria amorfa, e os espectros de FTIR demonstraram grupos funcionais em comum, como álcoois e aromáticos, comumente encontrados em CAC. Com relação à adsorção de N_2, o CAM (199,31 $m^2.g^{-1}$) apresentou maior área especifica em relação ao CAB (178,29 $m^2.g^{-1}$), além de maior volume total de poros, sendo 0,1 $cm^3\ g^{-1}$ para CAM e 0,055 $cm^3\ g^{-1}$ para o CAB. Dessa forma, os resultados demonstraram que a metodologia utilizada foi eficaz para a preparação de ambos os CA's utilizando os resíduos de maracujá e cana-de-açúcar.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos laboratórios LabTecLim/UFPE, LAQIS/UFRPE, e ao CNPq pelo suporte financeiro (PIBIC – 126815/2016-0).

Referências

[1] GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. Carbon, Oxford, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, 2008.

[2] RODRIGUEZ-REINOSO, F. Carbon 36:159, 1998. 16.

[3] ROVANI, Suzimara. Preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios; Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.

[4] ABNT. Assoc. Bras. de Nor. Téc. Carv. Veg.l - Análise Imediata. NBR-8112 (MB1857), 1986.

[5] VALE, A. T. MENDES, R. M., AMORIM, M. R. S., DANTAS, V. F. S. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de Pinhão Manso (*Jatropha curcas*). Cerne, v. 2, p. 267-273, 2011.

[6] LIMA, R. B. Processo para produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixivia alcalina da cinza da casca do arroz. Dissertação – Universidade Federal de Santa Catarina, p. 66. 2010.

[7] RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C. G.; RESENDE, E. C.; GONÇALVEZ, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, árido (PVA) do café. Quim. Nova, v. 32, p. 1139-1143, 2009.

[8] MOTA, E. G. Utilização de H3PW12O40 suportado em carvão ativado, produzido a partir de rejeitos de mamona, como catalisador em reações de esterificação e transesterificação. 2013. 117 p. Dissertação - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE EXTINÇÃO DE CARBONOS PIROLITICOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA E ANÁLISE DE IMAGENS

C.F.A. Von Dollinger[1*], M.A.M. Souza[1], L.C. Pardini[1,2]
[1] Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), [2]Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE): Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) Pça Mal. Eduardo Gomes, 50 – V. das Acácias. São José dos Campos, SP, Brasil
*christian.dcta@gmail.com

Resumo

A característica da seção transversal de um carbono pirolítico, quando analisada por microscopia óptica de luz polarizada, tem as feições de uma *cruz de malta* devido à birrefringência do material. A análise da microestrutura pode ser realizada pela medida do ângulo de extinção (Ae), realizando-se a rotação do analisador no sentido anti-horário, até a extinção da imagem da *cruz de malta*. O Ae é definido como o ângulo onde a intensidade de reflexão é mínima. No presente trabalho é utilizado um microscópio óptico com sistema de aquisição de imagens acoplado. Foi analisada uma seção de uma garganta de tubeira de foguete e medido o ângulo de extinção em luz policromática, com utilização de um filtro de banda estreita na faixa de 550 nm. Foram capturadas uma série de imagens variando-se 1 grau no analisador.

Palavras-chave: Carbono pirolítico, ângulo de extinção, microscopia óptica, análise de imagens

Abstract

The cross-sectional characteristic of a pyrolytic carbon, when analyzed by optical microscopy of polarized light, has the features of a maltese cross due to the birefringence of the material. The analysis of the microstructure can be performed by measuring the extinction angle (Ae), rotating the analyzer counterclockwise until the malt cross image is extinguished. Ae is defined as the angle where the reflection intensity is minimal. In the present work an optical microscope with coupled image acquisition system is used. A section of a rocket nozzle throat was analyzed and the extinction angle in polychromatic light was measured using a narrow band filter in the 550 nm range. A series of images were captured by varying 1 degree in the analyzer.

Keywords: pyrolytic carbon, extinction angle, optical microscopy, image analysis

1. Introdução

Os materiais utilizados em sistemas de tubeiras de foguete requerem uma combinação de características como capacidade de isolamento térmico, baixa massa específica, desgaste controlado, dissipação térmica controlada e baixo coeficiente de expansão volumétrica [1,2].

Uma das maneiras de se fabricar esse componente é a partir de uma preforma, ou seja, um reforço constituído por um leito de fibras de carbono, que pode apresentar diferentes arranjos estruturais, que é posteriormente densificado por repetidos ciclos de CVD/CVI (*Chemical Vapour Deposition/ Chemical Vapour Infiltration)*. Nesse processo um percursor gasoso é decomposto sobre o leito de fibras, formando depósitos em camadas cônicas concêntricas, gerando assim um compósito de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono (CRFC). Posteriormente, por meio de tratamentos térmicos, o compósito de carbono de baixa cristalinidade é gradativamente ordenado (grafitizado), de modo a se obter as propriedades finais requeridas, sendo denominado carbono pirolítico ou pirocarbonos [3,4]. A deposição dos carbonos pirolíticos é

influenciadas por fatores como temperatura, concentração do precursor carbonoso, tempo e natureza do substrato, gerando assim uma variedade de microestruturas características.

O carbono pirolítico pode então apresentar várias microestruturas e formas de ocorrência, além de propriedades de isotropia ou anisotropia. Estudos iniciais por microscopia óptica com luz polarizada permitiram classificar as microestruturas observadas da seguinte forma: isotrópico (ISO), exibindo poucas ou nenhuma cruz de malta, laminar escuro (DL), laminar liso (SL), apresentando cruz de malta bem definida, laminar rugoso (RL), apresentando várias cruzes de malta de aspecto irregular e regenerativo laminar (ReL) bastante anisotrópico e grafitizável[4-7].

As diferentes classificações refletem um aumento no grau de ordenamento das microestruturas observadas, o que foi confirmado com outras técnicas mais refinadas como microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons espectroscopia Raman, entre outras[6]. Entretanto essas técnicas são complexas, dependendo de equipamentos de custo elevado e técnicos capacitados.

Uma das primeiras técnicas de caracterização dos carbonos pirolíticos, ainda hoje muito utilizada é a medição do ângulo de extinção (Ae). Essa técnica é rápida e fácil, requerendo apenas um microscópio óptico metalográfico com dois polarizadores cruzados [4-7]. O carbono pirolítico é um material bi-refringente, isto é, o índice de refração depende da orientação cristalográfica, o que causa a reflexão de um feixe de luz incidente em duas direções correspondentes a direção ordinária ***o*** paralela ao plano basal da célula unitária do grafite, e a direção extraordinária ***e*** paralela ao eixo c, conforme mostrado esquematicamente na Figura 1.
Os feixes refletidos possuem diferenças de amplitude e apresentam uma defasagem de fase óptica que dependem dos índices de refração e interferem no plano do analisador A, conforme mostrado na Figura 1. A rotação do analisador em um ângulo θ = Ae, medido a partir da posição da cruz de malta, provoca uma interferência destrutiva e um dos braços da cruz é extinto [3,4].

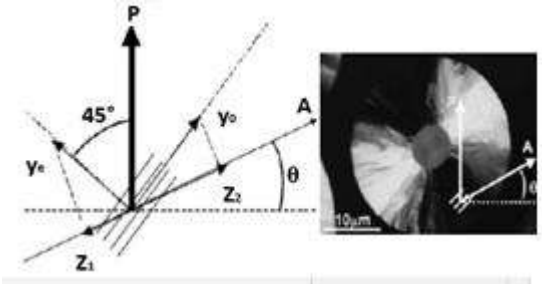


Fig.1. Representação esquemática da bi refringência do carbono pirolítico e Ae [3].

A Tabela 1 apresenta uma comparação correlacionando os tipos de carbono pirolítico com suas respectivas massas específicas e ângulo de extinção correspondente.

Tab.1. Classificação dos carbonos pirolíticos [8].

Carbono pirolítico	Ângulo de Extinção (Ae)	Massa específica (g/cm^3)
ISO	< 4º	d ~ 1,6
DL	4º < Ae < 12º	1,6 < d< 1,8
SL	12º < Ae <18º	---
RL	> 18º	2,0 < d < 2,1
ReL	> 22º	---

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Seção de uma garganta de tubeira de foguete, com massa específica de ~1,90 g/cm^3, fornecida pelo Instituto de Aeronáutica e Espaço.

2.2. Metodologia

Foi preparado um corpo de prova materialográfico de uma amostra de uma seção da tubeira perpendicular ao fluxo de calor que incide a partir do motor foguete. Foi adotado o procedimento da norma

ASTM E3 [9]. A amostra foi embutida, lixada e polida em pasta de diamante 1 µm e sílica coloidal 0,06 µm

A amostra polida foi observada em um microscópio óptico Leica, modelo DMR-XP, com as seguintes configurações: lente Objetiva Leica 50x Fluotar, sistema de polarização cruzada com compensador de λ (530nm) e filtro de interferência verde (546 nm), condição essa denominada *luz verde*.

Para efeito comparativo foi também realizada uma medição do ângulo de extinção em luz policromática polarizada, sem o compensador λ e sem o filtro de interferência, condição referida no presente trabalho como *luz branca*.

A captura de imagens foi realizada utilizando uma câmera digital Carl Zeis modelo Axiocam 105 Color (2560x1920 pixels) e um microcomputador com o sofware Zeiss Axiovison instalado.

Inicialmente, observando-se a amostra pela ocular do microscópio, o goniômetro do analisador foi girado até que se observou a imagem característica da cruz de malta. Neste ponto, foram capturadas uma série de imagens variando a posição do analisador em intervalos de 1°. Para determinar exatamente o início do aparecimento da cruz de malta e a extinção de um de seus braços foram capturadas imagens antes e depois desses referidos pontos.

Posteriormente, as imagens foram analisadas pelo aplicativo de *imageJ*, determinação do Ae.

3. Resultados e discussões

Uma imagem representativa obtida com luz polarizada para a seção da tubeira analisada é mostrada na Figura 3.

Sequências de imagens capturadas para a determinação do ângulo de extinção segundo as condições experimentais listadas na Tabela 2 são apresentadas nas Figuras 4 a 6.

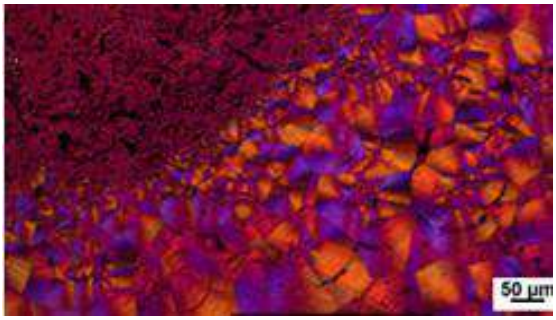


Fig. 3. Vista geral da microestrutura da tubeira obtida em luz polarizada

Tab. 2. Arranjos experimentais para a medições de Ae

Condição	luz	quadrante
1	verde	1°
2	verde	4 °
3	branca	4 °

Fig. 4. Sequência de imagens capturadas para a determinação do ângulo de extinção segundo a condição 1.

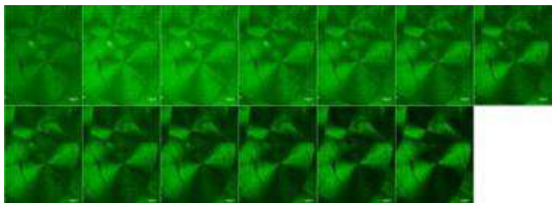


Fig. 5. Sequência de imagens capturadas para a determinação do ângulo de extinção para a condição 2.

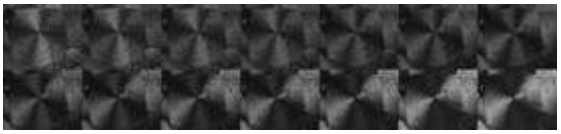


Fig. 6. Sequência de imagens capturadas para a determinação do ângulo de extinção para a condição 3.

Analisando-se as sequências de imagens apresentadas nas Figuras 4 a 5 percebe-se que é difícil estimar visualmente o ponto de mínimo, ou seja, onde ocorre a extinção de um dos braços da cruz de malta.

Para dirimir essa dúvida foi utilizada a função *z-plot*, do aplicativo *imageJ*. Foi escolhido como ponto de medição uma pequena circunferência no ponto na bissetriz entres os braços da cruz de malta. Essa função retornou o valor da intensidade de brilho na região medida. Os resultados são apresentados na Figura 7.
Os resultados foram ordenados tomando-se como parâmetro o ponto onde era possível distinguir claramente a cruz de malta. Esse ponto correspondeu à 14ª imagem.

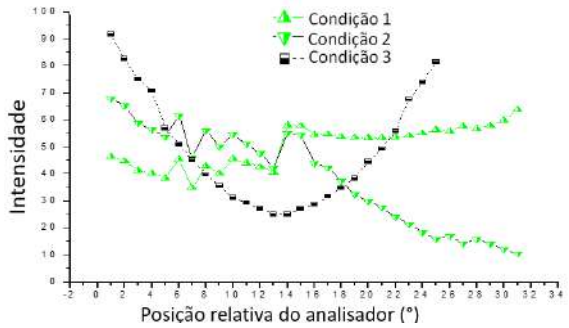


Fig. 7. Intensidade luminosa medida pela função z-plot.

Nota-se na Figura 7 que, para as condições 1 e 2, utilizando filtro de banda estreita e filtro λ, ocorreu uma descontinuidade perceptível entre as imagens 13 e 14. O ponto 13, de menor intensidade, foi adotado como referência para a determinação dos ângulos de extinção. Por outro lado, nos pontos de extinção notou-se uma inflexão nas curvas de intensidade. Os resultados obtidos, combinando-se análise visual e gráfica são apresentados na tabela 3.

Tab. 3. Valores determinados para o Ae

Condição	quadrante	inicio	fim	Ae°
1	1	13	3	10
2	4	13	25	12
3	4	13	26	13

Observa-se que houve a variação em 1° para as medidas nas condições 1 e 2, com a utilização do filtro de banda estreita 546 nm e filtro λ. Por outro lado, sem a utilização de filtros ópticos, o valor do ângulo de extinção foi superior, o que está de acordo com o previsto na literatura [6-7].

A região analisada apresentou um carbono pirolítico com ângulo de extinção compatível com a morfologia laminar escuro. Uma amostragem mais ampla será necessária para determinar a morfologia predominante e avaliar a dispersão do método proposto nesse trabalho.

4. Conclusões

- O método proposto mostrou-se viável para a determinação do ângulo de extinção em pirocarbonos.
- A utilização de análise de imagens proporciona uma maior precisão por minimizar a influência da acuidade visual na determinação dos ângulos de extinção.
- Medidas adicionais são necessárias para determinar a dispersão dos resultados medidos pelo método proposto no presente trabalho e determinar a morfologia predominante dos carbonos pirolíticos no compósito.

Referências

[1] Fitzer, E., Manocha, L. M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Berlin: Springer-Verlag 1988. 343p.

[2] Savage, G. Carbon/Carbon composites. Londos,: Chapman & Hall, 1993.390p.

[3] Bourat, X., Pyrocarbon performances and characterization. World Conference on Carbon, Jun 2009, Biarritz, France. T11 (ID792), 10 p., 2009.

[4] Bourat, X.; Trouvat, B.; Limousin, G.; Vignoles, G.L. Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light. **Journal of Materials Reseach**, v. 15, n. 1, p. 92-101, 2000.

[5] Reznick, B., Huttinger, B, K.J ***Carbon*** 40 (2002) 617 –636

[6] Vallerot, J., Bourat, A.M., Chollon, A. **Carbon** 44 (2006) 1833–1844

[7] Santos, J.J.S. Fabricação de carbonos estruturais pelo processo de densificação rápida usando precursores de origem vegetal. 2015. 131 f. Tese ((DCTA/ITA/TD-018/2015).

[8] Delhaes P. In: Allendorf MD, Bernard C, editors, Proceedings of Euro CVD-11, 1998, pp. 486–95, part 4. Electrochemical Society Proceedings, v. 97-25).

[9]ASTM E3. *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. ASTM . 2001

DETERMINAÇÂO DA TEXTURA OPTICA EM GRAFITES POLICRISTALINOS

C.F.A. Von Dolllinger[1] ; L.C. Pardini[1,2]
[1] *DCTA/IAE/AMR;* [2] *DCTA/ITA*
**christian.dcta@gmail.com*

Resumo

Grafites são materiais carbonosos policristalinos sintéticos. No presente trabalho foi realizada a caracterização microestrutural de grafites policristalinos sintéticos utilizados na fabricação de tubeiras de foguetes, por meio de microscopia óptica de luz polarizada e técnicas de análise de imagens. Foi determinado o índice de textura óptica (OTI) e a porosidade nas amostras analisadas. A porosidade calculada foi respectivamente, 4%, 9% e 19 %. Os valores de OTI calculados foram, respectivamente 8µm, 11 µm e 14 µm.

Palavras chave: grafite, domínios ópticos, análise de imagens

Abstract

Graphites are synthetic polycrystalline carbonaceous materials. In the present work the microstructural characterization of synthetic polycrystalline used in the manufacture of rocket nozzles was carried out, by using polarized light optic microscopy and image analysis techniques. The optical texture index (OTI) and the porosity of the analyzed samples were determined. The calculated porosity was, respectively, 4%, 9% and 19%. The calculated OTI values were, respectively, 8µm, 11 µm and 14 µm.

Keywords: graphite, optical domains, image analysis

1. Introdução

Os grafites policristalinos sintéticos são obtidos mediante uma composição usualmente na forma de coque de petróleo e piche, e em alguns casos aditivos, por exemplo, na forma de negro de fumo ou antracito, que lhes conferem propriedades de interesse industrial. O material é moldado e então submetido a tratamentos térmicos que podem atingir até 2800 °C para conversão total dos materiais orgânicos em carbono.

Durante o processamento vários eventos ocorrem em função da temperatura de tratamento térmico. Inicialmente a volatilização de frações com menor peso molecular, o que resulta em um certo nível de porosidade que afeta diretamente as propriedades mecânicas e térmicas do grafite obtido [1-2].

Posteriormente, ocorre o agrupamento e orientação de moléculas poliaromáticas presentes no piche, em faixas de temperatura bem definidas. Essa orientação forma o embrião dos planos basais presentes no grafite. Como a formação desses planos basais é aleatória, são formados os domínios com propriedades ópticas distintas [1,2].

Particularmente, quando observados em microscopia ótica de luz polarizada, os grafites apresentam uma estrutura de mosaico, de diferentes cores, que definem sua textura óptica. Textura ótica do material pode ser classificada e definida com a presença de regiões isotrópicas e anisotrópicas, denominadas de birreflectância, as quais originam cores de interferência. A textura óptica tem influência marcante nas propriedades mecânicas e térmicas do grafite, como nível de grafitização, resistividade elétrica, reatividade a CO_2 em temperaturas elevadas e resistência mecânica [3,4].

Em geral, mas não exclusivo, as cores observadas são relacionadas à coloração rosa (púrpura) esta associada à orientação perpendicular do plano basal à luz incidente do microscópio, que também pode ser associada à características isotrópicas do domínio. Já as cores azul e amarela são associadas a uma orientação das arestas prismáticas correspondente à $\pm 45^{o}$ em relação à superfície polida da amostra, conforme mostra a Figura 1 [5,6].

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram avaliados três amostras de grafites com massas específicas de 1,92 g/cm^3 (G1), 1,81 g/cm^3 (G2) e 1,70 g/cm^3 (G3). As amostras de grafite foram seccionadas e embutidas, lixadas e polidas segundo a preparação metalográfica convencional.

Para a determinação do nível de porosidade foram selecionados 10 campos com baixo aumento (aumento nominal de 25x) e capturadas 10 imagens representativas.

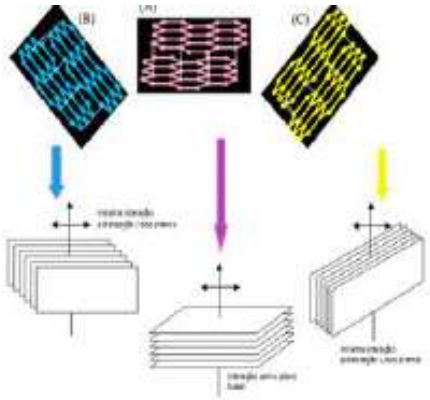


Figura 1: Diferentes cores observadas em grafites na microscopia óptica com luz polarizada [5]

.

As imagens obtidas foram processadas com o aplicativo ImageJ [7] de modo a determinar a fração volumétrica de poros e o tamanho de domínios isocromáticos, segundo procedimento descrito detalhadamente em outro trabalho [8]. A técnica utilizada consiste basicamente em discretizar cada textura de interesse [9-10].

As imagens binarizadas foram analisadas e, para cada unidade isocromática foram determinadas as áreas em μm^2. O diâmetro equivalente foi calculado aproximando-se as áreas obtidas por um circulo de área equivalente. Esse diâmetro equivalente foi utilizado para atribuir um índice de atividade óptica $(OTI)_i$ a cada unidade isocromática, conforme especificado na Tabela 1 [6]. Esses dados foram exportados para o aplicativo Excel e ordenados em ordem crescente de diâmetro equivalente.

Finalmente, o índice de atividade óptica global, para os mesmos domínios isocromáticos foi obtido por meio da equação:

$$OTI = \frac{\sum A_i \cdot (OTI)_i}{100} \qquad (1)$$

Onde A_i é a porcentagem de cada unidade isocromática e OTI é um fator específico, dependente do tamanho e forma de cada área observada conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Componentes de textura ótica do grafite [6].

Componente de textura	Desiginação	OTI
Isotrópico	Sem atividade óptica	0
Mosaicos finos	< 1,5 μm	1
Mosaicos médios	1,5 - 5 μm	3
Mosaicos grossos	5 - 10 μm	5
Domínios pequenos	10 - 60 μm	20
Domínios	> 60 μm	30
Fluxo granular	unidades isocromáticas alongadas de mosaicos coalescidos	20
Fluxo anisotrópico	unidades isocromáticas alongadas	20
Fluxo de domínios	> 10 μm x 30 μm	30

RESULTADOS

A Figura 2 apresenta um exemplo representativo dos passos do processamento de tratamento de imagens para a determinação da porosidade nas amostras de grafite. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2

Tabela 2. Porosidade medida por análise de imagens nas amostras de grafite.

Amostra	Porosidade (%)
G1	3,6 ± 0,6
G2	8,5 ± 1,3
G3	18,9 ± 3,8

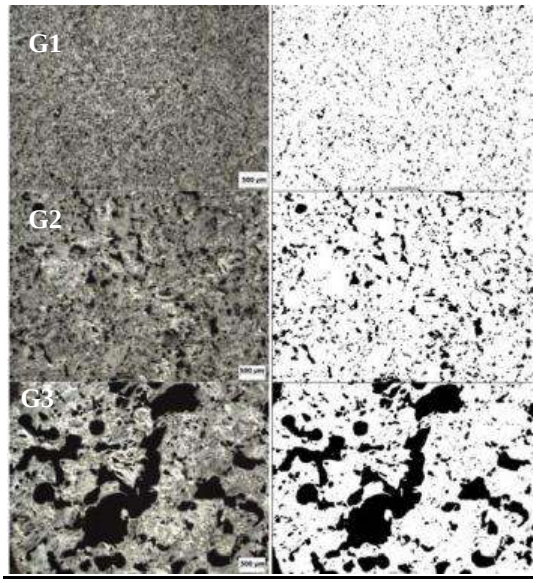


Figura 2. Imagens representativas da porosidade observada nas amostras de grafite G1, G2 e G3 e os respectivos os poros isolados a partir do procedimento de segmentação de imagens.

A Figura 3 apresenta imagens representativas obtidas por microscopia óptica com luz polarizada para os grafites G1, G2 e G3.

A Figura 4 apresenta a sequência do processamento de uma imagem, utilizada para a determinação do índice de textura óptica (OTI) onde se observa o efeito do uso de filtros e técnicas de segmentação das imagens nos tons amarelo, azul e púrpura. Os respectivos índices de atividade óptica calculados são apresentados na Tabela 3.

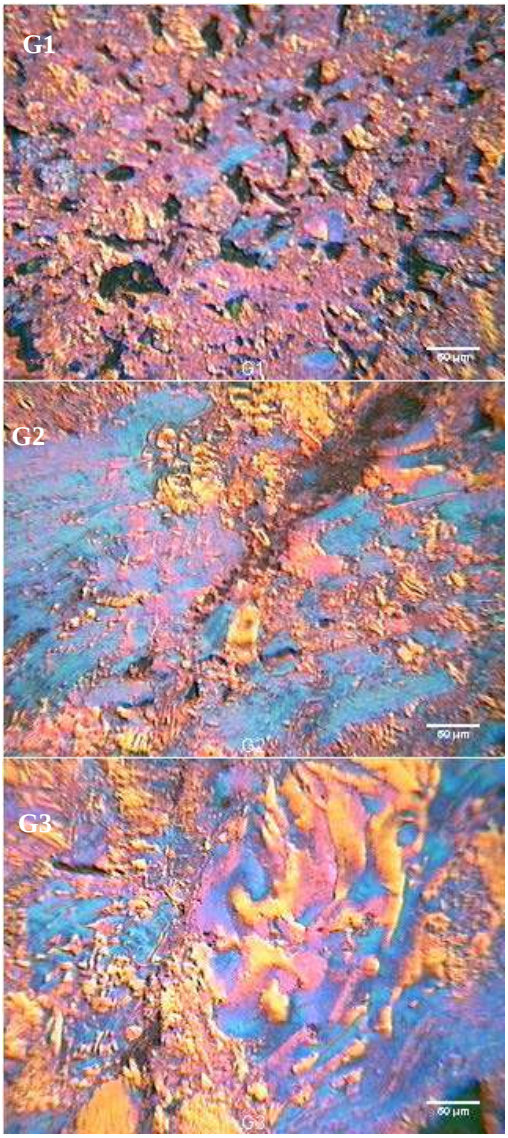


Figura 3. Micrografias obtidas para os grafites G1, G2 e G3. As cores evidenciam os diferentes domínios ópticos.

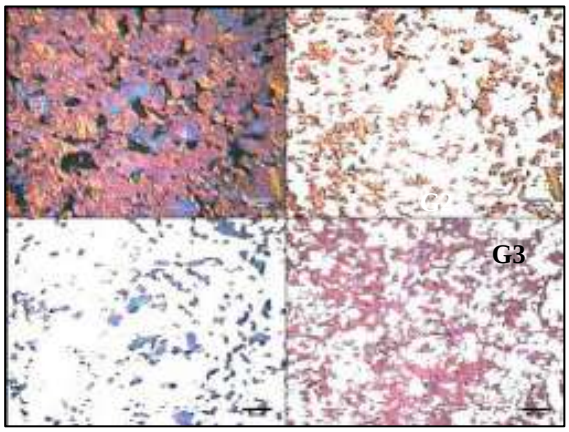


Figura 4. Exemplo representativo da separação em diferentes domínios isocromáticas para o grafite G2.

Tabela 3. Texturas ópticas (OTI) obtidas para as amostras de grafite.

Amostra	OTI (µm)
G1	7,5
G2	10,5
G3	14,1

As distribuições dos tamanhos de domínio óptico para cada grafite são apresentadas graficamente na Figura 5

CONCLUSÕES

Quanto ao nível de porosidade e tamanho de poros, observou-se que $P_{G1} < P_{G2} < P_{G3}$.

Quanto ao tamanho de domínio óptico, os Grafites apresentaram maior concentração na faixa de 1 a 5 mícrons.

A distribuição de tamanhos de domínios ópticos apresentou uma distribuição bimodal, concentradas nas faixas de 1µm a 5 µm e acima de 20 µm.

REFERÊNCIAS

[1] Fitzer, E, Manocha, L.M., Lalit M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Springer Science & Business Media, 1998

[2] Blackman, L. C. F. Modern aspects of graphite technology. London : Academic P., 1970. 320 p.

[3] Blanco, C.; Santamaria, R.; Bermejo, J.; Bonhomme, J.; Menendez, R. Microstructure and properties of pitch-based carbon composites, *journal of microscopy, vol. 196, pt 2, november 1999, pp. 213–224.*

[4] Kgobane, B. L. Preparation and Characterization of Graphitisable Carbon from Coal Solution. PhD Thesis, University of Pretoria, South Africa, 2006.

[5] Forrest, R.A.; Marsh, H. Refletion Interference colours in optical microscopy of carbon. Carbon, Vol. 15, n. 5, pp. 349-350.

[6] Narciso-Romero, F. J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Diez, M. A. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide. Carbon 37 (1999) 1771 –1778.

[7]Schneider, C. A.; Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. (2012), "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", Nature methods 9(7): 671-675, PMID 22930834 (on Google Scholar).

[8] Dollinger, C. F. A. V. . Coppola, T. A. T. S. Pardini, L. C. . Utilização de Análise de Imagens na Caracterização Microestrutural de Grafites Sintéticos. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 10° CBECiMat, 2010, Campos do Jordão - SP. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2010. v. 1. p. 662-669.

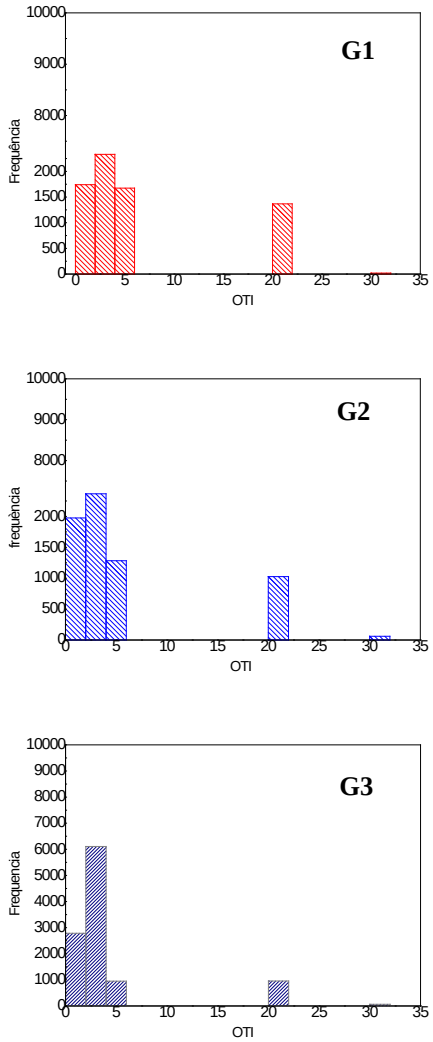


Figura 5. Distribuição dos tamanhos de unidades isocromáticas para os grafites analisados.

[9] Lukac, R.; Plataniotis, K. N. Color Image Processing - Methods and Applications. CRC Press, Boca Raton, USA.2007

[10] Russ, J. C. The Image Processing Handbook. 5th Ed. CRC Press, Boca Raton, USA, 2007.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CABOS DE FIBRA DE CARBONO DOPADO COM POLIANILINA

R. H. Oshiro[1], A. M Cardoso[2], E. S. Gonçalves[2], A. M. Gama[2]
[1] *ETEP Faculdades;* [2]*Instituto de Aeronáutica e Espaço*
**rhoshiro25@gmail.com*

Resumo

Neste trabalho, foi utilizado um aparato do tipo tear para a elaboração dos compósitos a base de resina epóxi, fibra de carbono pura e fibra de carbono com polianilina, a fim de se estudar a influência da polianilina nas propriedades mecânicas da fibra de carbono. As análises foram feitas através de microscopia eletrônica de varredura e a análise termo e dinamomecânica. As micrografias mostraram um filme e alguns aglomerados de polianilina sobre a fibra de carbono. A presença da polianilina sobre a fibra de carbono pode facilitar a delaminação e a diminuição da temperatura de transição vítrea. Através da análise termo e dinamomecânica foi verificada a influência da polianilina sobre os módulos de armazenamento e perda, assim como na diminuição da temperatura de transição vítrea. Além disso, foi percebido a influência do espaçamento dos cabos de fibra de carbono nas propriedades mecânicas do compósito.

Palavras-chave: Fibra de carbono, Polianilina, DMTA.

Abstract

A kind of pin loom has been used for the preparation of the composite based on epoxy resin, pure carbon fiber or carbon fiber with polyaniline in order to study the influence of polyaniline on mechanical proprieties of carbon fiber. Analyzes have been done by scanning electron microscope and dynamic mechanical thermal analysis. The micrographs show a film and some agglomerate of polyaniline on the carbon fiber. Also, the presence of polyaniline on a carbon fiber can make the delamination and the reduction of glass transition temperature easier. Through the thermal and dynamic mechanical analyses, the influence of polyaniline on storage and loss modulus was confirmed as well as the reduction of glass transition temperature. In addition, the influence of distance between carbon fiber strings on mechanical proprieties of the composite was verified.

Keywords: Carbon fiber, Polyaniline, DMTA.

1. Introdução

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que tem sido estudada para diversas aplicações, principalmente, nas áreas civil e militar devido as suas propriedades eletromagnéticas, estabilidade química, facilidade de dopagem e alta condutividade [1][2]. A fibra de carbono é um material extremamente leve e apresenta grande resistência mecânica pelo fato de cada filamento ser a união de milhares de fibras. Este material é amplamente utilizado na indústria aeroespacial pois, além de diminuir o peso da aeronave por volta de 25%, mantém a resistência mecânica dos compósitos estruturais e pode ser utilizado em alta temperatura[3]. Neste trabalho, o objetivo foi verificar se a polianilina incorporada ao cabo de fibra de carbono e o direcionamento das fibras alteram as propriedades mecânicas do compósito polimérico. Para tal, foi utilizado a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). O DMTA é um equipamento que mede a resposta mecânica sob uma carga oscilatória em função do tempo e temperatura.

2. Materiais e métodos

Foram utilizados cabos extraídos do tecido de fibra de carbono 282-50 GRAPHITE *plain-weave* da empresa HEXCEL de 3000 filamentos. A resina epóxi utilizada foi a EPOCAST 50-A1 e o catalisador HARDNER 9816, ambos da empresa HANTSMAN. A PANI utilizada

foi obtida via síntese química através do trabalho de outro aluno. Foi montado um aparato com aspecto de um tear (figura 1) com vários pregos de diâmetro de 1mm fixados nas extremidades laterais, com o espaçamento de 1mm e com a distância entre as duas extremidades de 25cm. Neste tear, foi posicionado um suporte com a espessura de 1,5mm em cada lado para que os cabos de fibra de carbono ficassem no meio da amostra com 3mm de espessura final. Os cabos extraídos do tecido de fibra de carbono foram traçados de modo que até a metade do tear estivessem a uma distância entre os cabos de 1,5mm e a outra metade com uma distância de 2,5mm. Após traçar os cabos, foi aplicada a mistura de 100g de resina epóxi e 14 g de catalizador. A cura foi feita a temperatura ambiente por 3 dias. As amostras foram cortadas no tamanho de 12x35mm na direção transversal e longitudinal (figura 2), gerando corpos de prova para as medidas de análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).

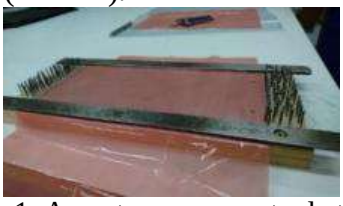


Figura 1. Aparato com aspecto de tear utilizado no processamento dos compósitos.

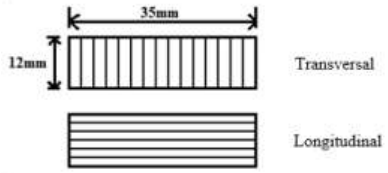


Figura 2. Esquema de montagem e distribuição dos cabos de fibra de carbonopara medidas no DMTA.

Para a preparação das amostras com cabos de fibra de carbono com PANI, após tercer os cabos foi pincelada uma solução contendo PANI. Tal material foi secado em temperatura ambiente durante 4 dias, a fim de se impregnar a PANI nas fibras de carbono (figura 3). Após a secagem, foi aplicada a resina epóxi e curada nas mesmas condições de preparação das amostras sem PANI durante 3 dias (figura 4).

Figura 3. Esquema de preparação dos cabos de fibra de carbono impregnadas com polianilina.

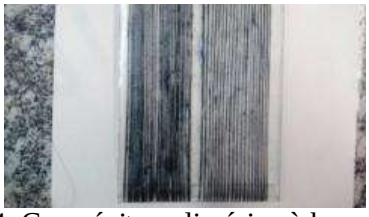


Figura 4. Compósito polimérico à base de fibra de carbono impregnada com polianilina.

Para a análise morfológica foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo LEO 435VP da empresa Zeiss, e para a análise das propriedades mecânicas foi utilizado o DMTA modelo 2980 da TA Instrument. O ensaio foi feito com single cantilever (figura 5) na frequência fixa de 1Hz, pré-carga fixa de 0,01N e temperatura de 25ºC a 170ºC com a taxa de aquecimento de 3ºC/minuto.

Figura 5. *Single cantilever* da análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).

A tabela 1 apresenta a nomenclatura utilizada na identificação das amostras.

TABELA 1 – Legenda utilizada na identificação das amostras.

Amostra	PANI	Direção	Espaçamento entre cabos	Quantidade de cabos
Amostra A	Sem	Transversal	1,5mm	18
Amostra B	Com	Transversal	1,5mm	22
Amostra C	Sem	Transversal	2,5mm	12
Amostra D	Com	Transversal	2,5mm	14
Amostra E	Sem	Longitudinal	1,5mm	6
Amostra F	Com	Longitudinal	1,5mm	7
Amostra G	Sem	Longitudinal	2,5mm	5
Amostra H	Com	Longitudinal	2,5mm	5

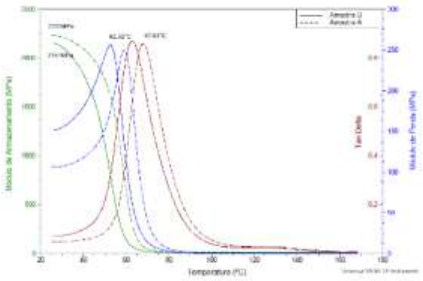
3. Resultados e Discussões

A figura 6 apresenta as curvas de DMTA amostras de A – H e da resina epóxi pura.

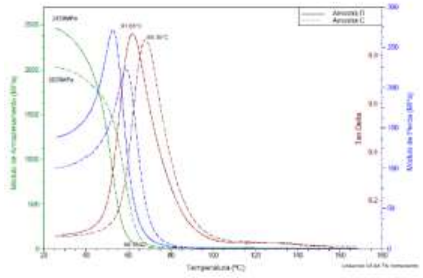
A PANI diminui a temperatura de transição vítrea do compósito em cerca de 4ºC, aproximadamente, para todas as amostras. Alguma queda seria esperada devido a mistura reacional ácida da PANI tendendo a atacar a superfície da fibra, atacando o "*sizing*" para poder aderir a fibra. Além disso, já é consolidado o fenômeno de interação de superfície entre a fibra e a resina epoxídica. Uma vez que a PANI atue como intermediário, surgiu outras interações que, em princípio, perturbam o equilíbrio de interação entre as superfícies originais, gerando outras interfaces: PANI@fibra de carbono e PANI@resina epoxídica. Essas novas interfaces apresentam novos valores de energia, proporcionando, nesse caso, o favorecimento do escoamento nas interfaces do compósito.

A figura 6(d) ainda revela a diferença nos módulos de armazenamento e perda quando se aplica longitudinalmente uma pequena quantidade de cabos de fibra de carbono no interior do compósito. A PANI tem um papel fundamental em ambos os módulos, apresentando assim um material mais sensível a solicitações mecânicas. Alguma diferença também é notável nas figuras 6(a) a 6(c), porém com menor intensidade. Nota-se particularmente a figura 6(b), onde o espaçamento é igual ao da figura 6(d), e a diferença inicial entre os módulos é maior do que sua homóloga na figura 6(a). Assim, o espaçamento influencia principalmente sobre a sensibilidade do material de maneira oposta à presença de PANI. Assim, necessita-se obter um compósito de baixo espaçamento, com presença de PANI necessária e suficiente para que o compósito não delamine. A tabela 2 apresenta os valores de módulo de armazenamento, pico do módulo de perda e tan δ.

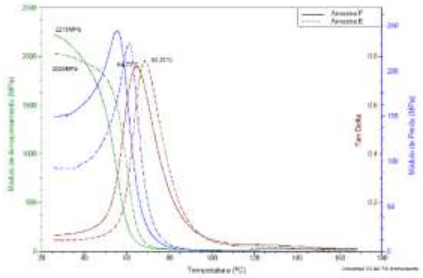
(a)



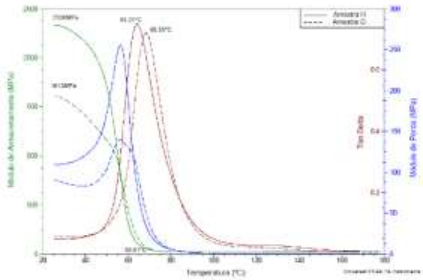
(b)



(c)



(d)



(e)

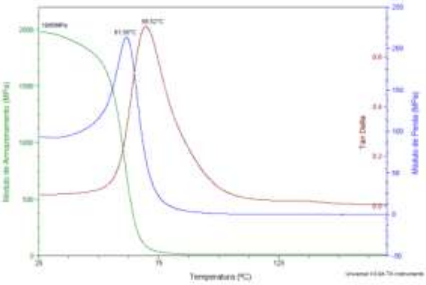


Figura 6. Análise térmica dinâmico mecânica das (a) amostras A e B, (b) amostras C e D, (c) amostras E e F, (d) amostra G e H, (e) epóxi pura

Tabela 2 – Valores da Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.

Amostra	Módulo de Armazenamento	Pico de módulo de perda	Tan delta
A	2232 MPa	59,21°C	68,11°C
B	2151 MPa	52,66°C	62,73°C
C	2026 Mpa	58,98°C	68,11°
D	2457 Mpa	52,66°C	62,26°C
E	2025 Mpa	61,09°C	68,58°C
F	2215 MPa	55,47°C	64,60°C
G	1611MPa	56,64°C	68,35°C
H	2332 Mpa	56,40°C	64,37°C
Epóxi pura	1980 Mpa	61,56°C	69,52°C

Tendo esses aspectos em consideração, através das micrografias apresentadas na figura 7, é possível observar as morfologias dos cabos de fibras de carbono nas condições experimentadas. A presença de PANI cria um filme sobre os cabos, porém, em algumas regiões são formados certos aglomerados, o que pode facilitar ainda mais a delaminação e a diminuição da temperatura de transição vítrea.

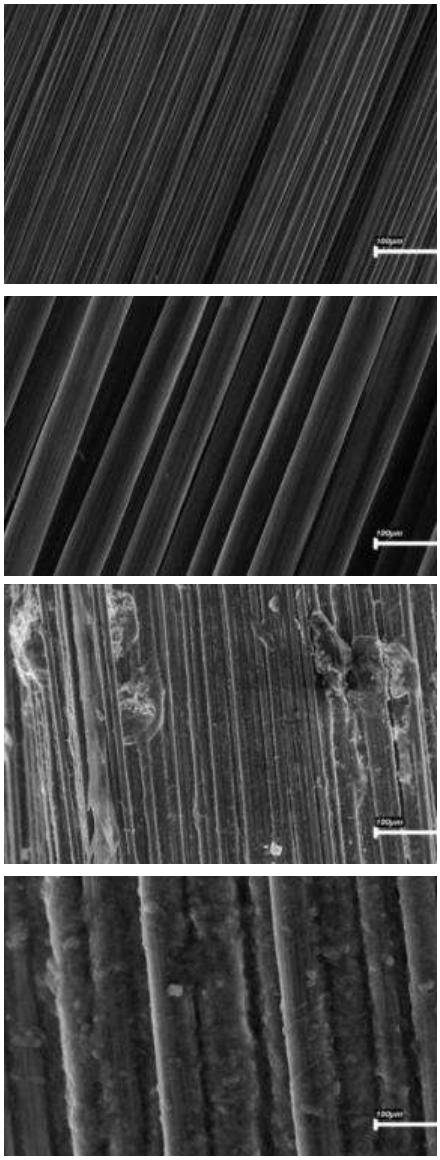


Figura 7. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) Fibra de carbono pura (1000x), (b) Fibra de carbono pura (5000x), (c) Fibra de Carbono com PANI (1000x), (d) Fibra de carbono com PANI (5000x)

A análise morfológica foi feita através de MEV e foram obtidas a seguintes imagens (figura 7) da fibra de carbono pura, sem PANI, e da fibra de carbono com PANI, cada uma com a ampliação de 1000x e 5000x.

4. Conclusões

Neste trabalho foi possível observar que a PANI diminui a temperatura de transição vítrea em aproximadamente 4ºC e, além disso, criou-se um filme e alguns aglomerados sobre o cabo de fibra de carbono. A concentração de PANI pode facilitar a delaminação e causar a queda na temperatura de transição vítrea. A PANI tem uma função essencial nos módulos de armazenamento e perda, isto é, ela o transforma em um compósito mais sensível a solicitações mecânicas. Notou-se também a influência do espaçamento entre os cabos de fibra de carbono nas propriedades mecânicas do compósito.

O estudo de fibra de carbono dopado com polianilina visa agregar propriedades elétricas, capacitiva e condutiva a um compósito termoestrutural cada vez mais utilizado na indústria aeronáutica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (projeto nº 2016/11462-3), ao CNPq (projeto nº 800631/2016-1) e ao IAE.

Referências

[1] MATTOSO L. H. C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**, Química Nova, vol. 19, nº 4, p. 388-399, 1996.

[2] AMARAL T. et al. **Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epóxidica**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 149-157, 2001.

[3] REZENDE, M. C. **O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº 2, p. E4-E10, 2000.

ESTUDO DA LIGA DE CARBONO VÍTREO – GRAFITE OBTIDA A PARTIR DE MISTURA DE PÓS

M. J. Silva[1]; F. Dondeo* [2]
[1]*Universidade Federal de São Paulo – Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos – SP;* [2]*Instituto de Estudos Avançados – Divisão de Fotônica, São José dos Campos – SP*
**fabiofotonica@gmail.com*

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas ligas de Carbono Vítreo Monolítico (CVM)/ grafite comercial pela tecnologia de pós, variando-se a proporção de pós de cada material. O pó de CVM foi obtido a partir de moagem de baixa e alta energia e as amostras foram prensadas uniaxialmente. Analisou-se as características dos pós estudados como o tamanho de partículas e sua composição química por Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Também se caracterizou as amostras prensadas, carbonizadas e polidas quanto à sua densidade aparente e características tribológicas.

Palavras-chave: pó, Carbono Vítreo Monolítico, grafite.

Abstract

In this work, Monolithic Vitreous Carbon (MVC) - graphite alloys were obtained by the powder technology. The monolithic vitreous carbon (MVC) powder was obtained by low and high energy milling process. Alloy samples were obtained by uniaxial pressing. The particle size distribution of the powders was analyzed. Chemical compositions of the powder were studied by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Apparent density and tribological properties were also discussed.

Keywords: powder, monolithic vitreous carbon, graphite

1. Introdução

O grafite é um dos alótropos mais importantes do carbono, possui ligações hexagonais sp^2, boa condutividade térmica e elétrica e boas propriedades tribológicas, frequentemente usado como lubrificante sólido. Por outro lado, o Carbono Vítreo Monolítico (CVM) é um material carbonoso polimérico não grafitizável com diversas propriedades relevantes como baixa densidade, impermeabilidade a gases, boa condução de eletricidade e baixo coeficiente de atrito, apresentando diversas aplicações [1-2].

Apesar do CVM e do grafite possuírem a mesma composição química, eles se diferenciam nas suas estruturas: no caso do grafite, os átomos de carbono formam planos empilhados de anéis hexagonais [3]. De outra maneira, o CVM apresenta estrutura de fitas grafíticas entrelaçadas e desordenadas. Quanto às propriedades, o CVM possui impermeabilidade a gases muito maior que o grafite, inércia química maior, densidade menor e é mais duro que o grafite.

Nesse trabalho, foi adicionado pó de grafite ao pó de CVM para que se forme um compósito com diferentes proporções de CVM e grafite.

Hokao *et al.*[4] analisou as propriedades tribológicas do compósito CVM/grafite, porém preparou o material diferentemente, diluindo pó de grafite na resina precursora de CVM. O seu trabalho mostrou um bom potencial dos compósitos de CVM/grafite como materiais auto-lubrificantes [4].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os materiais utilizados para a preparação da liga foram grafite comercial em pó da empresa Rocol, usado para lubrificante sólido, e peças de CVM produzidas no

próprio laboratório a partir de resina furfurílica.

Para a obtenção do carbono vítreo monolítico se utilizou catalisador ácido adicionado à resina furfurílica e foi realizada carbonização, em atmosfera inerte de N_2, com baixa taxa de aquecimento (0.2ºC/min) até 1000°C. Durante o processo de carbonização, o material polimerizado perde voláteis tornando-se um material carbonoso [1].

As peças de CVM foram mecanicamente trituradas. Após essa etapa, o material foi levado a um moinho de bolas de baixa energia junto com bolas de alumina.

Em seguida, o material foi moído em um moinho tipo planetário Retsch PM 100 CM de alta energia, por 2 h e 30 min com bolas de aço.

2.2. Metodologia

As medidas de granulometria dos pós de CVM retirados do moinho de alta energia e do grafite comercial foram realizadas no analisador de tamanho de partículas Microtrac S3500 que emprega a Difração a laser.

As peças compostas de CVM e grafite foram prensadas uniaxialmente, recarbonizadas e polidas segundo a seguintes composições da Tab. 1.

Tab. 1. Composição das ligas obtidas.

Pó de CVM (% em peso)	Pó de Grafite (% em peso)
100%	0%
85%	15%
70%	30%
50%	50%

Todas as composições de pó acima foram constituídas de pó de CVM moído no moinho de alta energia (MAE) por 2,5 horas. Também foi estudada a composição de 100% em peso de CVM moído por menor tempo no moinho de alta energia (20 min).

Para promover a ligação entre as partículas de pó de CVM e grafite adicionou-se resina furfurílica e catalisador a cada mistura.

Na fase de recarbonização, as peças foram conduzidas ao forno para que ocorresse a carbonização do conteúdo de resina das amostras até 1000 ºC em atmosfera inerte de nitrogênio. Durante a carbonização, o conteúdo de resina adicionada se transformava em carbono vítreo.

Após as recarbonizações, foi medida a densidade aparente final das peças.

No teste realizado com as amostras de CVM/grafite foi utilizado um tribômetro CSM Instruments Pin-on-disk e o pino de alumina como material em contato com a amostra.

3. Resultados e Discussões

A partir do EDS se observou a presença de elementos químicos provenientes do aço adicionados ao pó de CVM moído por 2,5 h. O pó de aço contido no pó de CVM estudado era proveniente do jarro do moinho de alta energia.

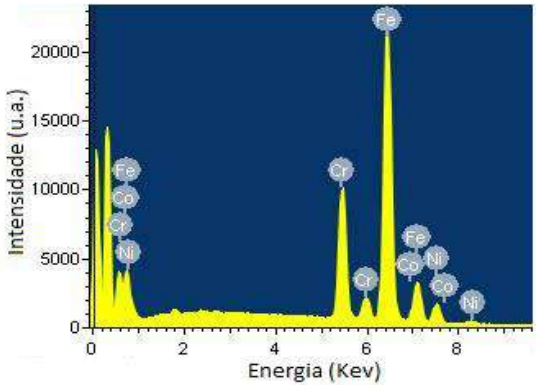


Fig. 1. EDS da amostra mostrando a expressiva presença de ferro.

A Tab. 2 apresenta o valor médio de tamanho das partículas de pó obtidas para diferentes composições estudadas.

Tab. 2. Tamanho médio de partícula dos pós estudados.

Amostra	Tamanho médio de partícula (μm)
CVM moído 2,5 h	3,6

CVM moído 20 min	11,6
Grafite comercial	13,8

Ao analisar a densidade aparente das peças observou-se que a mesma diminuiu com o aumento da porcentagem de grafite na composição (peças compostas de CVM (2,5 h de moagem)/grafite), como pode ser observado na Fig. 2. Isso ocorreu, porque como visto anteriormente no pó de carbono vítreo existe aço, o qual possui densidade de aproximadamente 7,5 g/cm^3, muito maior que os valores de densidade do grafite e carbono vítreo, 2,25 g/cm^3 e 1,50 g/cm^3 [1], respectivamente.

Já para as peças 100% CVM com 20 minutos de moagem (seta na Fig. 2) observa-se uma densidade menor do que a amostra contendo 100% CVM de 2,5 horas de moagem. As peças com menor tempo de moagem de alta energia possuem consequentemente partículas maiores, o que acarretou um empacotamento menor, ou seja, mais poros e menor densidade. Além disso, possuem menor presença de aço do jarro.

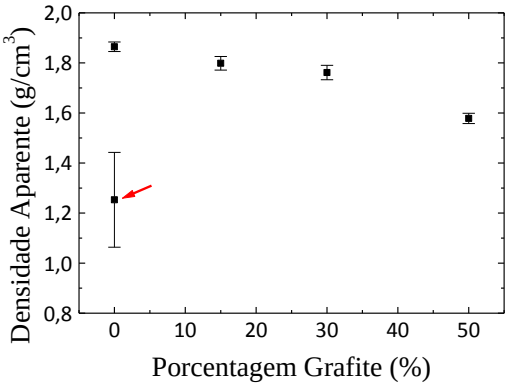


Fig. 2. Densidade das peças após recarbonização.

A amostra de 100% CVM moído por 2h no moinho de alta energia possuiu o menor valor de atrito sendo de 0,087 e aumenta consideravelmente com o acréscimo de grafite na composição, conforme visto na Fig. 3.

Para as amostras com composição total de apenas Carbono Vítreo e diferentes tipos moagens, pode-se analisar que o CVM moído pro 2h por moagem de alta energia (MAE) continuava a apresentar o menor coeficiente de atrito. Esse valor de coeficiente de atrito tende a aumentar com a diminuição da etapa de moagem.

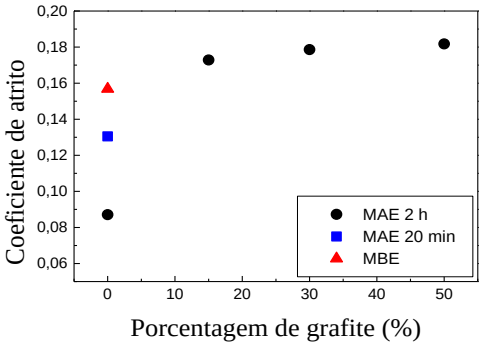


Fig. 3. Coeficiente de atrito médio.

É relevante notar que, contrariamente ao trabalho de Hokao et. al., não foi observada uma redução do coeficiente de atrito com a adição de grafite, lubrificante sólido, ao CVM. No caso de Hokao [4], o menor coeficiente de atrito obtido foi de 0,12 correspondente à liga com 30% de grafite. Naquele estudo, a amostra com 0% de grafite apresentou coeficiente de atrito de 0,21. Portanto, neste trabalho obtivemos um coeficiente de atrito 27% abaixo do melhor valor obtido pelo trabalho de Hokao.

As amostras moídas por 2,5 horas no moinho de alta energia apresentam propriedades ferromagnéticas devido à sua composição com aproximadamente 15% de aço. Essa propriedade, observada na Fig. 4, torna o material aplicável em situações que necessitam de baixo atrito, como visto anteriormente, e de sustentação ou encaixe por magnetismo.

Fig. 4. Amostra de 100% CVM moído por 2,5 h sustentada pelo imã de neodímio.

4. Conclusões

O pó de CVM moído por 2,5 h indicou que as partículas possuíam tamanhos de escalas micrométricas entre 88,0 µm e 0,2 µm.

Observou-se que o pó de CVM possuía aço na sua composição, resultante do desgaste da parede do jarro no processo de moagem de alta energia.

Quanto às propriedades tribológicas, o CVM puro, com maior tempo de moagem, apresentou coeficiente de atrito muito baixo de 0,087, que é ainda menor que os valores do compósito de CVM/grafite do trabalho de Hokao et. al. Essa diferença é atribuída ao fato de amostras desse trabalho serem preparadas a partir do pó.

Essas características tornam o material candidato para aplicação onde se necessita de baixo coeficiente de atrito. Além disso, a presença de aço na sua composição também o torna candidato a aplicações com mecanismos que aproveitem o ferromagnetismo das amostras.

Agradecimentos

Ao Pibic/CNPq pela bolsa de Iniciação Científica da aluna; Ao Marcos Valentim do IEAv; A Priscila Maria Sarmeiro, Dra. Ivone Regina Oliveira e Kelly Mansur da Univap; Dra. Carina Barros Mello do INPE. Ao Dr. Walter Miyakawa por apoio com as imagens de MEV.

Referências

[1] ZARZYCK, J. Materials Science and Technology – a Comprehensive Treatment – Vol. 9 Glasses and Amorphous Materials, ed. R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991.

[2] JENKINS, G. M.; Kawamura K. **Polymeric carbons – carbon fibre, glass and char**, Cambridge, New York, Cambridge University Press, 1976.

[3] COWLARD, F. C.; LEWIS D. C. Journal of Materials Science 2, 507-512 (1967).

[4] HOKAO, M.; HIRONAKA, S.; SUDA, Y.; YAMAMOTO, Y. Friction and wear properties of graphite/glassy carbon composites, **Wear**, 237, p. 54–62, 2000.

AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DE COMPÓSITO HÍBRIDO CRFC/SiC POR MEIO DE MICROTOMOGRAFIA

M.A.M. Souza[1,2]*; L.C. Pardini[2], C.F.A., Von Dollinger[2], M.L. Costa[1], E.C. Botelho[1]
[1] Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas
CEP.:12.516-410 - Guaratinguetá, SP – Brasil
[2]Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE – DCTA, S. J. dos Campos - SP
Pça Mal. Eduardo Gomes, 50 – V. das Acácias. São José dos Campos, SP- Brasil
mappsouza@hotmail.com

Resumo

Os primeiros ensaios de tomografia por raiox X aplicadas a materiais carbonosos possuíam resolução de 1 mm, não sendo significativos para a determinação de porosidade para a maioria das aplicações dos materiais carbonosos. A partir do aperfeiçoamento da técnica e o aparecimento da microtomografia (μCT) foi possível detectar a presença de poros com resolução de 10 μm, tornando-se assim, atrativa para indústria de compósitos de carbono reforçados com carbono, CRFC. Compósitos de matriz hibrida carbono-carbeto de silício reforçado com fibra de carbono (CRFC/SiC) são compósitos de amplo interesse na indústria aeroespacial, devido às suas propriedades termoestruturais. Este trabalho utiliza as técnicas de microscopia óptica (MO) e μCT para a determinação de porosidades em placas de compósitos CRFC/SiC. O estudo ilustra a capacidade da microtomografia de detecção de vazios e sua distribuição ao longo do compósito.

Palavras-chave: microtomografia, CRFC/SiC, porosidade.

Abstract

The first X-ray tomography tests applied to carbonaceous materials had a resolution of 1 mm and were not significant for the determination of porosity for most applications of carbonaceous materials. From the improvement of the technique and the appearance of microtomography (μCT) it was possible to detect the presence of pores with a resolution of 10 μm, making it attractive for the carbon-reinforced carbon composite industry, CRFC. Carbon fiber reinforced silicon matrix composites (CRFC / SiC) are composites of wide interest in the aerospace industry because of their thermo-structural properties. This work uses the techniques of optical microscopy (MO) and μCT for the determination of porosities in CRFC / SiC composite plates. The study illustrates the ability of the vacuum detection microtomography and its distribution along the composite

Keywords: microtomography, CRFC/SiC, porosity

1. Introdução

Os materiais de carbono reforçados com fibra de carbono (CRFC) se enquadram em um grupo de materiais conhecidos como termoestruturais e são utilizados em sistemas aeroespaciais, tais como sistemas de frenagem aeronáuticos e proteções térmicas ablativas utilizadas em veículos espaciais. Para aplicações destinadas a garganta de tubeira e proteções térmicas de reentrada na atmosfera o limite máximo de poros e microtrincas, remanescentes dos processos de fabricação, é de 5%. Este nível de vazios é alçancado por meio de densificações sequenciais[1].

Para a compreensão das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas é necessário determinar quantitativamente a presença de interstícios remanescentes dos processos de fabricação, microtrincas e poros, uma vez que estes estão

diretamente associadas ao desempenho final do material em estudo[1].

Dentro da família dos ensaios não destrututivos (END´s) a tomografia apresenta grande atratividade para a utilização na investigação morfológica, devido a facilidade de preparação dos corpos de prova e da característica não destrutiva da técnica[2-6].

A partir do aperfeiçoamento da técnica e o aparecimento da microtomografia (µct) foi possível detectar a presença de poros com resolução de 10 µm, tornando-se assim, atrativa para indústria de compósitos CRFC[6-8].

A tomografia de raios X permite a reconstrução 2D e 3D pois sua captação de imagens é baseada em imagens múltiplas obtidas a partir da rotação de um ponto de interesse, gerando diversas linhas para reconstrução da imagem, quando integrada. Quanto maior o número de projeções maior será a definição da imagem final[9].

A técnica µCT comparada à MO apresenta como vantagem o fato de ser não destrutiva e possibilitar o exame de um n° de sessões bem maior, o que melhora a amostragem e permite uma visão mais abrangente da distribuição dos defeitos tipo microtrincas e poros[10].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foram caracterizadas três amostras (Am) representativas das etapas do processo de produção do compósito híbrido CRFC-SiC.: Am1) curado, Am2) após tratamento térmico a 1000°C e Am3) após tratamento térmico a 1600°C. do compósito híbrido As massas específicas das 03 amostras são respectivamente: 1,46, 1,32 e 1,29 g.cm^3.

2.2. Métodos

O processo de moldagem do compósito foi realizado de acordo com o trabalho *Evaluation of composite processing by impedance spectroscopy*[11], apresentado neste evento.

As amostras das três etapas foram analisadas por µCT e MO.

As análises µCT foram obtidas em um equipamento de marca Bruker, modelo SkyScan1272. Foram utilizados corpos de prova com dimensional de 4 x 2 x 3 mm, com superfícies lixadas e polidas com captura de 600 imagens para cada amostra.

As análises de MO foram realizados em microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Axio Imager A2M com aumento de 50 vezes. As amostras foram avaliadas a partir de embutimento em resina poliéster, seguido de preparação de superfície com lixamento, polimento com oasta de diamante 1 µm e seguida de polimento em sílica coloidal 0,06 µm. Foram capturadas 10 imagens de cada campo com camera digital de 3 megapixels axio cam ICc3.

Após captura das imagens por µCT e MO, foi realizado tratamento com software de analise de imagem, de domínio público, Image J[12]. A sequencia de tratamento foi a seguinte: empilhamento, conversão em 8 bits, binarização threshould, onde foram separadas de modo a isolar os poros. Posteriormente a fração volumétrica de poros foi calculada pela razão entre a área dos poros e a área total de cada imagem[10].

Para fins comparativos a fração volumétrica de poros (%V) foi calculada por meio da Equação 1, baseada na lei das misturas, onde:

$$\%Vi = \frac{\%Wi \times \rho comp}{\rho i} x100 \quad \textbf{(1)}$$

Onde *%Wi* = fração em massa do componente i, ρcomp = massa específica do compósito e ρi = massa específica do componente i.

O valores teórico do volume de poros (%P) é calculado pela Equação 2.

$$\%P = 100 - \%Vf + \%Vr + \%VSi + \%VSiC \quad \textbf{(2)}$$

Onde Vf = volume da fibra, Vr = volume da resina, VSi = volume do silício e VSiC = volume do carbeto de silício.

3. Resultados e discussões

Os resultados das porosidades encontrados com base nas análises de imagens e em cálculos teóricos, baseados nas equações 1 e 2 são mostrados na Tab.1.

Tab. 1. Valores médios das porosidades calculadas e medidas por análise de imagem.

% Poros/ amostra	Calculado	µct	MO
Am1	5	5,2±2	3,6±0,5
Am2	25	8,5±4,0	22,2±2,5
Am3	33	5,5±1,6	4,5±1,5

As diferenças encontradas entre os resultados obtidos por µCT e MO podem ser explicadas por particularidades de cada técnica.

A µCT permite a visualização de uma série de cortes ao longo da amostra e permite analisar a porosidade em múltiplos planos de imagens, entretanto, a razão entre o tamanho dos defeitos em relação à área total analisada é menor na tomografia quando comparado a MO, conforme ilustrado na Fig. 1.

A imagem obtida por µCT é uma imagem macroscópica que permite uma melhor observação do tamanho e distribuição de poros em uma maior região do composto. A MO é melhor para visualizar detalhes da microestrutura. Como mostrado na Fig. 1b observa-se claramente as fibras de carbono, as microtrincas na matriz e as microporosidades. As imagens mostradas apresentam a proporção de 4:1, respectivamente para µCT e MO.

A Tab. 1 evidencia claramente esta diferença na amostra 2, onde a dispersão dos resultados entre as técnicas de µCT e MO fica evidenciado, especialmente, na amostra Am2.

Outro ponto a ser observado é a diferença entre o volume de poros calculados (Eq. 1 e 2) e os valores obtidos experimentalmente para amostra Am3, onde foi calculado 33% de fração volumétrica e foi encontrado valores médios entre 4,5 e 5,5%.

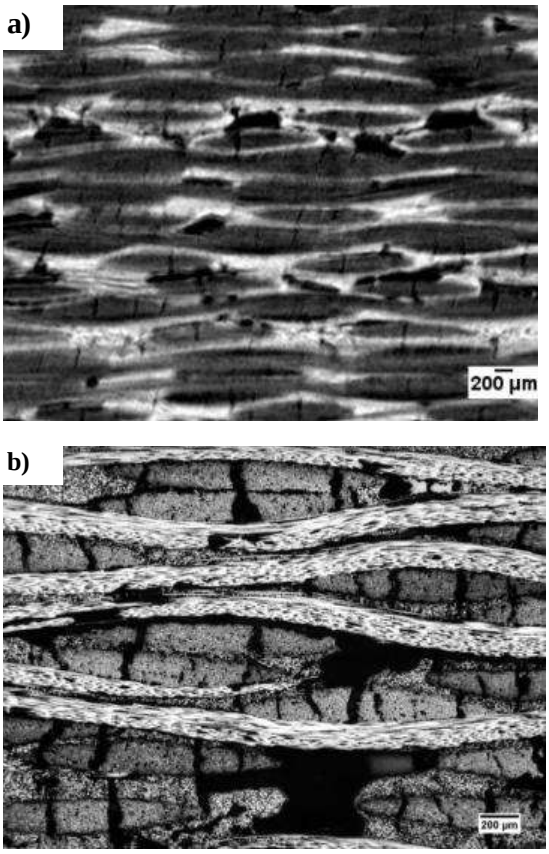


Fig. 1. Comparação da microestrutura do compósito CRFC/SiC observada por diferentes técnicas: a) µCT , b) MO

Outro ponto a ser observado é a diferença entre o volume de poros calculados (Eq. 1 e 2) e os valores obtidos experimentalmente para amostra Am3, onde foi calculado 33% de fração volumétrica e foi encontrado valores médios entre 4,5 e 5,5%.

O cálculo teórico mostrou aparente inconsistência com os valores medidos. Isto ocorre devido a fusão do silício e a consequente infiltração nos poros e trincas, seguido de reação para a formação do SiC, conforme ilustrado na Fig.2. As elipses mostram algumas das regiões de vazios preenchidas pelo SiC.

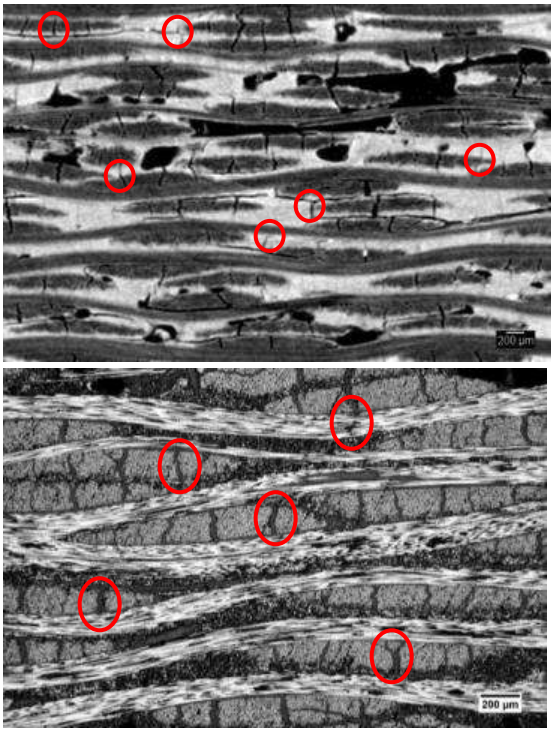


Fig. 2. Corte transversal em amostra de compósito CRFC/SiC tratada a 1600°C: a) µCT , b) MO

O método teórico não se apresenta como uma boa opção para este caso específico. Outros métodos devem ser avaliados para este compósito.

4. Conclusões

- Além da óbvia vantagem por ser uma técnica não destrutiva, a utilização da µCT mostra aplicação conveniente para processos que necessitem de detalhamento abrangente na investigação de defeitos, incluindo a dispersão dimensional ao longo da peça.

Agradecimentos

O pesquisadores agradecem ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelos ensaios de microtomografia. **Projeto CT-21691**

Referências

[1] PARDINI, L. C., GONÇALVES, A. Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, n. 2, p. 231-241, July/Dec. 2009.

[2] BRAULT, R. et al, In-situ Analysis of Laminated Composite Materials by X –ray Micro-Computed Tomography and Digital Volume Correlation. **Experimental mechanics,** 2013, v.53, p.1143-1151.

[3] CATY, O. et al, Application of X-ray Computed Micro-Tomography to the Study of Damage and Oxidation Kinetics of Thermostructural Composites. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. B324, 2014, p. 113-117.

[4] LIU, S. at al, Application of Pulse Acoustic Microscopy Technique for 3D Imaging Bulk Microstructure of Carbon Fiber-Reinforced Composites. **Ultrassonics,** V.44, 2006, p. e1037-e1044.

[5] ROCELLA, S. et al, Ultrasonic Test of Carbon Composite/Cooper Joints in the ITER Divertor. **Fusion Engineering and Design,** V.88, 2013, p. 1802-1807

[6] WEBER, E. et al, Comparison of X-ray micro-tomography measurements of densities and porosity principally to values measured by Mercury porosimetry for carbon-carbon composites. Carbon, 48, 2010. p. 2151-2158.

[7] DOUARCHE, N. et al, Relations between X-ray tomography, density and mechanical prperties in carbon-carbon composites. **Carbon** 2001, 39 (910):1455-1465.

[8] MASCHIO, C. Tomografia Computadorizada de Raios x Como Técnica de Ensaio Não Destrutivo em Materiais. 1997. 85f. Dissertação de mestrado engenharia mecânica – Universidade Estadual de Campinas.

[9] VON DOLLINGER, C.FA ; PAZINI, J. C.; PARDINI, L. C.. Caracterização microestrutural de compósitos de fibras de carbono com matriz hibrida de Carbono/SiC. In: 22o Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2016, Natal, RN. 22o Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 1-11.

[10] ALVES, S.C.N. et al. Evaluation of composite processing by impedance spectroscopy. In: 7o Congresso Brasileiro de Carbono 2017, Campos do Jordão, SP.

[11] SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S. & ELICEIRI, K. W. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", Nature methods **9(7)**: 671-675, 2012 PMID 22930834 (on Google Scholar).

AVALIAÇÃO DA ANISOTROPIA EM GRAFITES SINTÉTICAS COMERCIAIS POR ENSAIOS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A.L.B.S. Martins[1]*; A.T. De Castro[1], C. H. M.C. Dutra[1]

[1] *Centro Tecnológico do Exército, Rio de Janeiro, Brasil;*

**amandaluizamartins@gmail.com*

Resumo

A difusividade e condutividade térmicas são parâmetros de significativa importância na caracterização de grafites, principalmente devido a seu amplo emprego nas aplicações em altas temperaturas e como materiais dissipadores de calor. Contudo, devido à direcionalidade própria da estrutura molecular grafítica, significativa anisotropia nestas propriedades podem ser observadas, em função das matérias-primas empregadas ou de suas condições de processamento. Esse trabalho tem por objetivo empregar a difusividade térmica de amostras de grafite comerciais como indicador do grau de anisotropia, através da técnica de pulso de energia aplicada a diferentes direções, bem como comparar estes resultados com a análise das estruturas dessas amostras através da técnica de microscopia ótica de luz polarizada.

Palavras-chave: Difusividade, Anisotropia, Grafite, Microscopia.

Abstract

The thermal diffusivity and conductivity are parameters of significant importance in the characterization of graffiti, mainly due to its wide use in applications at high temperatures and as heat sinking materials. However, due to the directionality proper to the graphitic molecular structure, significant anisotropy in these properties can be observed, depending on the raw materials used or their processing conditions. The aim of this work is to use the thermal diffusivity of commercial graphite samples as an indicator of the degree of anisotropy through the energy pulse technique applied in different directions, as well as to compare these results with the analysis of the structures of these samples through the microscopy technique polarized light optics.

Key words: Diffusivity, Anisotropy, Graphite, Microscopy.

1. Introdução

A grafite natural é um material explorado desde a idade média, e pode ser encontrado em diversas regiões do globo. Contudo, é sua forma sintética a grande responsável pelas suas principais aplicações tecnológicas. A grafite possui uma estrutura fortemente anisotrópica devido à sua constituição eletrônica e estrutural. [1] Suas propriedades térmicas, portanto, são altamente dependentes da orientação dos planos, e sua condutividade, sob condições específicas, pode variar de 6,0 (W/m.K) na direção perpendicular aos planos grafíticos a até 1950 (W/m.K) ao longo desses planos, valor cerca de cinco vezes maior que o do cobre. [2]

Sua excelente condutividade térmica, aliada a sua baixa densidade, faz do grafite uma ótima opção de dissipador de calor em dispositivos microeletrônicos. O estudo e caracterização de suas propriedades térmicas, estruturais e de anisotropia são, portanto, de grande valor para a indústria eletrônica. [2,3]

Um dos principais experimentos para caracterização térmica de materiais é o método por pulso de energia, que avalia, através de um pulso de laser, a difusividade e a condutividade de uma amostra. Suas principais vantagens são: baixo requisito de estabilidade, facilidade de montagem do experimento, amostras podem ser mais finas e com geometrias simples, além das análises mais rápidas. [4]

Esse trabalho tem por objetivo, portanto, avaliar a anisotropia de amostras de grafites sintéticas comerciais através da técnica transiente de pulso de energia, bem como comparar os resultados encontrados com a microestrutura dessas amostras, analisadas através de técnicas de microscopia ótica de luz polarizada.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados quatro grafites comerciais diferentes da Poco Grafites: AXM- 5Q, Pyrograph, ZEE-2 e SCF - 1. As principais propriedades físicas desses grafites estão dispostas na tabela 1.

De cada tipo de grafite foram retiradas uma amostra da base e uma amostra da lateral (região perpendicular à base), a fim de analisar possíveis diferenças na condutividade das amostras de acordo com a orientação do grafite, já que o equipamento de análise de difusividade térmica não permite que a mesma amostra seja analisada em diferentes direções de incidência do pulso.

As amostras retiradas possuíam geometria quadrada de dimensão 10x10 mm e espessura de aproximadamente três milímetros. As dimensões e geometria utilizadas foram escolhidas visando à compatibilidade com o porta amostras do equipamento de difusividade, onde foram analisados.

Tabela 1: Propriedades Físicas dos grafites estudados. [5]

Grafite	AXM-5Q	Pyrograph	ZEE-2	SCF - 1
Tamanho de grão (μm)	5	5	1	6
Densidade aparente (g/cm^3)	1,73	1,56	1,77	1,77

2.2. Metodologia

As amostras foram analisadas, primeiramente, em um sistema LFA 457 da Netzsch. Os resultados da difusividade foram medidos para diversas temperaturas sendo elas: 25°C, 50°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, com três pulsos de laser para cada temperatura de modo obter um valor médio para cada análise.

Após a análise da difusividade, as mesmas amostras foram embutidas, conforme figura 1, e levadas para análise no microscópio ótico de luz polarizada Leica DMI5000 M, onde foram observadas as possíveis diferenças microestruturais das amostras selecionadas.

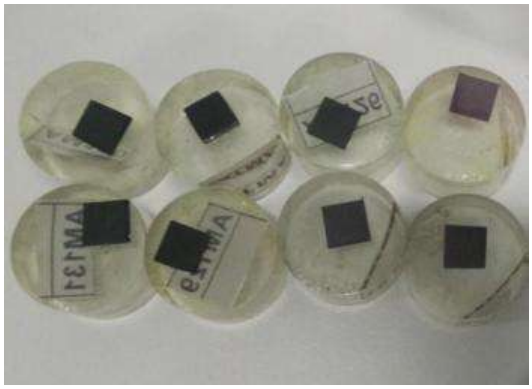


Figura 1: Amostras após embutimento.

3. Resultados e Discussões

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a difusividade térmica das grafites analisadas e mostra que, apesar de todas as amostras terem um elevado grau de isotropia, existe uma variação não desprezível desta propriedade.

Tabela 2: Variação na difusividade dos grafites á 25°C.

Grafite	Direção 1 (mm^2/s)	Direção 2 (mm^2/s)	Variação (%)
ZEE -2	28,35	27,62	2,62
AXM – 5Q	69,03	63,49	8,72
SCF – 1	54,81	52,52	4,36
Pyrograph	32,96	31,65	4,00

Outro resultado a ser percebido, é a correlação entre a diferença nas difusividades em diferentes direções e o tamanho de partícula, como pode ser visto na figura 2. O coeficiente de correlação apresentado entre essas duas variáveis é de 0,48, mas esse valor sobe para 0,89 quando desconsideramos na análise a AXM- 5Q, que apesar de ter o mesmo tamanho de grão que Pyrograph, é considerada uma "industrial grade". Esses valores indicam que existe uma tendência de quanto menor for o tamanho de partícula, maior será a isotropia apresentada na difusividade térmica do grafite, mas que outros fatores também influenciam significativamente a homogeneidade das propriedades da grafite. Essa dependência já era prevista por Pierson [6]

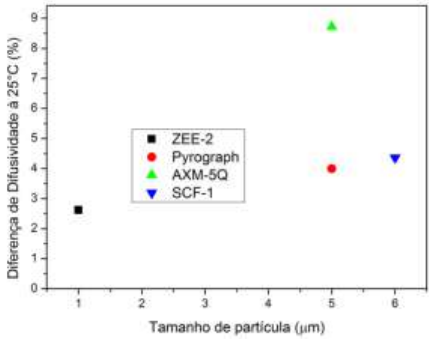


Figura 2: Diferença de difusividade térmica a 25°C por tamanho de partícula.

A segunda análise a ser observada é a variação da diferença de difusividade ao longo da direção escolhida com o aumento da temperatura, como pode ser visualizado na figura 3. Em todas as amostras analisadas, existe uma redução da diferença à medida que a temperatura aumenta. Isso ocorre basicamente, pois à medida que a temperatura aumenta, o espalhamento dos fônons e a vibração da rede aumentam, diminuindo assim a eficiência de transmissão de calor através da estrutura. Esse fenômeno tem caráter exponencial negativo em relação à temperatura, de modo que para temperaturas elevadas seu valor tende a uma assíntota [7]. A redução da anisotropia acompanha esse comportamento.

Em última análise, vemos nas figuras 4 e 5, as micrografias óticas, sob luz polarizada, em magnificação de 500x, das amostras analisadas. É possível observar que, em ambas as figuras, as diferenças de tamanho de grão informadas pelo fabricante, bem como na distribuição de poros e orientações para as regiões observadas. Tais resultados corroboram com os resultados quantitativos extraídos do LFA.

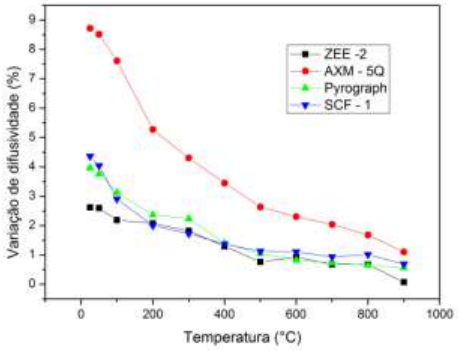


Figura 3: Diferenças nas difusividades das amostras x Temperatura (°C).

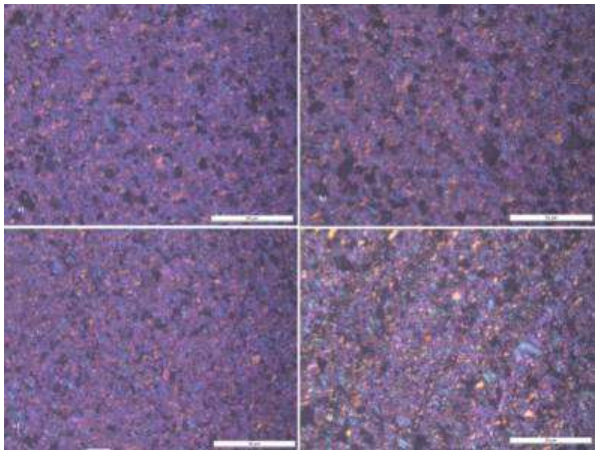


Figura 4: a) SCF – 1L, b) SCF – 1R, c) Pyrograph L e d) Pyrograph R, em 500x de magnificação.

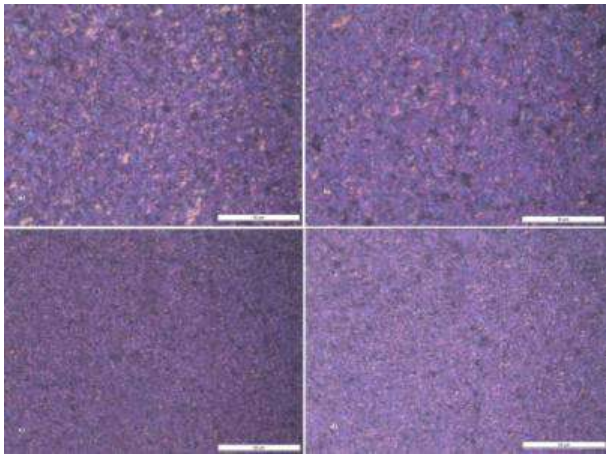


Figura 5: a) AXM – 5QL, b) AXM-5QR, c) ZEE-2L e d) ZEE-2R, em 500x de magnificação.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que todas as amostras analisadas apresentam significativa isotropia em sua difusividade térmica. As diferenças observadas nas análises quantitativas mostram-se inversamente dependente da temperatura. Outra tendência observada é a tendência direta entre tamanho de grão do grafite analisado e a variação na difusividade, de modo que a anisotropia é mais pronunciada quanto maior for o tamanho de grão, não sendo esse, contudo, o único fenômeno a influenciar nas variações direcionais de propriedade. Tal resultado é ainda corroborado pelas análises das microscopias de luz polarizada das amostras.

Referências

[1] LEFRANT, S.; BERNIER, P. E SETTON, R. Carbon Molecules and Materials. P. 27-31. 2002.

[2] INAGAKI, M. et al. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon. p. 363 – 365. 2014.

[3] SLACK, G. Anisotropic thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite. Physical Review. V. 127, n. 3, p. 694 – 701. Agosto, 1962.

[4] SORAI, M. Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis. P. 171 – 173. 1998.

[5] http://poco.com/MaterialsandServices/Grafite/IonImplantGrades/POCOPyrograph.aspx. Acessado em 14/07/2017 às 14h.

[6] PIERSON, H. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. P. 99. 1993.

[7] TRITT, T. Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications. P. 3 – 16. 2004.

EVALUATION OF COMPOSITE PROCESSING BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

S.C.N. Alves [1*]; A. Ferreira [1,2]; M.A.M. Souza [3]; L.C. Pardini [3]
[1] *Instituto Tecnológico de Aeronáutica;*
[2] *Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Sistemas Aeronáuticos;*
[3] *Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Materiais.*
**suelen.christiane@gmail.com*

Abstract

In this work, electrical impedance spectroscopy measurements were used for characterization of electrical properties of the carbon fiber reinforced carbon-silicon carbide hybrid matrix composites during the processing steps. The changes in electrical resistance were related to volumetric fractions of the constituents. Microstructural changes were evaluated by X-ray diffraction. According to the measurements, the electrical conductivity increases as a function of heat treatment, despite an increase of porosity in the composites. *In situ* formation of silicon carbide in the composite was detected at 1600 ^{o}C.

Keywords: carbon fiber, silicon carbide, impedance spectroscopy.

1. Introduction

Continuous fiber reinforced ceramic matrix (CMC) composites have been developed due to its excellent mechanical properties, low density, low wear rates, high thermal shock resistance, and high abrasion resistance even under harsh environments [1,2].

The properties and manufacturing methods of CMC composites have been improved in recent years. In this work, carbon fiber fabrics were impregnated with a mixture of a thermoset phenolic resin and silicon powder, in order to convert the mixture at high temperatures (>1500 °C) to SiC. During processing, physicochemical reactions occur in the matrix, leading to cracks, voids and delamination. Consequently, properties of the composites, such as electrical properties, also change.

This study aimed to compare changes in the processing of thermo-structural composites by using the impedance spectroscopy technique. Electrical impedance represents the opposition that the material offers to the flowing of an alternating electrical current [3]. The measurement is performed by applying an electrical stimulus known, voltage or current, between the electrodes attached to the sides of the composite, and the electrical response current or AC voltage is measured [3].

Impedance spectroscopy is a reliable, simple and inexpensive technique used to evaluate processing steps of materials. Besides used as a process control tool it can also be used as a quality control parameter of the finished product. So, electrical properties of the materials can be correlated with microstructural changes that occur in materials.

2. Methodology

2.1. Materials

A plain weave carbon fiber fabric, made of ex-polyacrylonitrile fiber, was used as reinforcement. The carbon fiber fabric, provided by Hexcel Co, had an areal weight of 190 g/m^2 and the carbon fiber had a density of 1.78 g/cm^3.

The phenolic resin (CR-2830) was provided by SI Group Crios Resins S/A. The phenolic resin was liquid and has a molecular weight of 194 Daltons and dynamic viscosity of 165 mPa.s at 25 °C. The resin gels around 100-120 °C, and its final density as a solid is 1.22 g/cm^3. Silicon powder with a purity of 99.995% from H.C. Starck GmbH & Co.KG.

2.2. Experimental methodology

The phenolic resin (Ph) was mixture with silicon (Si) powder. Impregnation of the carbon fiber fabric was done by doctor blade technique. The manufacturing of the composite was done by hand lay-up technique. The curing process was accomplished in the autoclave. The cure temperature schedule was done by heating a vacuum bag set up to 180 °C at 0,7 MPa pressure.

The molded composites undergo two thermal treatments. First, heating up to 1000 °C. Hence, chemical transformations occur turning the organic precursor into a glassy carbon. Second, the carbonized material undergoes heat treatment at 1600 °C.

The impregnating matrix a 40% w/w silicon and 60% w/w phenolic resin was used. The 40/60 (Si/Ph) proportion was calculated based micromechanical equations and equimolar stoichiometric ratio of the reaction between carbon and silicon. In such case, all silicon reacts with the glassy carbon in situ. The dwell time, final heat treatment temperate and knowledge of what occurs during the *in-situ* reaction between silicon and carbon still needs to be understood for a total conversion of the mixture Si/Ph to silicon carbide. In the present work, heat treatment was done at 1600 ºC for one hour. In addition, a re-impregnation cycle with phenolic resin was done for pore sealing.

The dimensions of specimens used for impedance spectroscopy testing were 15x15x15 mm. The test was done in the plane of reinforcement and through-the-thickness of the laminated composite. Samples were painting on opposing sides in contact with the electrodes with a silver paint to improve the electrical contact [4].

The real part and imaginary part of the impedance measurements were carried out in the frequency range from 10 Hz to 13 MHz, using an HP 4192A LF Impedance Analyzer with HP 16047C Text Fixture. Electrical conductivity was calculated as showed in previous work [5].

3. Results and discussions

Glassy carbon is obtained by pyrolysis, or carbonization process, of organic resins. The heat treatment results in 40% weight loss during conversion of a phenolic resin to the glassy carbon. During this transformation gas release occurs due to the decomposition of phenolic resin leading to voids in the composite, besides formation of cracks due to thermo-mechanical stresses [6]. This results in a decrease in density.

The electric conduction in the carbonized composites occurs mainly through the glassy carbon and the carbon fiber. Over 1400 °C the silicon melts and starts a liquid-solid reaction, followed by an exothermic reaction, between Si and glassy carbon, leading to the formation of silicon carbide. In the ideal case, the formation of one mole of SiC consumes one mole of silicon and should react with one mole of carbon, at an equimolar stoichiometric ratio [7].

These transformations were elucidated by patterns of X-ray diffraction, Fig. 1. The diffraction assignment of the molded composite and the carbonized composite shows an amorphous material at broadband 26° and the pattern of diffraction peaks related to silicon.

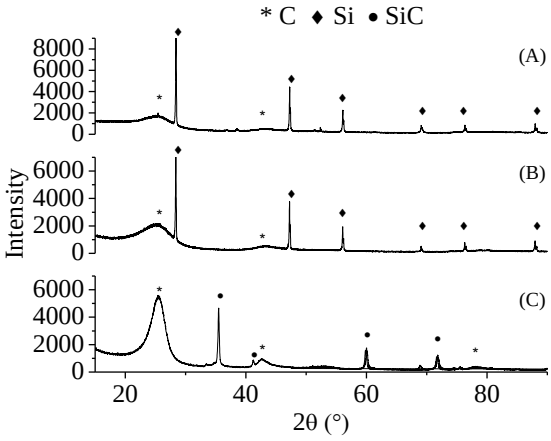


Figure 1. X-ray diffraction pattern of the composites (A) molded (B) heat-treated at 1000 °C and (C) heat-treated at 1600 °C.

The diffraction pattern of composite heat-treated at 1600 °C gives the evidence of the reaction of Si with carbon, leading to the formation of SiC. Moreover, is observed that the carbon peak, after 1600 ^{o}C heat treatment, became narrower and intense showing a higher degree of organization of carbon species in the composite, i.e., carbon fibers and glassy carbon that not reacted. This organization results in an increase in electrical conduction of the composites.

The electrical conductivity of the composites depends on the volumetric fractions of the constituents and fiber and matrix kind used. The composites are characterized in terms of weight and volume fractions of constituents, for each processing step. The results are shown in Table 1.

The electrical conductivity of carbon fibers is in the order of 10^5 S/m. Therefore, the conductivity of composite toward the fibers is expected to be near this magnitude at lower frequencies [3]. The Fig. 2(A) shows that electrical conductivity has a linear behavior independently of frequency, from 10^1 Hz to 10^5 Hz. The alternating current is distributed irregularly in a homogeneous conductor within the cross section, nevertheless, it exists in the entire conductor [8]. However, at higher frequencies (>10^5 Hz) occurs an inflection point and a decrease in the conductivity. This phenomenon is assigned to the skin effect where alternating current tends to concentrate near the surfaces of the conductor. Besides, the current density in a conductor exhibits an exponential decay from a value at its surface, to the depth of the material.

The electrical paths in the molded composites are essentially due to the carbon fibers, providing a conductive electron network. Moreover, the silicon particles embedded in the matrix facilitate the electrical conduction through the composites, contributing to an increase in conduction paths. On the other hand, the phenolic matrix and voids behave as insulators within the composite material, since they have high resistivity.

The conductivity/resistivity through-the-thickness of the composite is governed by the matrix. The conductivity measured in this direction of composite is constant up to approximately 10^6 Hz, Fig. 2(B). In this frequency range, the electrical conduction is due to physical contacts between misaligned fibers and/or silicon through the polymer matrix forming a continuous path where the current percolates in the material in this frequency range.

The re-impregnated composite with phenolic resin resulted in a decrease of electrical conductivity due to the introduction of a resistive phase in the interconnected pores and micro-cracks.

The rise in conductivity at high frequencies is related to two other conduction mechanisms, tunneling and hopping. These mechanisms are important in measurements carried out through-the-thickness of the composite. As they result in

Table 1. Volume(V) and weight (W) fractions of the composite constituents.

	Density (g/cm^3)		Carbon fiber	Phenolic matrix	Carbon matrix	Si	SiC	Porosity
Molded Composite	1.55	W	52	29	-	19	-	-
		V	45	37		13	-	5
Heat treated 1000 °C composite	1.34	W	60	-	17	23	-	-
		V	45	-	15	13	-	27
Heat treated 1600 °C composite	1.25	W	65	-	-	-	35	-
		V	45	-	-	-	14	41
Re-impregnated	1.59	W	51	21	-	-	28	-
		V	45	28	-	-	14	13

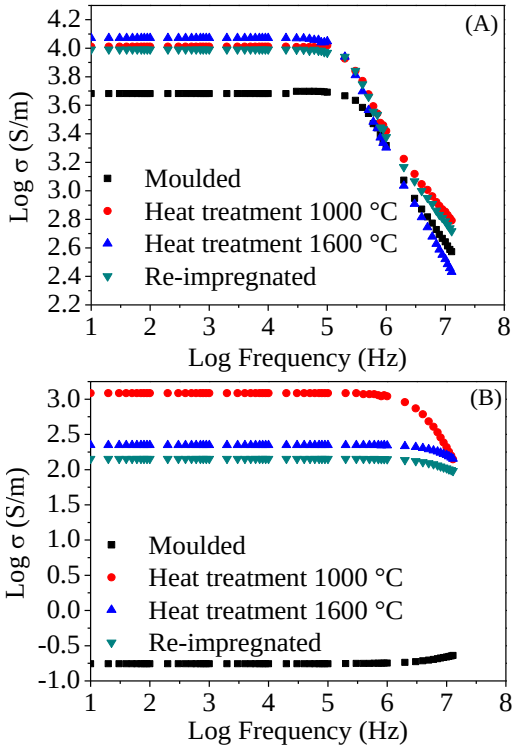


Figure 2. Electrical conductivity as a function of the frequency of composites in each steps of the processing measured (A) in-plane of fibers and (B) through-the-thickness of the composite.

an increase in the number of conductive paths, consequently enhance the conductivity of the composite. This is the case of the molded composite, which is due to the resistivity of the phenolic matrix. The decrease of conductivity was attributed to the skin effect, which is a phenomenon usually observed in conductive materials. The conductivities of the carbonized and silicon carbide matrix composites are due to matrix resistivity. So, the re-impregnated composite has carbon-silicon carbide hybrid matrix and a larger fraction of resistive phases. Therefore, it has lower conductivity than the silicon carbide matrix.

4. Conclusions

Impedance spectroscopy is efficient as a process monitoring and quality control parameter to evaluate the performance of the final product. Electrical properties of materials can be related to microstructural changes that occur in materials. The electrical properties can vary according to the measurement direction due to composite's anisotropy. The measurements in-plane of the fibers has a direct influence on the electrical properties of fiber and embedded silicon in the polymer matrix. On the other hand, through-the-thickness electrical properties are influenced by the matrix and the possible electrical contacts between unaligned fibers in the composite. In addition, the increase in overall porosity in the composites during processing, which behaves as an insulator, does not affect the electrical conductivity, since electrical conduction due to carbon fiber and glassy carbon are predominant

References

[1] WANG,Y; CHEN, Z; YU, S. Ablation behavior and mechanism analysis of C/SiC composites. Journal of Materials Research and Technology, [s.l.], v. 5, n. 2, p.170-182, abr. 2016. Elsevier BV.

[2] KUMAR, P; SRIVASTAVA, V.K. Tribological behaviour of C/C–SiC composites-A review. Journal of Advanced Ceramics, [s.l.], v. 5, n. 1, p.1-12, 7 jan. 2016. Springer Nature.

[3] FERREIRA, A.; PARDINI, L. In-plane and through-the-thickness impedance spectroscopy of a carbon fiber/epoxy composite. In: Brazilian Conference on Composite Materials, 2., São José dos Campos, 2014. Anais... São José dos Campos: BCCM, 2014. p. 1-6.

[4] ELIMAT, Z. M. *et al*. Dielectric properties of epoxy/short carbon fiber composites. Journal of Materials Science, [s.l.], v. 45, n. 19, p.5196-5203, 7 maio 2010. Springer Nature.

[5] ALVES, S. N. *et al*. Impedance spectroscopy of carbon-silicon carbide composites. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 60., Águas de Lindóia, 2016. **Anais...**Águas de Lindóia:CBC,2016. p. 1-12.

[6] TZENG, S.S; CHR, Y.G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis. Materials Chemistry and Physics, [s.l.], v. 73, n. 2-3, p.162-169, jan. 2002. Elsevier BV.

[7] KRENKEL, W., LÜTZENBURGER, N. Near net shape manufacture of CMC components. In: 12th Int. conference on composite materials, 12., 1999. Proceedings. Paris, 1999. p. 1-10.

[8] POPOVIC, Z; POPOVIC, B.D. Introductory Electromagnetics. N. J: Prentice Hall, 1999. 556 p.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO CARBONO/CARBONO A PARTIR DO COMPÓSITO TERMOPLÁSTICO PEKK/FIBRA DE CARBONO

Hermes R. M. Neto[1]*; Luíza S. Conejo[1], Edson C. Botelho[1]
[1] *FEG, UNESP – Campus de Guaratinguetá*
*hermes1727@yahoo.com.br

Resumo

Compósitos Carbono/Carbono (C/C) são aqueles constituídos de uma matriz carbonosa, reforçados com fibra de carbono. Atualmente, estes materiais vêm sendo amplamente utilizados na área aeroespacial, devido a propriedades como baixo peso, elevada rigidez e boa resistência térmica. Geralmente, estes materiais são obtidos a partir de compósitos de matriz polimérica termorrígida, com a utilização do tratamento térmico de carbonização. O objetivo deste trabalho consiste na produção de compósitos C/C a partir de matrizes termoplásticas (PEKK/FC), bem como compará-los com os obtidos a partir de matrizes termorrígidas, com a finalidade de avaliar a viabilidade da utilização de matrizes recicláveis para a obtenção de compósitos C/C. A partir dos resultados obtidos, observou-se a presença de porosidades, que são formadas após o processo de carbonização, devido à saída de voláteis do material. Serão feitas impregnações nos C/C com polímeros e em seguida novas carbonizações, a fim de se diminuir o volume de poros (tal processo também é realizado naqueles que são obtidos através de matrizes termorrígidas).

Palavras-chave: PEKK/FC, compósito Carbono/Carbono, carbonização.

1. Introdução

Na engenharia existem diversos tipos de materiais para as mais diversas aplicações. Pensando nisso, os compósitos se apresentam como materiais que podem ser aplicados em diversas áreas, pois, por definição, são materiais compostos por dois (ou mais) materiais diferentes, nos quais se busca atingir uma combinação de propriedades que não são possíveis de se obter com os mesmos materiais isolados, bem como incorporar as melhores características de cada um dos materiais que o compõem[1].

Dentro desta área bastante abrangente, estão os compósitos carbono-carbono (C/C). Estes materiais combinam propriedades como baixo peso, boas resistência térmica e rigidez, o que faz com que possam ser utilizados em diversos setores, como o aeronáutico e o espacial[2][3].

Atualmente os trabalhos envolvendo compósitos Carbono/Carbono utilizam matrizes termorrígidas, que por definição são materiais que se tornam permanentemente rígidos durante sua formação e não amolecem sob aquecimento[4]. Entretanto, este trabalho busca obter compósitos C/C a partir da utilização de polímeros termoplásticos, que são materiais que amolecem quando são aquecidos, e endurecem quando são resfriados[5] [6].

Para tal, utilizou-se o PEKK (Poli (éter-cetona-cetona), reforçado com tecido de fibras de carbono tipo *plain weave*. Este compósito vem ganhando grande destaque na indústria aeroespacial por conta de propriedades como elevada resistência mecânica, baixa absorção de umidade e boa resistência a variações de condições climáticas, combinadas a uma baixa massa específica[7] [8].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Laminados do compósito PEKK/FC, foram fornecidos pela empresa TenCate, com 10 camadas intercaladas de PEKK e fibras de carbono totalizando 3 mm de espessura.

2.2. Metodologia

Para a obtenção do compósito Carbono/Carbono, os laminados termoplásticos foram carbonizados utilizando-se um forno tubular com tubo de quartzo revestido com alumina, como apresentado na Figura 1. O processo foi realizado em uma atmosfera inerte de Nitrogênio (200mL/min), com uma taxa de aquecimento de 3°C/min até 350°C e depois 1°C/min, até a temperatura de 1000°C, permanecendo por 1 hora a esta temperatura.

Fig. 1. Forno tubular utilizado na carbonização.

Para a caracterização mineralógica se usou a Difração de Raios X (DRX) realizada em um difratômetro Siemens D 5000, utilizando Kα do cobre (Cu) produzido por um tubo de raios X, com as condições de ensaio seguintes: varrimento entre 20° e 60° 2θ, velocidade de varrimento de 0,5° 1θ/s; tensão e corrente de filamento, respectivamente, de 40Kv e 40mA.

Na obtenção das imagens a partir do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizou-se um modelo Zeiss EVO LS15, com as condições de 12 kV, abertura de 100 μm e ampliação de 200x.

3. Resultados e Discussões

As amostras obtidas dos laminados termoplásticos após carbonização mostraram aparência e leveza similares àquelas produzidas com matrizes termorrígidas, porém sua obtenção se deu por um processo mais rápido e, portanto, mais econômico.

As perdas de massa das amostras dos compósitos PEKK/fibras de carbono e fenólica/fibras de carbono são apresentadas e comparadas na Figura 2.

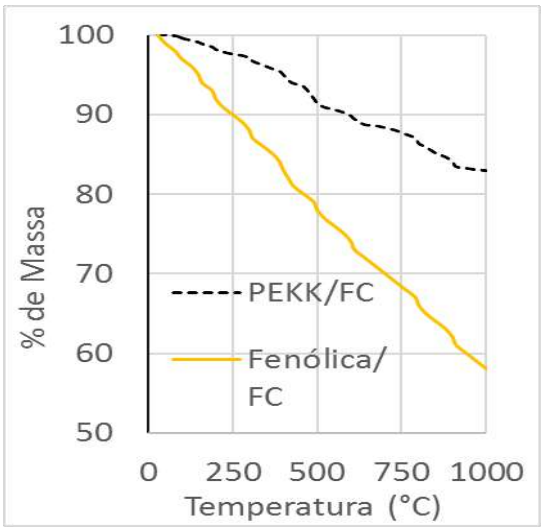


Fig. 2. Gráfico da porcentagem da perda de massa (TGA%) do PEKK/FC e resina fenólica/FC.

A partir desta análise pode ser observado que os compósitos de matriz termoplástica apresentam uma perda de massa 30% menor que aquela observada para o termorrígido, indicando que a utilização de matrizes termoplásticas pode resultar em uma maior quantidade de carbono fixo no compósito Carbono/Carbono resultante. Esta característica é desejável para este tipo de material.

A Figura 3 apresenta os resultados provenientes da Difração de Raios X para

o compósito Carbono/Carbono obtido a partir do laminado termoplástico. A partir desta análise, observa-se a presença de apenas um pico com base larga (característica de materiais não cristalinos), evidenciando a presença do plano 002, característico de estruturas grafíticas presentes em compósitos Carbono/Carbono. O comportamento da curva obtida a partir da análise de Difração de Raios X é similar aquele encontrado para os compósitos Carbono/Carbono obtidos a partir da matriz de resina fenólica, evidenciando o sucesso do processo de carbonização.

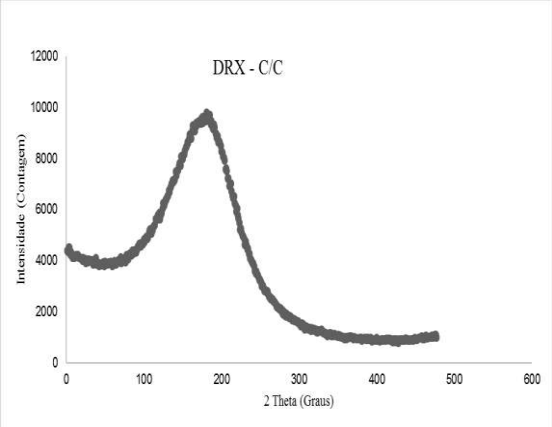


Fig. 3. Análise por Difração de Raios X para amostras de PEKK/FC após a carbonização.

A Figura 4 apresenta a análise morfológica realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra carbonizada proveniente do laminado termoplástico PEKK/FC.

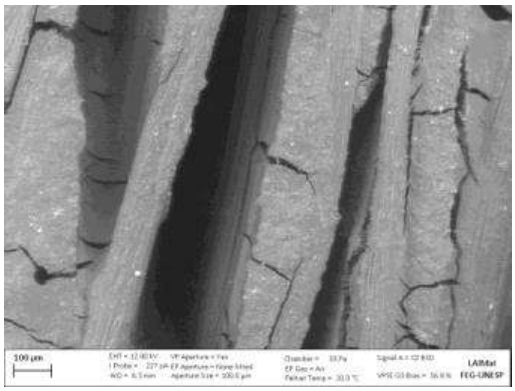


Fig. 4. Análise por MEV realizada em amostras de PEKK/FC após a carbonização, com ampliação de 200x.

Como pode ser observado, após a realização da carbonização ocorre o aparecimento de poros provenientes da saída de voláteis gerados após a carbonização da matriz polimérica. Uma das opções encontradas para se corrigir tal problema seria se fazer o processo de impregnação, de forma a preencher os poros encontrados com um polímero, e se refazer a carbonização, para que o material volte a ser Carbono/Carbono. Tal processo seria repetido até obter-se uma diminuição considerável no número e tamanho dos poros. Vale ressaltar que isso não torna o processamento mais caro, uma vez que a impregnação também é necessária quando se trabalha com matrizes termorrígidas.

Ainda, a partir de uma análise de custos, uma vez que um laminado envolvendo PEKK/FC apresenta um custo de aproximadamente 200 €/kg, enquanto que um laminado envolvendo matriz de resina fenólica com as mesmas dimensões apresenta um custo associado de 150 €/kg, pode-se concluir que a utilização de matriz termoplástica é vantajosa para a obtenção deste tipo de material carbonoso, quando este dado é associado ao fato de que a utilização da matriz termoplástica é 83% convertida em matriz carbonosa, enquanto que esta conversão é de apenas 58% quando utilizada a resina fenólica.

4. Conclusões

O compósito C/C produzido a partir do PEKK/FC apresentou as mesmas características daqueles processados a partir da utilização de matrizes termorrígidas e com processamento mais rápido e possibilidade de utilizar material reciclado. Além disso, os custos do processo foram menores do que para o caso de compósitos termorrígidos.

Agradecimentos

À empresa TenCate pelo fornecimento das placas de PEKK/FC. Ao CNPq, pelo financiamento da pesquisa.

Referências

[1] CALLISTER, William. Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Grupo Gen-LTC, 2000.

[2] BUCKLEY, John D.; EDIE, Danny Dale (Ed.). Carbon-carbon materials and composites. William Andrew, 1993.

[3] YIN, Tiantian et al. Stress and damage development in the carbonization process of manufacturing carbon/carbon composites. Computational Materials Science, v. 138, p. 27-33, 2017.

[4] CORRAL, Erica L.; LOEHMAN, Ronald E. Ultra- High- Temperature Ceramic Coatings for Oxidation Protection of Carbon–Carbon Composites. Journal of the American Ceramic Society, v. 91, n. 5, p. 1495-1502, 2008.

[5] SU, Yangyang et al. Effect of microwave heating time on bonding strength and corrosion resistance of Ca-P composite layers for carbon/carbon composites. Journal of Alloys and Compounds, v. 713, p. 266-279, 2017.

[6] FENG, Lei et al. Effect of Growth Temperature on Carbon Nanotube Grafting Morphology and Mechanical Behavior of Carbon Fibers and Carbon/Carbon Composites. Journal of Materials Science & Technology, v. 33, n. 1, p. 65-70, 2017.

[7] TADINI, Pietro et al. Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based carbon composites for high-temperature aeronautical components. Aerospace Science and Technology, v. 65, p. 106-116, 2017.

[8] MAZUR, Rogério L. et al. Avaliações térmica e reológica da matriz termoplástica PEKK utilizada em compósitos aeronáuticos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, n. 3, 2008.

FABRICAÇÃO DE ELETRODOS CARBONÁCEOS POR PIRÓLISE SUPERFICIAL UTILIZANDO RADIAÇÃO LASER DE CO_2

C.M.R. Frasson[1]*; W.R. Araújo[1], W.A. Ameku[1], J.R. da Silva[1], T.R.L.C. da Paixão[1]

[1] *Universidade de São Paulo*

**carolmrfrasson@gmail.com*

Resumo

O desenvolvimento de dispositivos analíticos em papel com detecção eletroquímica vem crescendo nos últimos anos devido às suas características como simplicidade e baixo custo. Neste trabalho é realizada a fabricação de dispositivos eletroquímicos sobre a superfície de papelão a partir da pirólise provocada por radiação oriunda de um laser de CO_2, o que torna o método de baixo custo e livre de reagentes. A superfície do dispositivo antes e depois da pirólise foram analisadas por difração de raios X, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Os resultados de caracterização demonstraram que o material obtido é grafítico, porém não grafitizável devido à fonte celulósica precursora. Também observou-se coexistência de estrutura carbonosa turbostrática porosa com presença de nanopartículas de carbono. O material apresenta boa condutividade elétrica e as caracterizações eletroquímicas demonstraram boa performance sugerindo a potencialidade de uso como sensores portáteis.

Palavras-chave: Dispositivos em papel, carbono, pirólise, sensores portáteis.

Abstract

The development of electrochemical analytical paper devices has been rising in the last years due to its characteristics such as low cost and facile. In this present work we introduce the use of a CO_2 laser scribing fabrication process in order to carbonise and pyrolyse a paperboard material to develop electrochemical paper-based analytical devices, without the need for chemical reagents or controlled conditions. Before and after the pyrolysis, the conductive material was characterized by thermal gravimetric analysis, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction. The characterization results show that the final material is graphitic but non-graphitizing due to its cellulosic precursor source. It was also observed the coexistence of turbostratic carbonaceous structure with carbon nanoparticles. The material shows good electric conductivity and the electrochemical characterizations demonstrated good performance suggesting use as portable sensors.

Key words: paper devices, carbon, pyrolysis, portable sensors.

1. Introdução

Em 2007, Whitesides e colaboradores[1] retomaram o uso de papel para desenvolvimento de sensores químicos, utilizando-o como plataforma para diagnósticos rápidos e simples. Os dispositivos analíticos microfluídicos em papel (µPADs) quando utilizados como detectores eletroquímicos (ePADs) podem substituir o uso de equipamentos de alto custo devido à portabilidade, possibilidade de miniaturização e baixo custo dos dispositivos fabricados. Os principais métodos de fabricação de ePADs necessitam do uso de reagentes/solventes para a padronização dos eletrodos sobre o papel, sejam por inkjet printing[2], screen-printing[3],ou drop-casting. Recentemente, Garcia e colaboradores [4] apresentaram dispositivos eletroquímicos baseados na

pirólise de diversos tipos de papel em forno tubular sobre condições inertes e após a fixação do material pirolisado sob um substrato polimérico, o mesmo foi aplicado em biossensores.

A pirólise de compostos orgânicos, que gera variadas estruturas de carbono e a carbonização de materiais por radiação à laser pode proporcionar a obtenção de materiais condutores para utilização como eletrodos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

- Papelão (WestRock Company) de 665 g m^2;
- Laser de CO_2 (Work Special WS-960);
- K 3 [Fe(CN) 6], K 4 [Fe(CN) 6] (Merck (Darmstadt, Germany);
- Cascola® (Henkel Ltd).

2.2. Metodologia

Fabricação dos ePads

Os ePADs foram produzidos utilizando um laser de CO_2 controlado por software que fornece ferramentas para criar o design e forma dos eletrodos. Para evitar a perfuração com queima total do substrato, opta-se pelo uso de papel com alta gramatura, como o papelão.

O dispositivo final apresenta sistema contando três eletrodos (Figura 1) é aplicada cola de prata nas extremidades para facilitar o contato elétrico e também utilizada uma cola Cascola® como barreira impermeável para delimitar a área em que é aplicada a solução de análise, evitando que esta flua para os contatos.

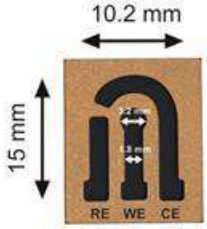


Fig. 1. Dimensões e geometria do dispositivo eletroquímico em papelão.

Caracterização dos ePADS

O material carbonizado presente na superfície do papel foi retirado na forma de pó e caracterizado por difração de raios-X (radiação Cu Kα 1.54 Å e 2θ variando entre 5° e 60°.). A distância interplanar foi calculada de acordo com a lei de Bragg, Eq. (1), e os L_c e L_a foram calculados de acordo com a equação de Scherrer: Eq. (2) e Eq. (3);

$$\lambda = 2\, d \sin\theta \qquad (1)$$

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{B_{1/2}(2\theta)\cos\theta} \qquad (2)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{B_{1/2}(2\theta)\cos\theta} \qquad (3)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X ~1.54 Å, e $B_{1/2}(2\theta)$ (em radianos) é o máximo para a largura a meia altura das reflexões (200) e (100) respectivamente.

Foi retirada medida em pó também por análise térmica (entre 100 e 950 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}). Estas medidas foram realizadas também no papel antes do processo de carbonização.

Parte do material foi mantida na superfície do papel e analisada por microscopia de varredura utilizando instrumento Jeol JSM-7401FA aceleração da voltagem foi de 5 kV, e a corrente de emissão foi 10 µA. As dimensões dos poros do carbono foram medidas utilizando software ImageJ.

Os espectros de Raman foram realizados pelo espectrômetro Renishaw equipado com lente de magnificação 20× e laser verde de argônio de comprimento de onda de 532 nm e potência de 2.64 mW.

Afim de caracterizar o dispositivo eletroquimicamente, foi feito teste em solução de Ferricianeto de Potássio diluído em solução de cloreto de potássio 1,0 $mol.L^{-1}$ nas concentrações de 2, 4 e 8 $mmol.L^{-1}$.

3. Resultados e Discussões

Os resultados das análises térmicas Fig. 2, mostram que antes do papel ser pirolisado,

há uma pronunciada perda de massa em torno de 355 ºC, caracterizada como a degradação da celulose, correspondente à estrutura orgânica presente no papel.[5] Já na análise do material carbonizado essa perda de massa é menor, dando lugar a uma queda entre 630 e 720 ºC, referentes à estrutura carbônica, o que demonstra a eficiência na carbonização da superfície.[5]

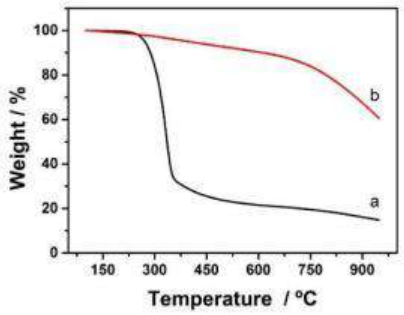


Fig. 2. Caracterizações de analyses térmicas antes (curva preta) e depois (curva vermelha) da pirólise induzida por laser.

Nas análises de difração de raios X (Fig. 3) mostra estrutura cristalina típica para o papel (a) e um máximo de 2θ = 25,48 º para o plano (002) correspondendo a uma distância interplanar *d* = 3,49 Å e um pico de 2θ = 44, 42º que corresponde à estrutura bidimensional e "graphene-like", que corresponde à imagem de SEM (Fig. 4).[6] Os valores de L_c e L_a calculados foram respectivamente ~0,9 e 2,9 nm. De acordo com Emmerich[7], os valores de L_c para carbonos grafitizáveis formados à temperaturas de 3000 °C é ~100 nm, e o máximo para não grafitizáveis ~4 nm. Enquanto isso, os valores de L_a para carbonos grafitizáveis e não grafitizáveis são respectivamente 100 nm e 10 nm. Uma vez que a temperatura do laser se aproxima de 2500 °C durante o processo de ablação a laser[8] os valores condizem com a formação de um carbono não grafitizável, formado principalmente pela pirólise de compostos ricos em oxigênio, como a cellulose.[6]

Os espectros Raman foram realizados depois do processo de ablação a laser para diferentes potências. Na Fig. 5 observa-se que o espectro Raman do papel puro (potência 0,0 W) não possui bandas. Conforme se foi aumentando a potência do laser, nota-se o aparecimento de bandas D, G e 2D em ~1345, ~1585 e ~2685 cm^{-1}, respectivamente. A banda G, onipresente em materiais grafíticos, representa estruturas cristalinas e camadas de grafeno de separação próxima a 3,35Å. A banda D é relacionada com a desordem estrutural e efeitos de tamanho de partícula. A banda 2D é uma dispersão de segunda ordem da banda D.[9,10] A proporção entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G), Fig. 5B, mostram grau de desordem causada pelo processo térmico da ablação a laser. Essa desordem estrutural/defeitos na estrutura carbonosa é importante na química eletroanalítica, pois promovem catálise e e alta tranferência eletrônica. [11, 12].

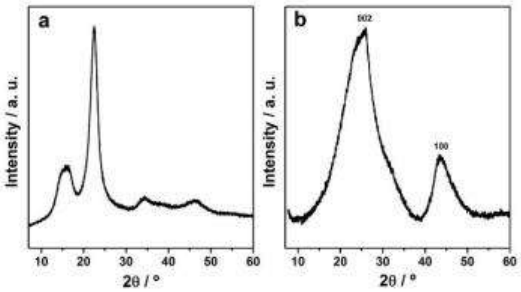


Fig. 3. Espectros de raios X obtidos antes (a) e depois (b) da pirólise induzida por laser.

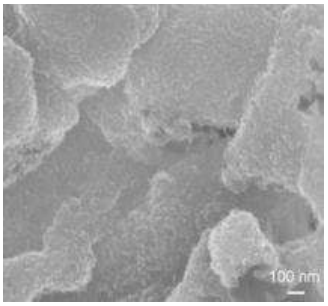


Fig. 4. Imagem de microscopia de varredura da microscopia porosa e grafítica do material.

Por meio da Fig. 5B é possível observar que essa proporção aumenta conforme o aumento da potência do laser, tendo seu pico relacionado à potência de 5,8 W. Entretanto, estes valores tem alto nível de desvio padrão, mostrando que os dispositivos produzidos nesta potência

eram pouco reprodutíveis. O dispositivo ideal contou com a potência do laser de 5,0 W, com valor de I_D/I_G igual a 0,71 ± 0,07 (n = 3).

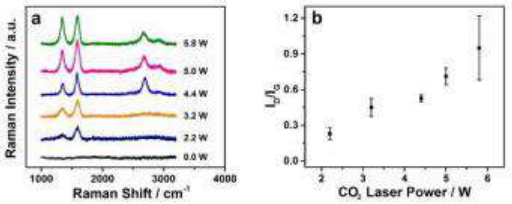


Fig. 5. Espectro de Raman do papelão puro (linha preta) e do material fabricado utilizando fierentes potências de laser

Afim de testar a funcionalidade eletroquímica do dispositivo, foram realizados testes de voltametria cíclica com adições consecutivas de uma sonda eletroquímica comum de ferricianeto de potássio, que está disposto na Fig. 6.

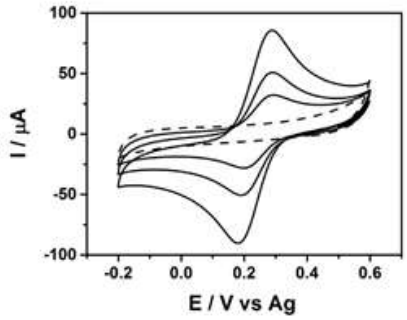


Fig. 6. Voltamogramas cíclicos em meio de cloreto de potássio 0,1 mol L^{-1} e três adições sucessivas de ferricianeto de potássio com concentrações finais de 2, 4 e 8 mmol L^{-1}.

É possível observar uma reação eletroquímica reversível nerstiniana típica, governada pela difusão de espécies eletroativas na superfície do eletrodo planar.

4. Conclusões

O trabalho apresenta um novo método de fabricação de dispositivos eletroquímicos que apresentou formação carbonosa interessante. Além do baixo custo, é apresentado um método simples e descartável efetivo para sensores e biosensores analíticos, uma vez que, no teste eletroquímico, observou-se a aplicabilidade do eletrodo fabricado em monitorar espécies eletroativas, uma vez que a corrente foi proporcional à concentração da sonda.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro prestado ao desenvolvimento deste projeto; e à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo por auxiliar na realização de análises.

Referências

[1] Martinez, A. W., Phillips, S. T., Butte, M. J.; Whitesides, G. M. **Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays**. Angew.Chemie - Int. Ed. 46, 1318–1320 (2007).

[2] da Costa, T. H., Song, E., Tortorich, R. P.; Choi, J.-W. A **Paper-Based Electrochemical Sensor Using Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes**. ECS J. Solid State Sci. Technol. 4, S3044–S3047 (2015).

[3] Dungchai, W., Chailapakul, O. & Henry, C. S. **Electrochemical Detection for Paper-Based Microfluidics**. Anal. Chem. 81, 5821–5826 (2009).

[4] Garcia, C. et al. **Development and characterization of carbon based electrodes from pyrolyzed paper for biosensing applications** Journal of Electroanalytical Chemistry v. 765, 8–15. (2016)

[5] Alvarez, V. A.; Vázquez, A. **Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites**. Polym. Degrad. Stab. 84, 13–21 (2004).

[6] McDonald-Wharry, J. S., Manley-Harris, M.; Pickering, K. L. **Reviewing, Combining, and Updating the Models for the Nanostructure of Non-Graphitizing Carbons Produced from Oxygen-Containing Precursors.** Energy; Fuels 30, 29 7811–7826 (2016).

[7] Emmerich, F. G. **Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons**. Carbon N. Y. 33, 1709–1715 (1995).

[8] Lin, J. et al. **Laser-induced porous graphene films from commercial polymers**. Nat. Commun. 5, 5714 (2014).

[9] Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J.; Loehr, T. M. **Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites**. Solid State Commun. 39, 341–344 (1981).

[10] Ferrari, A. C. et al. **Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers**. Phys. Rev. Lett. 97, 187401 (2006).

[11] McCreery, R. L. **Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry**. Chem. Rev. 108, 2646–2687 (2008).

[12] McCreery, R. L; McDermott, M. T. **Comment on Electrochemical Kinetics at Ordered Graphite Electrodes.** Anal. Chem. 84, 2602–2605 (2012).

A NOVEL PROCESS OF DYE ADSORPTION BY TEXTILE RESIDUES AND POSTERIOR PYROLYS TO PRODUCE MAGNETIC ACTIVATED CARBON

J.S.Komatsu[1]*; W.A.Carvalho[1], D.Madelli[1]
[1] *Universidade Federal do ABC, Ciência e Tecnologia Química*
**email: jenny.k@ufabc.edu.br*

Abstract

There is no large scale process for reuse or recycling of textile residues. In the other hand there is a huge demand increase for activated carbon (AC), resulting in scarcity of precursors. This work aims to use cotton fabric as precursor, using Iron Nitrate as a chemical activating agent to produce magnetic activated carbon. We also propose to use the textile itself impregnated with iron nitrate as adsorbent for textile azo dyes. This approach showed good adsorption for reactive black dye of 68% in a 100mg.L^{-1} water solution, in 2h adsorption. The AC produced after dye impregnation increased its pore surface area from 180 to 410$m^2.g^{-1}$, developing both micro and mesopores up to 5nm. The interaction of Fe and C during pyrolysis led to the formation of Fe_3C particles smaller than 0.5µm with magnetic property, well distributed in the surface, making possible its easy recovery after use in liquid solutions.

Palavras-chave: Activated Carbon, Fabric Waste, Magnetic, Pyrolysis, Dye Adsoprtion

1. Introduction

About 2.7% of the solid wastes generated in Latin America are fabrics[1], which is equivalent to 2.5million ton in Brazil[2], and there is no commercial available recycling process of textile. On the other hand, the AC market size was 2.7 million ton in 2015, and is projected to reach 3.8 million ton by 2021[3]. This growth is propelled by stringent government regulations across the globe to mitigate emissions, for air and wastewater treatment[3]. Leading to a shortage of AC precursors.

We have also the colorants problem in textile industries wastewater. It is estimated that 15% of the total production of colorants is lost during synthesis and processing. The main source of this loss is found in residual liquors due to incomplete exhaustion (10-20% loss)[4]. Even concentration below 1 ppm, lower than many other chemicals found in water, will be visible. Reactive dyes used in cotton fabric has the major market share in the world of 23.6 %[5].

This study proposes to solve all above 3 problems, all within the textile industry cycle. In a previous study[6] we realize that the textile impregnated with iron nitrate had a very good adsorption capacity for reactive black dye, of 43% after 4 h for a 100mg.L^{-1} solution. Therefore, we propose to use the textile residue as adsorbent of dyes, after impregnation with iron nitrate. Followed by posterior pyrolysis of this dye adsorbed textile, to produce AC with higher C yield, and destroying the dye.

2. Materials and methods

2.1. Materials & Reagents

Iron nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$-Sigma Aldrich.

Methylene Blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) – Sigma Aldrich.

Reactive Black Dye, supplied by industrial laundry company All Washed Lavanderia Industrial. Chemical Structure not informed.

Fabric: 100% Cotton, white knitted, purchased in a neighborhood store in Ipiranga district of São Paulo city.

Nitrogen gas, for pyrolysis atmosphere control.

Distilled water was used through all experiments.

2.2. Methodology

Impregnation. Fabric was cut in 8 cm x 20 cm pieces, impregnated with $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ in ratio of 1g:1g (fabric:activating agent) and 1g:0.5g, using 5 $mL.g^{-1}$ of water to dissolve the agent. Dried overnight in oven at 343 K, and then cut into 2 cm x 2 cm small pieces.

Adsorption. Prepared 1 L of dye solution at 100 $mg.L^{-1}$ for Reactive Black (BL) and 700 $mg.L^{-1}$ for Methylene Blue (MB), in a 2 L Erlenmeyer. 3g of iron impregnated fabric was added to 1.5 L dye solution, and stirred for 2 h. Sample of 10 mL of the solution was collected and stored in an amber glass. Posterior measured UV-Vis adsorption at 600 nm for BL and 670 nm for MB in Spectrophotometer UV-Vis T80 by PG Instruments. The dye solution after adsorption was filtered and the fabric was dried at 343 K overnight.

Pyrolysis. The above fabric was pyrolyzed under Nitrogen atmosphere, heating rate of 5 $K.min^{-1}$, up to 1073 K, for 2 h, natural cooling under N_2 until 373 K. A tubular electric horizontal furnace with 5 cm diameter, with temperature control was used. Tab. 1 summarizes all materials that were prepared and shows the nomenclature used throughout the experiments.

2.3. Characterization

Elementar composition of all materials were identified by Thermoscientific, FlashEA 1112 CHNS Analyzer.

The surface composition of elements Fe, O and S for the AC was detected by SEM-EDS from JSM-6010LA, JEOL. Also micrographs were taken from SEM.

The specific surface area of the samples was measured by BET methods in a Quantachrome Autosorb-1 nitrogen adsorption-desorption apparatus, after degasification for 6 h in 573 K

Tab. 1. Nomenclature abbreviation of all Material Prepared

Abbreviation	I	D	G
F	-		
F+Fe(11)	1:1	-	
F+Fe(105)	1:0.5		
F+Fe(11)+MB	1:1	MB	Fabric
F+Fe(105)+MB	1:0.5		
F+Fe(11)+BL	1:1	BL	
F+Fe(105)+BL	1:0.5		
C_F+Fe(11)	1:1	-	
C_F+Fe(105)	1:0.5		
C_F+Fe(11)+MB	1:1	MB	Activated Carbon
C_F+Fe(105)+MB	1:0.5		
C_F+Fe(11)+BL	1:1	BL	
C_F+Fe(105)+BL	1:0.5		

I: Fabric:$Fe(NO_3)_3.9H_2O$ impregnation ratio (g:g); **D**: Adsorbed Dye. MB: Methylene Blue. BL: Reactive Black; **G**: Group of Material

Powder X ray diffraction (XRD) patterns of the AC were analyzed by a Rigaku benchtop Miniflex600, 40 kV-15 mA, Ni filter for Cu Kβ radiation, with 0.02 degree step, 5 $degree.min^{-1}$ rate, equipped with a fast Dtex/Ultra detector.

Structure information was acquired by Varian FT-IR 660, in transmission mode in KBr dilution.

Thermal behavior of the textiles with and without iron impregnation and dye adsorption were examined by Setaram TGA-DSC LABSYS evo STA 1600, under Ar atmosphere in the same temperature program of pyrolysis in the furnace.

3. Results and Discussions

Fabric impregnated with iron nitrate was capable to remove 68 % of BL dye color in neutral pH, under ambient temperature, corresponding to a 23 $mg_{dye}.g^{-1}{}_{F+Fe}$ adsorption capacity after 2 h. As the supplied reactive black dye is a mixture of several dyes, we do not have the exact molecular weight. Therefore, we used the Remazol reactive black 5 ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$) value of 991.8 $g.mol^{-1}$

for the mathematics, as commonly this is the major component. The iron impregnation ratio did not influence the removal capacity.

No color removal was detected by UV-Vis for MB. This was as expected because of the high initial concentration of 700 $mg.L^{-1}$ used. However for the lower iron impregnation ratio, it was possible to observe a slight increase in C content in the fabric after MB adsorption, as shown in Tab.2. The same occurred in C content for BL adsorption. No S was identified by this instrument.

Tab.2. Elementar Composition (mass%)

Material	C	H	N
Fabric	41.6	6.0	0.3
F+Fe(105)	31.5	5.0	1.2
F+Fe (11)	29.7	4.9	1.4
C_F+Fe(105)	61.4	0.1	0.3
C_F+Fe(11)	62.9	0.1	0.4
F+Fe(105)+BL	36.8	5.5	0.4
F+Fe(11)+BL	29.2	4.6	0.6
C_F+Fe(105)+BL	63.4	0.2	0.4
C_F+Fe(11)+BL	58.4	0.2	0.4
F+Fe(105)+MB	34.6	5.2	0.4
F+Fe(11)+MB	30.6	4.8	0.5
C_F+Fe(105)+MB	69.1	0.2	0.3
C_F+Fe(11)+MB	51.4	0.3	0.4

All AC produced presented Type IV nitrogen adsorption/desorption isotherm. AC produced without dye adsorption presented the lowest pore development, as well as less micropores share, as demonstrated in Tab.3. As verified in the author previous study[6], in the case of no dye adsorbed AC, a higher iron impregnation ratio led to development of higher pore surface area, in exchange of micropores enlargement to mesopores. This loss of micropores was avoided with the additional dye adsorption step before pyrolysis, leading to more than 50% of micropores. Most of the micropores are smaller than 1nm, and the mesopores are concentrated in two different intervals: 2.5 to 4 nm and 4 to 5nm as estimated by DFT method for C_F+Fe+BL. The same pattern was verified in all AC.

FTIR for fabric alone, impregnated with iron, and dye adsorbed showed all similar

Tab.3. Fabric and Activated Carbon BET Area (A: $m^2.g^{-1}$) Total Pore Volume (V: $cm^3.g^{-1}$) , and Micropores (M: vol.%)

Material	A	V	M
C_F+Fe(105)	183	0.1618	43
C_F+Fe(11)	230	0.2336	36
C_F+Fe(105)+MB	267	0.195	51
C_F+Fe(11)+MB	293	0.225	53
C_F+Fe(105)+BL	417	0.287	55
C_F+Fe(11)+BL	365	0.253	54

spectra, with typically cellulose ligands. On the other hand, AC spectra was all flat, with no peaks, except for a very little CO_2 contamination at 2400 to 2300 cm^{-1} band. This is a good sign of completely carbonization.

XRD measurement identified the Fe_3C in the AC, for both with and without dye adsorption step. This compound has magnetic property, allowing an easy recovery of the AC after usage.

In the images obtained by SEM for C_F+Fe(11)_BL in Fig.1, is possible to observe that the AC produced maintains the fabric/fiber appearance (a), but it is very fragile, and any small force applied turns into powder. Yet the "powder" keeps the fiber shape (b) with 6 to 7µm diameter (c). The cotton cellulose fiber has 12 to 22 µm diameter[7]. Fe_3C is impregnated homogeneously in the fiber (c) despite some fibers has lower concentration of Fe. The Fe_3C particles formed are smaller than 0.5µm (d).

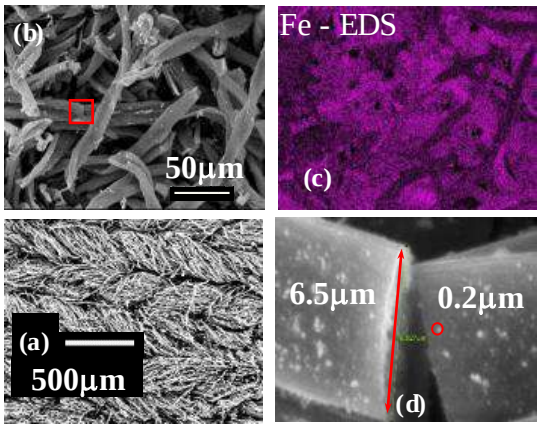


Fig.1. SEM micrograph for C_F_Fe(11)+BL

Thermal analysis showed an interesting interaction between fabric and iron nitrate (Fig.2). Around temperature of 900 K, it is observed an endothermic reaction occurring. Probably corresponds to the Fe_3C formation. This compound is only formed in Fe-C systems, when C is present in excess, beyond solubility limit. This system is very well studied by steel industries. A recent study[8] proposed the following reaction .

$$CH_4(g) + 3Fe = Fe_3C + 2H_2(g) \quad (1)$$

taking place at 673 K.

At this temperature, in our fabric-iron system, the fabric just finished the volatilization phase, and probably there is no free C in excess. As the carbonization continues, it reaches the Fe-C turning point in higher temperature than the proposed for steel. More investigation is required, to confirm if the 900 K is the Fe_3C formation temperature in our system.

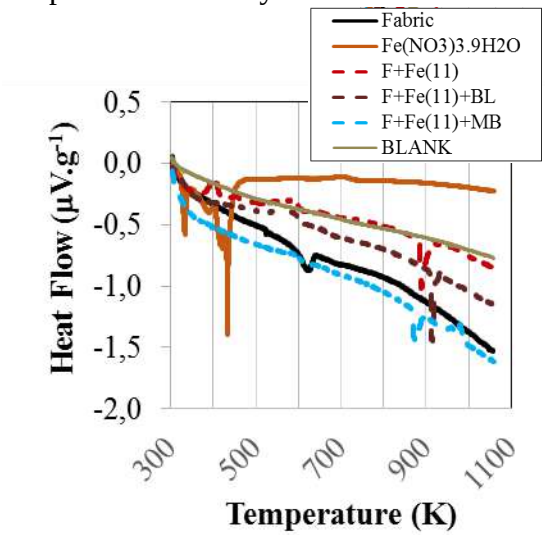


Fig. 2. DSC curve under Ar, 5 K.min-1 up to 1073 K

4. Conclusion

The inclusion of dye adsorption step before pyrolysis of cotton fabric to produce activated carbon, successfully demonstrated a very promising procedure to give valuable use for textile residues. The fabric impregnated with iron showed a very satisfactory reactive dye adsorption capacity (68% in 2h), which in turn increases the superficial area ($400 m^2.g^{-1}$) and micropore (55%) development of the respective AC. Also important, the Fe_3C formation was not blocked by this additional step, keeping the magnetic property of AC.

The results indicate that this strategy is an important contribution to minimizing at least three environmental issues: valorization of 2.5 million ton textile residues, simple dye wastewater treatment, supply of AC precursor for an increasing demand worldwide.

Acknowledgment

CNPq Process Nr. 142238/2016-3. UFABC groups: Sustainable Technology Center (NuTS), Multiuser Central Facilities (CEM), Teaching Lab. of Materials.

References

[1] IPCC. *Guidelines for National Greenhous Gas Inventories*. Vol. 5, Chap. 2, Tab. 2.3, 2006.

[2] IBGE. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico*. Tab.93, 2008.

[3] MarketsandMarkets™ Research Private Ltd. *Activated Carbon Market Worth 8.12 Billion USD by 2021*. 2017. Available in <marketsandmarkets.com/PressReleases/activated-carbon.asp>, Accessed on 28th July 2017

[4] ZOLLINGER, H.. Chapter 16 - Analysis, Ecol.y, and Toxic. Colorants. In_____ *Color Chemistry - Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Zurich, VHCA & Wiley-VCH, p. 577-592, 2003.

[5] Yorshire Group, Chem. Eng. News 2000 In ZOLLINGER, H. *Color Chemistry - Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Zurich, VHCA & Wiley-VCH, Tab 1.1, p.12, 2003

[6] KOMATSU, J. K., de PAPE, P. W. G., MADELLI, D., CARVALHO, W. A. *Nitrato de ferro como ativador químico para produção de carvão ativado a partir de tecidos de algodão, e estudo de aplicação como adsorvente de corante*. In: 19º Congr. Bras. deCat., Ouro Preto, SBCat, 2017.

[7] RAHELL, *M. Modern textile characterization methods - International fiber science and technology series*, New York, Marcel Dekker Inc, 1996

[8] Naraghi, R., Selleby, M., Ågren, J.. CALPHAD: *Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system*. Comp. Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, V. 46, p. 148-158, 2014.

MATERIAIS CARBONÁCEOS OBTIDOS A PARTIR DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE CASCAS DA ESPÉCIE *MAGONIA PUBESCENS* (TINGUI) E SUA AVALIAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO.

R.V.P. Antero[1]*; M. E. Gorete[1]; L. L. Suzuki[1]; S.S. Brum[1] S. B. de Oliveira[2]

[1] 1Instituto de Química, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Universidade de Brasília; [2] Instituto Federal de Goiás, Campus Goiânia. Departamento de Química.

**victor.halle@yahoo.com.br*

Resumo

Resíduos florestais de Magonia pubescens (MP) foram tratados hidrotermicamente a 170, 180 e 190 °C/5h, procurando-se analisar o efeito da temperatura no rendimento e nas propriedades do material obtido (hydrochar). Materiais com maior teor de carbono foram obtidos em baixas temperaturas (170 e 180 °C), os quais apresentaram aumento de até 40% em relação ao precursor, além de maior rendimento, maior estabilidade térmica e maiores áreas superficiais BET. Nos testes de adsorção com azul de metileno (AM) esses materiais também alcançaram melhor desempenho, apresentando capacidades máximas de adsorção de 177.56 mg/g (HT2) e 140.20 mg/g (HT1), ambas satisfatórias se comparadas com o carbono ativo comercial que apresentou 207.63 mg/g. Os resultados obtidos indicaram a HTC vantajosa para o desenvolvimento de materiais com alto teor carbonáceo e elevada capacidade de adsorção, utilizando-se apenas água e baixas temperaturas (170-190 °C), se comparado com os processos convencionais de pirolise (600-900 °C).

Palavras-chave: Carbonização hidrotermal. Hydrochar. Magonia pubences. Tingui. Adsorção

Abstract

Magellan pubescens (MP) forest residues was hydrothermally treated at 170, 180 and 190 ° C / 5h, in order to analyze the effect of temperature on the yield and the properties of the obtained material (hydrochar). Materials with higher carbon content were obtained at low temperatures (170 and 180 ° C), which showed an increase of up to 40% in relation to the precursor. In addition to higher yield, higher thermal stability and larger BET surface areas. In adsorption tests with methylene blue (AM) these materials also achieved better performance, presenting maximum adsorption capacities of 177.56 mg / g (HT2) and 140.20 mg / g (HT1), both satisfactory when compared to commercial active carbon 207.63 mg / g. The results indicated that HTC was advantageous for the development of materials with high carbonaceous content and high adsorption capacity, using only water and low temperatures (170-190 °C), when compared with conventional pyrolysis processes (600-900 ° W).

Keywords: Hydrothermal carbonization. Hydrochar. Magonia pubences. Tingui. Adsorption

1. Introdução

Devido às constantes crises energéticas, vem se destacando a utilização de precursores residuais de biomassa para o desenvolvimento de produtos com estrutura carbonácea desenvolvida, contemplando temas ambientais, econômicos e sociais[1]. Sob essas condições, a metodologia de carbonização hidrotermal (HTC) vem se sobressaindo, mostrando-se atraente devido à sua simplicidade, baixo custo e eficiência energética [2].

O tratamento de materiais de carbono sob condições hidrotérmicas tem sido mencionado como uma metodologia promissora para converter biomassa em vários produtos, entre os quais destacam-se o hydrochar. Comparado com o material precursor, o hydrochar tem demonstrado excelentes propriedades para atuar como um possível agente de sequestro de gases de efeito estufa[3], além de atuar como precursor para carbono ativo[4], como material adsorvente[5], condicionador de solo[6], etc. Nesse aspecto, o trabalho em desenvolvimento enfatiza o emprego das cascas da *Magonia pubesces* (MP), para obtenção de um novo material a partir de HTC. A biomassa em análise foi escolhida porque é altamente abundante e pouca explorada cientificamente, além de ser rica em estruturas lignocelulósica, componentes amplamente abordados como responsáveis pelas multifuncionalidades do hydrochar[7], chamando atenção assim para o uso sustentável do cerrado, suas potenciais fontes de pesquisa e desenvolvimento econômico e social.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As cascas do fruto da espécie *Magonia pubescens* (MP) utilizadas foram coletadas em região de cerrado localizada no estado de Goiás.

2.2. Ensaios de carbonização hidrotermal

Os hydrochars (HT) foram obtidos empregando-se uma autoclave de aço inoxidável e temperaturas de 170, 180 e 190 °C durante 5 h.

2.3. Métodos de caracterização

Os materiais foram caracterizados quanto às composições elementares (C, H, N e O), composição química superficial (FTIR), Difratometria de Raio-X e área superficial específica (BET).

2.4. Avaliacao da capacidade de adsorção

As isotermas de adsorção de alaranjado de metila (AM) em HT e a capacidade máxima de adsorção qe (mg/g), foram conduzidas analisando os dados através do modelo de Langmuir, conforme metodologia consolidada na literatura [8].

3. Resultados e Discussões

3.1. Efeito da temperatura HTC sobre o rendimento de hydrochar HT

O aumento da temperatura influenciou negativamente o rendimento, que variou entre 28-49%, o que pode ser explicado pela formação de produtos líquidos e subprodutos gasosos com aumento da temperatura [9], comportamento associado principalmente com a remoção de componentes celulósicos e hemicelulósicos [10].

3.2. Caracterização química da biomassa e do hydrochar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio da biomassa *in natura* foram de 43.04%, 5.46%, 0.54% e 50.96%, respectivamente, como se observa na Tab. 1. Dentre os testes realizados, o hydrochar obtido a 170º apresentou o melhor resultado em carbono, 64.10%, ou seja, 48.8% maior que seu precursor.

Tab. 1. Análise elementar e relações atômicas H/C e O/C para biomassa (MP) e hydrochars (HT).

Amostras	Composição elementar (%)				Razão atômica	
	C	H	N	O*	O/C	H/C
MP	43,0	5,4	0,5	50,9	0,88	1,55
HT1	64,1	4,6	0,7	30,4	0,35	0,87
HT2	61,8	4,3	0,6	33,2	0,40	0,83
HT3	52,1	5,0	0,4	42,3	0,60	1,16

*Calculado por diferença

As razões atômicas O/C e H/C do hydrochar se apresentaram na faixa de 0,35-0,60 e 0,87-1,16; respectivamente, inferiores às da biomassa MP (O/C: 0,88; H/C: 1,55), e abaixo dos valores estimados para a turfa, cujas razoes a O/C e H/C estão estabelecidas em 0,64 e 1,36[3], respectivamente, conforme é possível observar no diagrama de Van Krevelen (Fig. 1)[11]. No entanto, é possível chamar a atenção para o deslocamento dos materiais para regiões próximas ao carvão lignito, indicativo de altos teores carbonáceos.

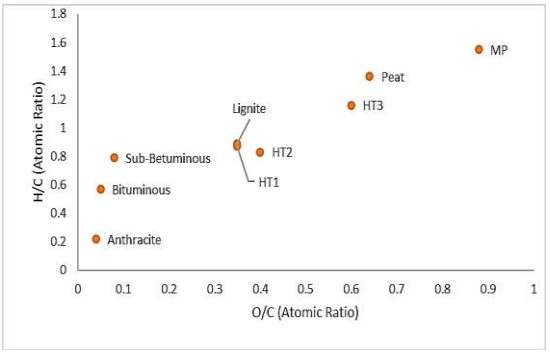


Fig. 1. Diagrama de Van Krevelen para a biomassa (MP) e hydrochar (HT). Cinco carvões típicos, antracito, betuminoso, sub-bituminoso, lignite e turfa são exibidos para comparação.

3.3. Difratometria de Raio-X

A partir da Fig. 2 é possível observar um pico bem definido em valores de 2θ: 22°-23°, característicos do material precursor, o qual representa a celulose cristalina[12]. Nesse mesmo intervalo também se observou um pico mais agudo e característico em HT3, o

que se deve à reorganização da estrutura polimérica do material na temperatura empregada. Por outro lado, as amostras HT1 e HT2 demonstraram picos menos definidos, sugerindo a coexistência de componentes amorfos (hemicelulose, extrativos, lignina e a celulose amorfa), o que se deve à menor degradação devido às temperaturas empregues.

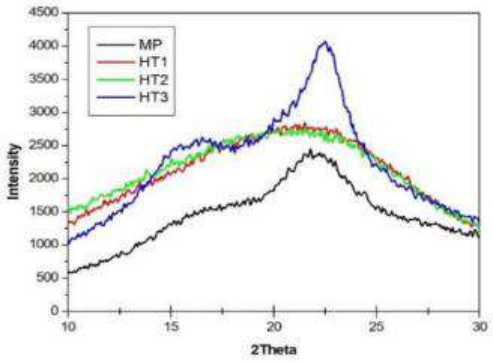


Fig. 2. Padrões de difração de raios-X da biomassa Magonia pubescens (MP) e hydrochar (HT).

3.5. Análise da área superficial

As análises de BET e BJH do Hydrochar (HT) são expressas na Tab. 2. A medida que se aumentou a temperatura de 170 para 180 ºC observou-se uma redução de aproximadamente 22,77% na área superficial e cerca de 77,01% a 190 °C, sugerindo que o aumento da temperatura afeta negativamente a área superficial. No entanto, todas as amostras obtidas demonstraram área BET superior à da biomassa MP (2,142 m2/g). Os hydrochars obtidos também demostraram áreas superiores a uma grande variedade de hydrochar obtido na literatura[11,13].

Tab. 2. Porosidade e área superficial da biomassa precursora (MP) e dos hydrochars (HT).

Sample	BET	BJH	
	Área superficial (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho dos poros (nm)
HT1	44	0,144	3,198
HT2	34	0,151	2,744
HT3	10	0,025	1,697
MP	2.1	0,003	1,536

3.6. Avaliação da capacidade de adsorção do hydrochar com azul de metileno.

As isotermas de adsorção de AM em Hydrochar (HT) e em carbono ativo comercial (CAC) são mostradas na Fig. 4. As isotermas obtidas podem ser classificadas segundo a IUPAC como tipo I, frequentemente chamadas do tipo Langmuir, características de materiais microporosos.

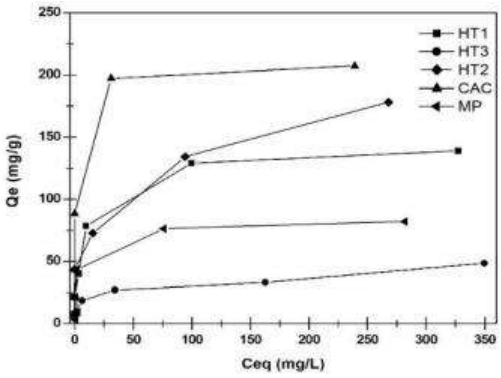


Fig. 3. Isotermas de adsorção de AM em biomassa (MP), CAC e Hydrochar (HT1, HT2 e HT3).

A partir da Fig.3 é possível observar que os materiais obtidos em temperaturas mais baixas – HT1 e HT2 - obtiveram melhor desempenho adsortivo. A HTC em baixas temperaturas tende a propiciar o desenvolvimento de grupos funcionais contendo oxigênio, os quais são favoráveis aos processos de adsorção[11]. Embora HT1 e HT2 tenham apresentado capacidades de adsorção inferiores à do CAC, ambos adsorveram quase 70% do que foi adsorvido por esse último.

Tab. 3. Valores de adsorção de azul de metileno para materiais obtidos para o hydrochar (HT), para o material precursor (MP) e o carbono ativado comercial (CAC).

Samples	b (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
MP	85,91	0,08	0,83
HT1	140,20	0,02	0,90
HT2	177,56	0,13	0,88
HT3	47,14	0,06	0,91
CAC	207,63	1,55	0,90

Os desempenhos de todos os materiais foram confirmados pela aplicação do modelo de adsorção de Langmuir (Tab. 3). É possível verificar que HT2 e HT1 apresentaram adsorção máxima de 177,56 mg/g (HT2)

140,20 mg/g respectivamente, valores satisfatórios se comparados com o carbono ativado comercial (207,63 mg/g), que geralmente apresentam áreas superficiais superiores a 500 m^2/g[12].

4. Conclusões

A utilização da metodologia HTC para converter a biomassa MP em hydrochar se mostrou eficaz na obtenção de um material com alto teor carbonáceo e possivelmente grupos funcionais oxigenados, os quais se mostraram eficientes no processo de adsorção de AM em fase aquosa. As observações feitas durante a interpretação dos dados de Raios-X possibilitaram verificar a capacidade da HTC em modificar a estrutura cristalina da celulose, o que foi mais intenso no material tratado em maior temperatura. Relacionado a área superficial, o aumento da temperatura afetou negativamente a área superficial BET, além de limitar a capacidade de adsorção. Nesse aspecto os materiais obtidos em temperaturas mais brandas apresentaram uma capacidade máxima de adsorção muito próxima daquela obtida com o carbono ativo comercial. Esses resultados permitem concluir que a HTC se apresenta como uma alternativa potencial para o desenvolvimento de materiais adsorventes, uma vez que permite o emprego de baixas temperaturas e elevada capacidade de adsorção.

5. Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior no Brasil (CAPES) pela bolsa de doutorado e á Fundação de Amparo à Pesquisa no Distrito Federal (FAP-DF) pelo financiamento da pesquisa.

Referencias

[1] Titirici, M.-M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 103–16, 2010.

[2] Román, S.; Valente Nabais, J.M.; et al. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127–133, 2013.

[3] Yang, W.; Wang, H.; et al. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. **Bioresource Technology**, v. 205, p. 199–204, 2016.

[4] Bai, C.-X.; Shen, F.; et al. **Preparation of porous carbon directly from hydrothermal carbonization of fructose and phloroglucinol for adsorption of tetracycline**. 2017.

[5] Khataee, A.; Kayan, B.; et al. Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe3O4-loaded coffee waste hydrochar. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 72–80, 2017.

[6] Belda, R.M.; Lidón, A.; et al. Biochars and hydrochars as substrate constituents for soilless growth of myrtle and mastic. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 132–142, 2016.

[7] Rattanachueskul, N.; Saning, A.; et al. 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.

[8] Islam, A.; Tan, I.A.W.; et al. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 270, p. 187–195, 2015.

[9] Ghanim, B.M.; Pandey, D.S.; et al. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 373–380, 2016.

[10] Kambo, H.S.; Dutta, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.

[11] Minaret, J.; Dutta, A. Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk for the use as a solid fuel. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 804–811, 2016.

[12] Brum, S.S.; Bianchi, M.L.; et al. Preparation and characterization of activated carbon produced from coffee waste. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

[13] Parshetti, G.K.; Kent Hoekman, S.; et al. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.

[14] Fang, J.; Gao, B.; et al. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 253–259, 2015.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCHAR DE EUCALIPTO VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL

N. A. C. Souza[1]; R. V. P. Antero[1], F. J. Vilela, S. S. Brum[1]*
[1] *Universidade de Brasília, Instituto de Química, 70297-400, Brasília, DF*
*sarahsbrum@yahoo.com.br

Resumo

A tecnologia de carbonização hidrotermal (HTC) tem se apresentado como tecnologia alternativa para conversão de biomassa em produtos carbonáceos de valor agregado. Neste trabalho, teve-se como objetivo a obtenção, caracterização do hidrochar de eucalipto e estudo da sua potencial aplicação para a agricultura. Três diferentes hidrochars foram produzidos e duas impregnações pré-carbonização hidrotermal foram testadas: a primeira com carbonato de cálcio e a segunda com carbonato de potássio. Os hidrochars foram caracterizados através de análises de DRX, CHN, COT e BET.

Palavras-chave: Carbonização hidrotermal, eucalipto, hidrochar.

Abstract

Hydrothermal carbonization (HTC) has been presented as an alternative technology for biomass conversion in valuable carbonaceous materials. In this work, the goal was the obtainment and characterization of eucalyptus hydrochar and study of its potential for application in agriculture. Three different hydrochars were produced and two pre-HTC impregnations were tested: the first one with calcium carbonate and the second one with potassium carbonate. The hydrochars were characterized through XRD, CHN, TOC, BET analyses.

Keywords: Hydrothermal carbonization, eucalyptus, hydrochar.

1. Introdução

Pesquisas envolvendo o uso da biomassa como material precursor e maneiras de convertê-la a materiais úteis têm aumentado nos últimos anos[1]. Uma opção de tecnologia de conversão de biomassa é a carbonização hidrotermal que se apresenta como processo termoquímico para produção de hidrochar e outros materiais de valor agregado[2]. O hidrochar é um material carbonáceo derivado de biomassa submetido à técnica de carbonização hidrotermal, que consiste na reação entre o material precursor e água em autoclave, com temperaturas entre 150 e 260 ºC e sob pressões autogeradas. O produto obtido pode ser utilizado nas mais variadas aplicações, inclusive na agricultura, pois suas propriedades químicas e estruturais podem auxiliar na filtração e retenção de nutrientes, redução da lixiviação e fixação de carbono [3].

Assim, se pretende com este trabalho, produzir um hidrochar a partir de resíduos florestais do eucalipto e caracterizá-lo com foco na possível aplicação para agricultura.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Empregou-se resíduos de *Eucalyptus spp*.

2.2. Metodologia

As amostras de *Eucalyptus spp* foram moídas em moinho de facas, moinho de grãos e passadas pela peneira 35 Mesh

(abertura de 0,5 mm). Utilizou-se o material com granulometria < 0,5 mm.

A biomassa foi impregnada com uma solução de $CaCO_3$ na proporção de 1:1 (m/m). Também foram realizadas impregnações com carbonato de potássio (K_2CO_3) na proporção 10:1 (m/m).

A carbonização hidrotermal foi realizada com três materiais precursores diferentes: eucalipto sem impregnação, eucalipto impregnado com carbonato de cálcio e eucalipto impregnado com carbonato de potássio.

Para a realização da carbonização hidrotermal, em um béquer de 250 mL, foram colocados 24 g de eucalipto e aproximadamente 150 mL de água destilada. A mistura foi então transferida para reator Parr, modelo series 5500 HP. Os experimentos foram conduzidos a 250 ºC com tempo de reação de 2 h. Três diferentes experimentos foram realizados com esses parâmetros de reação. O produto sólido (hidrochar) obtido em cada uma das reações foi filtrado em sistema a vácuo, lavado abundantemente com água destilada e, posteriormente, seco a 105 °C por 12 h.

Três diferentes hidrochars foram então obtidos: hidrochar sem impregnação (HC-E), hidrochar impregnado com $CaCO_3$ (HC-Ca) e hidrochar impregnado com K_2CO_3. Os hidrochars foram caracterizados através de análises de difração de raios-x (DRX) e a partir desta análise foi calculado o índice de cristalinidade.

A partir das medidas das intensidades I_{002} da difração do plano (002) (2θ entre 22 e 23°) e da amorfa, Iam (2θ=~18°C), o índice de cristalinidade K é dado pela Eq. (1):

$$K = \frac{I(\sim 22/23°) - I(18°)}{I(\sim 22/23°)} \times 100 \quad (1)$$

Análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) foram realizadas no equipamento da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S (o oxigênio foi estimado por diferença). A área superficial específica ($m^2.g^{-1}$) dos hidrochars foi analisada por meio da adsorção física de N_2 em multicamadas a 77K utilizando-se o equipamento modelo Quantachrome Instruments NOVA 2200. O teor de Carbono Orgânico Total foi analisado pelo Total Organic Carbon Analyser, da marca Shimadzu, acoplado ao Solid Sample Module, modelo SSM – 5000 A, também da marca Shimadzu.

3. Resultados e Discussões

Neste trabalho foram obtidos três materiais diferentes: hidrochar do eucalipto sem nenhum tipo de impregnação (HC-E), hidrochar impregnado com $CaCO_3$ (1:1 m/m) (HC-Ca) e hidrochar impregnado com K_2CO_3 (10% m/m) (HC-K).

O hidrochar sem impregnação apresentou rendimento de 48,37%, valor próximo ao encontrado por outros autores para hidrochars provenientes de diferentes biomassas[3][4]. O menor rendimento foi obtido para o hidrochar impregnado com K_2CO_3. A carbonização que apresentou maior rendimento foi a do hidrochar impregnado com $CaCO_3$ (HC-Ca). Esse rendimento maior para o HC-Ca possivelmente ocorreu devido à presença de carbonato de cálcio, o qual não é degradado na temperatura de trabalho.

A baixa concentração de nitrogênio na composição de todos os materiais fez com que valores muito altos para a relação C/N fossem obtidos. Se o material apresentar relação C/N acima de 30, o nitrogênio disponível no solo será imobilizado por microorganismos[5].

Uma relação C/N alta indica que a mineralização e decomposição do material será lenta, diminuindo a disponibilidade de N para a planta até que o material seja decomposto. Porém, a adição de material carbonáceo contribuirá para o aumento do teor de matéria orgânica do solo e também para a cobertura do solo[6]. É ainda importante destacar que

com uma decomposição mais lenta, o material estará presente por mais tempo no solo contribuindo para as propriedades físicas dele, melhorando mecanismos de agregação e consequentemente, contribuindo para a retenção de água.

A técnica HTC proporcionou um aumento no teor de carbono orgânico (Tab.1) para o HC-E (59,7 %) e HC-K (58,3 %). O carbono orgânico é fundamental para a estrutura do solo e processos que nele ocorrem. Assim, a utilização dos hidrochars HC-E e HC-K como fertilizantes organominerais que forneçam carbono orgânico para o solo poderia contribuir para o aumento da porcentagem de matéria orgânica no solo, o que traria benefícios para propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

Tab. 1. Propriedades físico-químicas do eucalipto in natura e dos hidrochars derivados.

	Rendimento	Elementos (%)				Razão Atômica		Relação	COT	ASE
	(%)	C	H	N	O	O/C	H/C	C/N	(%)	$m^2.g^{-1}$
Eucalipto	-	45,8	6,3	0,3	47,7	0,78	2,08	152,6	36,5	-
HC-E	48,4	59,7	5,5	0,4	34,5	0,43	1,09	161,3	59,7	3,24
HC-Ca	60,4	25	1,6	0,2	73,2	0,77	2,2	119,0	9,1	0,06
HC-K	35,5	58,3	5,8	0,4	35,5	0,46	1,18	142,3	58,3	2,63

*COT = teor de carbono orgânico total; ASE = Área Superficial Específica

As razões molares H/C e O/C foram calculadas e o diagrama de Van Krevelen (Fig. 1) foi construído. Através deste diagrama, pode-se compreender melhor quais reações ocorreram durante a carbonização hidrotermal[3]. A partir da análise do diagrama, sugere-se que a conversão da biomassa do eucalipto para os hidrochars HC-E e HC-K é predominantemente influenciada pela reação de desidratação.

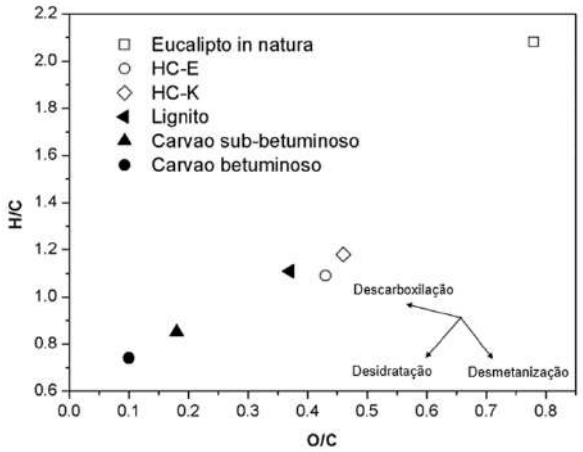


Fig. 1. Diagrama de Van Krevelen para o eucalipto in natura e os hidrochars HC-E (sem impregnação) e HC-K (impregnado com K_2CO_3)

Um outro dado importante que pode ser retirado do diagrama de Van Krevelen, é a semelhança entre a composição dos hidrochars obtidos a partir da HTC e a composição de materiais carbonáceos formados naturalmente ao longo de milhares e milhões de anos no solo, como o carvão betuminoso, carvão sub-betuminoso e lignito. As razões atômicas de ambos os hidrochars se aproximaram daquelas associadas ao lignito, originado naturalmente pela compressão da turfa nos processos de coalificação natural e que é utilizado na geração de energia.

As análises de adsorção de nitrogênio utilizando o modelo BET mostraram que a área superficial específica do material é baixa, sendo a área do hidrochar HC-E a maior, com 3,24 m²/g. Sevilla (2011) obteve uma área de 4,4 m²/g para o hidrochar do eucalipto obtido via carbonização hidrotermal a 250 °C[7].

Estudos realizados previamente pelo grupo de pesquisa apontaram que hidrochars obtidos a temperaturas menores pela técnica HTC apresentaram maiores áreas superficiais. Segundo Kumar e colaboradores (2011), materiais obtidos a temperaturas maiores (250-300 ºC) pela

HTC apresentam estrutura com pequenas fendas e poros parcialmente bloqueados como resultado de reações de repolimerização e re-condensação de compostos solúveis em água no meio reacional[8]. Assim, esse bloqueio dos poros pode resultar em áreas superficiais menores. O estudo do efeito da temperatura na área superficial específica pode ser então estudado para que áreas maiores possam ser obtidas, o que influenciará nas propriedades como a capacidade de troca catiônica do material no solo.

4. Conclusões

A partir deste trabalho demonstrou-se que a carbonização hidrotermal se apresenta como tecnologia eficaz para a conversão de biomassa em material carbonáceo com rendimento elevado. Neste trabalho, três materiais diferentes foram produzidos via HTC para potencial aplicação agrícola.

O estudo mais aprofundado da tecnologia de carbonização hidrotermal precisa ser feito. O efeito de parâmetros como tempo de residência no reator, temperatura de reação e pré-tratamentos químicos pode ser melhor estudado para que melhores materiais sejam obtidos não só para aplicação agrícola, mas para várias outras aplicações como a catálise, precursores de carvão ativado, adsorção de metais pesados, entre outras. Há também espaço para pesquisas relacionadas à aplicação da água de processo resultante da carbonização hidrotermal.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília e a CAMPO – Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental, sediada em Paracatu – MG pelo apoio nas análises.

Referências

[1] TITIRICI, M. M. et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. Chemistry of Materials, v. 19, n. 17, p. 4205–4212, 2007.

[2] REZA, M. T. et al. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. Bioresource Technology, v. 161, p. 91–101, 2014.

[3] BERGE, N. D. et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. Environmental science & technology, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.

[4] GAO, P. et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. Energy, v. 97, p. 238–245, 2016.

[5] BRUM, S. S. Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais. 138 p. Dissertação (mestrado) – UFLA. Lavras, 2007.

[6] SEVERINO, L. V. et al. Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana. Revista de Biologia e Ciências da Terra, v. 5, n. 1, 2004.

[7] SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO 2: Chemical and structural properties of the carbonized products. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 7, p. 3152–3159, 2011.

[8] KUMAR, S. et al. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. Journal of Environmental Management, v. 92, n. 10, p. 2504–2512, 2011.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM PEÇAS OBTIDAS PELA MISTURA E PRENSAGEM DE PÓS DE RESINA FENÓLICA NOVOLACA

E. S. Sojo[1*]; F. D. Origo[2]; M. A. M. Souza[3]; L. C. Pardini[3]; J. L. Reis[1]
[1]*Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo – FATEC Prof. Jessen Vidal, São José dos Campos – SP*
[2]*Instituto de Estudos Avançados – Divisão de Fotônica, São José dos Campos – SP*
[3]*Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE – DCTA, São José dos Campos - SP*
**fabiofotonica@gmail.com*

Resumo

No presente trabalho foi utilizada a tecnologia do pó para se obter peças carbonizadas a partir da resina fenólica com baixa redução de tamanho. Foi estudada essa variação em função da temperatura máxima atingida durante o tratamento de carbonização parcial. As peças foram produzidas através da mistura e prensagem uniaxial de diferentes composições de pós de resina fenólica comercial em pó do tipo novolaca, com a mesma resina, porém tratada termicamente e pulverizada em moinho de bolas de baixa energia. Foram analisadas a compactação e a porosidade relacionadas com os parâmetros de prensagem, de mistura dos pós e de temperaturas usadas.

A variação da estrutura cristalográfica foi estudada em função da temperatura de preparo do material.

Palavras-chave: resina fenólica, Carbono vítreo, tecnologia do pó.

Abstract

In the present work, powder technology was employed to obtain low shrinking carbonized samples obtained from phenolic resin. Samples were produced from the mixture and uniaxial pressing of uncured powdery commercial novolac resin with thermally treated novolac resin, which was ball milled before. Shrinking was studied as a function of the maximum treatment temperature. The apparent density and porosity of the samples were related to pressing parameters and mixing ratios. The crystallographic structure was studied as a function of the maximum temperature treatment.

Key-words:phenolic resin, vitreous carbon, powder technology.

1. Introdução

A resina fenólica é um polímero termorrígido com larga aplicação na indústria aeronáutica e aeroespacial, usada como matriz de materiais compósitos.

A resina fenol-formaldeído (resina fenólica) é um polímero termorrígido reticulado obtido da reação entre fenóis e soluções de formaldeídos[1]. As resinas fenólicas do tipo líquido são conhecidas como resol e no estado sólido, novolaca, dependendo principalmente do agente de cura empregado[2]. As resinas fenólicas têm baixa inflamabilidade e baixa emissão de fumaça, comparadas com outras resinas termorrígidas. Além disso, possuem boa estabilidade dimensional em larga faixa de temperatura e boas propriedades adesivas[3].

Durante o tratamento térmico em temperaturas acima de 250^{o}C, em atmosfera inerte, essa resina perde materiais voláteis, diminuindo o seu peso e especialmente o seu volume.

Quando se emprega resina fenólica líquida, a redução de volume e de diâmetro depois da carbonização são, respectivamente, 60% e 30%[4], ou seja, bastante elevados.

O presente trabalho utiliza a tecnologia do pó, com prensagem uniaxial, para produzir peças com baixa redução de volume após o tratamento térmico.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O material utilizado para a preparação das peças foi resina fenólica tipo novolaca em pó.

2.2. Metodologia

A resina fenólica em pó foi curada num forno a 150°C por 30 min.

Após a cura o material foi triturado e levado para tratamento térmico em atmosfera de N_2, em um forno tubular. O tratamento térmico foi realizado a uma taxa de aquecimento de 1°C/min até determinadas temperaturas máximas e foi mantido por duas horas nessa temperatura máxima, sendo utilizada a mesma taxa para resfriamento, 1 °C/min.

Foram produzidos quatro grupos de amostras, com temperaturas máximas atingidas de 250°C, 500°C e 750°C e 1000°C.

Os quatro grupos de pós passaram pelo processo de moagem de baixa energia com bolas de alumina (1 cm de diâmetro) dentro do cilindro metálico, com rotação de 100 rpm e tempo de moagem de 8 horas.

Os pós resultantes foram, então, misturados em um almofariz, com frações de 30 a 40% em massa de resina fenólica não curada e 15 gotas de solução aquosa de 4% de álcool polivinílico (PVA), servindo como ligante.

As proporções utilizadas podem ser observadas nas Tab. 1.

Após a mistura dos pós, foi feita a prensagem uniaxial do material para produzir as peças.

Foram produzidas pastilhas com diâmetro de 2,0 cm e espessura variando entre 0,5 a 0,9 cm, com carga aplicada de 11 kN (35 MPa) por 1 min.

Tab. 1. Composição das amostras.

Temperatura de Carbonização	Fração de pó parcialmente carbonizado	Fração de pó não curado
250 °C	60%	40%
500 °C	60%	40%
750 °C	70%	30%
750 °C	60%	40%
1000°C	60%	40%

As pastilhas foram inicialmente levadas ao forno a 180°C e o material foi curado em 10 ciclos de 1 min dentro e 1 min fora do forno, além de um ciclo final longo de 30 min para cura completa.

Em seguida, foi realizado novo tratamento térmico a fim de levar a resina aglutinante adicionada às mesmas condições dos pós obtidos. Nessa etapa, as amostras foram levadas ao forno tubular e lentamente aquecidas (1°C/min) até as temperaturas máximas de 250°C, 500°C, 750°C e 1000°C na qual cada lote de peças já fora anteriormente submetidas, permanecendo neste patamar de temperatura por duas horas, em atmosfera de N_2.

A variação diametral foi avaliada fazendo-se duas medidas em cada amostra usando paquímetro, antes e após a carbonização parcial das peças. Foram feitas médias para amostras tratadas em cada temperatura máxima (250°C, 500°C, 750°C e 1000°C).

A orientação cristalográfica do material, em função da temperatura de obtenção das amostras, foi estudada por Difração de Raio X (DRX). Para um acompanhamento mais amplo da evolução cristalográfica do material, as pastilhas de 1000°C foram submetidas a recarbonização a 1400 °C e 1600 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min.

As análises por DRX foram realizadas no equipamento X Pert Pro MPD da marca Panalytical, instalado no Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X

(LFDR), da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE). Os raios X, com comprimento de onda incidente de 0,1541 nm, foram obtidos utilizando tubo de cobre e filtros de níquel.

3. Resultados e Discussões

As formulações que empregaram proporções de até 30%/massa de resina fenólica como veículo aglutinante não mostraram compactação de forma adequada quando da manufatura das pastilhas.

A Figura 1 mostra a medida de retração linear em função da temperatura de tratamento térmico. Conforme observado, a retração linear das peças aumentou de 0,4%, a partir da temperatura de 250 ^{o}C até 5,7%, para a temperatura de 1000 ^{o}C.

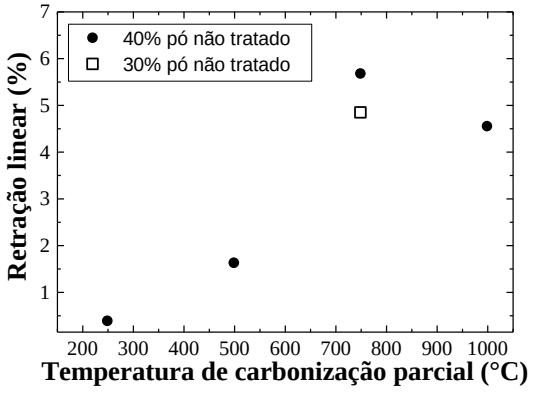


Fig. 1. Retração diametral das amostras nas respectivas temperaturas de tratamento térmico.

O aumento do encolhimento em função da temperatura é devido à perda de materiais voláteis. Além disso, ficou demonstrado por essa técnica que a redução linear é menor que 6%. Esse valor é sensivelmente menor que aquele obtido pela carbonização da resina fenólica, em que as peças exibem contrações de aproximadamente 30% [4].

A massa específica aparente e a porosidade das amostras, nas respectivas temperaturas de tratamento térmico de referência, são mostradas na Tab. 2. A porosidade foi obtida mediante a Eq. 1.

$$porosidade = 1 - \frac{\rho(1)}{\rho(2)} \qquad (1)$$

Onde ρ(1) é a massa específica da amostra obtida experimentalmente, e, ρ(2) é a massa específica obtida de acordo com trabalho de Schueller[5], nas temperaturas de tratamento térmico correspondentes.

Tab. 2. Massa específica e porosidade para as temperaturas de tratamento térmico das amostras.

Temperatura Trat. Térmico (^{o}C)	Massa específica (g/cm^3)	Porosidade (%)
250	0.937	23.2
500	0.825	34.5
750	0.929	33.4
1000	0.917	38.9

Observa-se que ocorre tanto um decréscimo na massa específica quanto um aumento na porosidade em função do aumento na temperatura de tratamento térmico. A massa específica para todos os níveis de temperatura de tratamento térmico situou-se na faixa de 0,80 até 0,95 g/cm^3 e a porosidade máxima foi de 40% à temperatura de 1000^{o}C.

A Fig. 2 mostra difratogramas de Raio-X em função da temperatura máxima de preparo das amostras. Observa-se regiões amorfas até 500 °C. A partir de 750 °C são evidenciados picos cristalográficos correspondentes a carbonos com organização romboédrica.

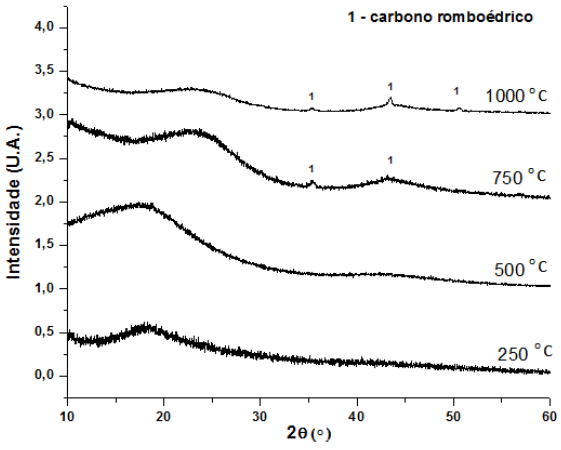


Fig. 2. Difratograma de amostras preparadas em diferentes temperaturas.

A organização romboédrica, usualmente obtida por processos mecânicos (moagem), pode ser encontrada para carbonos sintéticos obtidos por tratamento térmicos até temperaturas de 1327°C. Acima desta temperatura a orientação romboédrica transforma-se irreversivelmente em hexagonal[6-8].

A Fig. 3 mostra a evolução da organização do carbono, por meio de resultados de difração de raios X, onde é mostrado a evolução do perfil cristalino dos materiais analisados. Os picos assinalados correspondem tanto a uma estrutura romboédrica quanto a uma estrutura hexagonal até a temperatura de 1000 °C. As amostras tratadas termicamente a 1400 °C e 1600 °C já não apresentam os picos característicos da estrutura romboédrica.

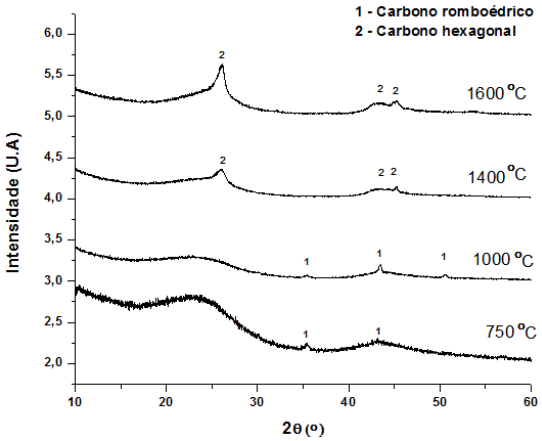


Fig. 3. Evolução da organização romboédrica à hexagonal das pastilhas obtidas com tratamento térmico a 1400 °C e 1600 °C.

4. Conclusões

Foram obtidos monolitos de carbono amorfo a partir de resina fenólica novolaca como material aglutinante na proporção de 40%/massa.

A contração diametral apresentada pelas peças preparadas pelo método proposto foi inferior a 6% até a temperatura de 1000 °C.

A partir da temperatura de 750 °C se observa a presença de fase de carbono de arranjo romboédrica, que se transforma em fase hexagonal a partir de temperaturas de 1400°C.

Referências

[1] NETO, F. L. PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1ed. São Paulo: Blucher. 2006.

[2] GOODMAN, S. H. **Handbook of Thermoset Plastics**, 2ed. New Jersey, U.S.A. Noyes Publications, 1998.

[3] BARBERO, E. J. **Introduction to Composite Materials Design.** New York. Taylor & Francis Group.1999.

[4] JENKINS G. M. e KAWAMURA K., **Polymeric carbons – carbon fibre, glass and char,** Cambridge, New York, (Cambridge University Press, 1976).

[5] SCHUELLER, O. J. A. et al. Fabrication and characterization of glassy carbon MEMS. **Chem. Mater**. v.9, p.1399-1406, 1997.

[6] TASCÓN, J. M. D., Opt. Pura Apl. **40** (2) 149-159, 2007.

[7] MAGAMPA, P.P, MANYALA, N., FOCKE, W.W. Properties of graphite composites based on natural and synthetic graphite powders and a phenolic novolac binder**. J. N. Materials.** V.436, p. 76-83, 2013.

[8] FREISE, E.J., KELLY, A. The deformation of graphite crystals and the production of the rombohedral form. **J.P. Magazine.** V. 8, p.1519-1533**,** 1963.

SUPRESSÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DO PVK POR FILMES FINOS DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

A.R. Baggio[1]*; L.G. Paterno[1]
[1] *Universidade de Brasília – DF*
**baggio.alan@hotmail.com*

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a fotoluminescência de filmes finos de poli-vinilcarbazol, depositados via spin coating, sobre substratos de vidro comum e sobre filmes finos de óxido de grafeno e filmes finos de óxido de grafeno reduzido, depositados por imersão via *layer-by-layer* com cloreto de poli-dietil dialil amônio e posteriormente caracterizados por espectroscopia de emissão. Os resultados indicam supressão da luminescência do poli-vinilcarbazol na presença dos derivados do grafeno, sugerindo que há transferência de carga/energia entre estes compostos possibilitando assim a aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos.

Palavras-chave: PVK, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, supressão de fotoluminescência.

1. Introdução

Poli-vinilcarbazol (PVK) é um polímero luminescente com intensa emissão na região do azul e tem como uma de suas aplicações mais promissores os dispositivos emissores de luz. Utilizado como material emissor ou como injetor de carga/energia para amplificar a intensidade do sinal de emissão de outros materiais. [1,2] A intensidade luminosa emitida pelo diodo é diretamente relacionado com a corrente que passa pelo interior do dispositivo, sendo assim a primeira estratégia para se obter maior luminância é aumentar a corrente que passa pelo interior do dispositivo.

Os LED's são dispositivos de estado sólido, assim os materiais constituintes podem apresentar falhas de contato e assim dificultar a passagem da corrente no interior do dispositivo e assim comprometer a eficiência do mesmo.[3]

Uma alternativa para se minimizar os efeitos de contato entre os eletrodos e o PVK é através da inserção de camadas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido que por suas propriedades elétricas e eletrônicas singulares, serem condutores ambipolar com mobilidade de cargas, da ordem de 10^4 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, e alta transparência ótica[4] é capaz de promover maior intensidade de corrente no interior do dispositivo com o mesmo potencial aplicado. Em contrapartida o óxido de grafeno e seus derivados também são conhecidos por suprimirem a luminescência de alguns compostos.[5] Numa aplicação em LED's, este efeito seria responsável pela redução da luminância.

Neste estudo é realizada a caracterização fotofísica de filmes finos de PVK depositados sobre substrato controle e sobre filmes finos de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Através de medidas de fotoluminescência é possível constatar o efeito do grafeno na emissão luminosa do PVK visando aplicação destes materiais em LEDs.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Lâminas de vidro comum (2 x 10 x 20 mm) foram empregadas como substrato para a deposição dos filmes finos via LBL e spin-coating. Toda a água empregada na preparação dos filmes, soluções e limpeza dos substratos foi do tipo ultra-pura (resistividade 18 µohm.cm) produzida por

um purificador de água da Milli-Pore modelo Milli-Q. O PVK (Mw 1.000.000 $g.mol^{-1}$), e os polieletrólitos PDAC (Mw 450.000 $g.mol^{-1}$) e PSS (Mw 70.000 $g.mol^{-1}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados assim como recebidos. O GO na forma de suspensão aquosa foi fornecido produzido pelo método de Hummers[6] modificado. O RGO foi obtido a partir da redução de GO com solução aquosa hidrazina a 25% (Vetec), segundo método descrito na literatura.[7]

2.2. Metodologia

Filmes finos de PVK foram depositados sobre i) PDAC/PSS, ii) PDAC/PSS/ PDAC/GO, e iii) PDAC/PSS/ PDAC/RGO, via *spin-coating* com a dispersão de 200 µL de suspensão ($1 g.L^{-1}$ em clorofórmio) com velocidade de deposição de 2000 RPM e secagem de 60 segundos.

As camadas de PDAC/PSS, $(PDAC/GO)_n$, e $(PDAC/RGO)_n$, onde n=1, 2, 3, 4 ou 5, foram preparadas com a técnica layer-by-layer com 5 minutos de imersão em cada suspensão, lavagem em vortex com água mili-Q durante 20 segundos e secagem com ar comprimido. Após o preparo das amostras elas foram armazenadas ao abrigo da luz.

A caracterização fotofísica foi realizada por espectroscopia de absorção UV-vis com espectrofotômetro Agilent Cary 8454 (Agilent technologies) e por espectroscopia de emissão com espectrofluorímetro Fluorlog-3 (HORIBA Scientific). Após realizar análise exploratória de emissão do PVK em solução em diferentes comprimentos de onda de excitação, o espectro de excitação das mesmas foi obtido para a emissão máxima previamente encontrada.

3. Resultados e Discussões

PVK apresenta absorção característica na região do ultravioleta com intensas absortividades em comprimentos de onda menores do que 300 nm (Fig. 1). A existência de duas bandas de emissão (367 nm e 440 nm) correspondem à emissão de diferentes arranjos em que o PVK se aglomera conforme relatados para outros polímeros na literatura.[8]

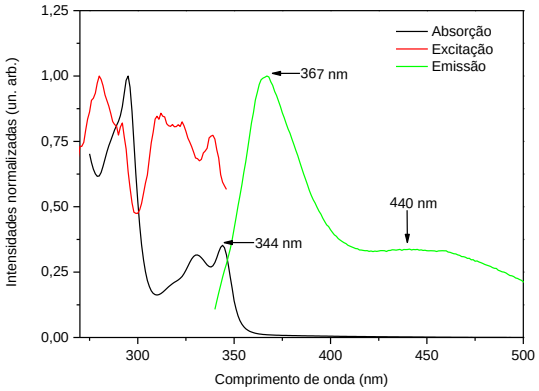


Fig. 1 Espectros de absorção, emissão e excitação do PVK ($1 g.L^{-1}$ em clorofórmio)

A não sobreposição entre os espectros de emissão e absorção significa que não há auto absorção da fotoluminescência do PVK. Esta é uma característica importante para materiais utilizados em LED's.

A emissão do PVK é reduzida quando o mesmo é depositado sobre filmes finos de GO e de RGO (Fig. 2).

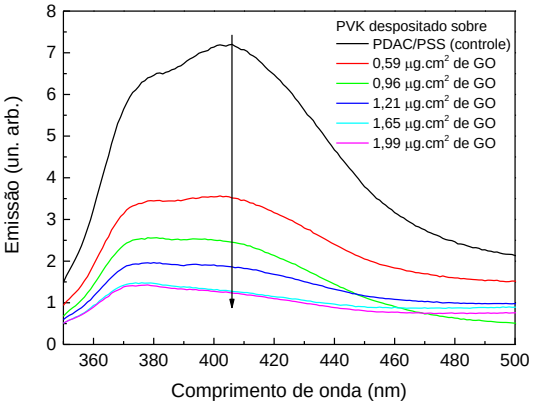


Fig. 2 Supressão da emissão do PVK pelo GO

Através do quociente entre emissão do PVK depositado sobre a amostra controle de PDAC/PSS (I_0) e a emissão do PVK depositado sobre diferentes camadas de GO e de RGO (I) é possível determinar o efeito do GO e do RGO na emissão do PVK. Na Tab. 1 é possível constatar que se

confirma a supressão da emissão do PVK quando depositado sobre filmes finos de GO e de RGO evidenciado pelo fato de o quociente I/I_0 ser menor que uma unidade. Também se constata que a supressão é mais expressiva nos sistemas que apresentam maior quantidade de GO e de RGO, evidenciado pela redução dos valores do quociente I/I_0 com o aumento da quantidade de GO ou RGO sob qual o PVK está depositado.

Tab. 1. Supressão da fotoluminescência do PVK pelo GO e pelo RGO

GO*	I/I_0	RGO*	I/I_0
0,59	0,59	0,36	0,27
0,96	0,29	0,63	0,17
1,21	0,19	1,16	0,19
1,65	0,19	1,45	0,12
1,99	0,17	1,91	0,17

* $\mu g.cm^2$

Estudos anteriores já relataram a redução da emissão de polímeros pelo óxido de grafeno em suspensão,[9] no entanto não há ainda estudos do efeito da supressão do PVK pelo GO ou pelo RGO em estado sólido. Em nosso estudo, confirma-se que há um fenômeno de supressão da luminescência deste material tanto pelo GO quanto pelo RGO não sendo apenas um efeito de filtro interno devido à absorção do GO e do RGO na região de emissão do PVK (Fig. 3).

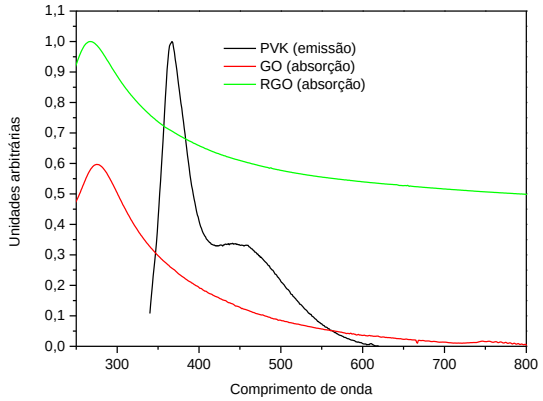


Fig. 3 Espectros de emissão do PVk e de absorção do GO e do RGO

Desta forma, confirma-se um efeito negativo para luminescência de LEDs constituídos de PVK depositados sobre GO ou RGO e que propriedades elétricas que mensurem transferência de carga entre o PVK e o GO/RGO devem ser avaliadas para se confirmar a viabilidade de se construir LEDs com estes materiais.

4. Conclusões

O trabalho proposto foi realizado na íntegra e com resultados conclusivos quanto à proposta realizada. Há a supressão da luminescência do PVK pelo GO e pelo RGO em estão sólido. Apesar das excelentes propriedades elétricas de filmes finos de GO e de RGO outros fatores, como a ocorrência de supressão de luminescência, são determinantes para se obter bons rendimentos de LEDs e devem ser avaliados para otimizar o desempenho dos mesmos.

Agradecimentos

Agradecimentos a Capes e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. Pina, J., Seixas De Melo, J., Burrows, H. D., Monkman, A. P. & Navaratnam, S. On the triplet state of poly(N-vinylcarbazole). (2004). doi:10.1016/j.cplett.2004.11.013
2. Chen, F.-C. *et al.* Energy Transfer and Triplet Exciton Confinement in Polymeric Electrophosphorescent Devices. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **41,** 2681–2690 (2003).
3. Shilov, a. E. *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis. Energy Resour through Photochem and Catal* (1983). doi:10.1016/B978-0-12-295720-8.50001-6
4. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.).* **306,** (2004).
5. Kasry, A. *et al.* Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene. *J. Phys. Chem. C* **116,** 2858–2862 (2012).
6. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80,** 1339–1339 (1958).
7. Lee, D. W. *et al.* Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely

charged reduced graphene oxides. *J. Mater. Chem.* **21,** 3438 (2011).
8. Panzer, F., Sommer, M., B??ssler, H., Thelakkat, M. & K??hler, A. Spectroscopic signature of two distinct H-aggregate species in poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **48,** 1543–1553 (2015).
9. Wang, Y., Kurunthu, D., Scott, G. W. & Bardeen, C. J. Fluorescence quenching in conjugated polymers blended with reduced graphitic oxide. *J. Phys. Chem. C* **114,** 4153–4159 (2010).

TRATAMENTO DE CARVÃO ATIVADO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE CATALÍTICO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

B.C. Silva[1]*; G.P.Thim[1]; E.A.N.Simonetti[2]
[1] *Instituto Tecnológico de Aeronáutica;*
[2] *Instituto Federal de São Paulo*
**beatriz_alpinopolis@hotmail.com*

Resumo

O objetivo deste trabalho é o tratamento químico do carvão vegetal para a aplicação como suporte catalítico de TiO2. O carvão a partir de núcleos de abacate foi revestido com dióxido de titânio pelo método sol-gel. A fim de melhorar a dispersão do carvão e aumentar a sua adesão química, foram realizadas funções funcionais de ácido e etilenodiamina. Para o revestimento de carbono com TiO2, uma solução contendo isopropoxido de titânio foi gotejada lentamente sob a solução de carvão já funcionalizado e disperso com surfactante (SDS). O pH (9) desta mistura foi ajustado. A amostra foi filtrada a vácuo, seca no forno, peneirou e calcinou a 400 ° C. A Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) provaram sucesso de funcionalização do carvão. A difração de raios X em pó (XRD) mostrou a fase anatase e a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG) mostrou a eficiência do revestimento.

Palavras-chave: carbono, funcionalização, dióxido de titânio, suporte catalítico.

Abstract

This work's aim is the chemical treatment of charcoal for the application as catalytic support of TiO_2. Charcoal from avocado cores was coated with titanium dioxide by the sol-gel method. In order to improve the dispersion of the charcoal and increase its chemical adhesion, acid and ethylenediamine functionalizations were performed. For the carbon coating with TiO_2, a solution containing titanium isopropoxide was slowly dripped under the solution of charcoal already functionalized and dispersed with surfactant (SDS). The pH (9) of this mixture was adjusted. The sample was vacuum filtered, oven dried, sieved and calcined at 400 ° C. Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) proved functionalization success of the charcoal. X-ray powder diffraction (XRD) showed the anatase phase and the high resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) showed the coating efficiency.

Key words: carbon, functionalization, titanium dioxide, catalytic support.

1. Introdução

Dióxido de Titânio é bastante utilizado como catalisador na degradação de poluentes por processos de decomposição e oxidação [1]. Apesar das boas propriedades associadas ao TiO_2 na forma anatase, alguns fatores podem diminuir sua eficiência catalítica. Os principais são: alta energia band gap (3,2 eV) que precisa ser vencida para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução; e a rápida recombinação dos elétrons e lacunas, o que dificulta a reação dos elétrons livres produzidos com substâncias orgânicas presentes na superfície do semicondutor [1].

Carvões vegetais são muito empregados como adsorventes, suporte para catalisadores e em processos de purificação, e possui diversas vantagens: baixo custo, grande disponibilidade e são ecologicamente sustentáveis [2]. Entre os fatores que influem a taxa de adsorção, podem ser destacados os seguintes: interação entre adsorbato (poluente) e adsorvente (carvão); área superficial do carvão e estrutura do poro; tamanho de partícula; temperatura; tempo de contato; pH e grupos químicos presentes na superfície [3].

A superfície química do carvão tem uma grande influência na adsorção de um poluente e consequentemente na capacidade catalítica, além de influenciar em sua dispersão. Quando há a presença de grupos funcionais, como óxidos e ácidos carboxílicos, boas propriedades catalíticas e de adsorção podem ser alcançadas [3]. Um tratamento bastante recorrente em materiais carbonosos é a funcionalização covalente, a qual propicia a formação de grupos funcionais na superfície do material. Esta funcionalização pode ocorrer com diferentes grupos químicos como, por exemplo, grupos carboxílicos e grupos amida. Além de melhorar a dispersão do material, esse tratamento pode melhorar a condutividade elétrica do mesmo e também aumentar a sua adesão interfacial com outros materiais [4].

A combinação do dióxido de titânio com materiais carbonáceos é uma boa alternativa para melhorar as propriedades catalíticas deste semicondutor, já que ambos apresentam um efeito sinérgico entre si. Mas, para que a junção carvão – TiO_2 seja efetiva, é necessário que os dois componentes tenham uma boa superfície de contato e distribuição uniforme entre si. Uma boa maneira de alcançar estas propriedades é pelo recobrimento de um dos componentes pelo outro. Um eficiente método de síntese usado para tal recobrimento é o método sol-gel, o qual além de produzir compósitos nanoestruturados de alta pureza, possibilita a incorporação de elementos de forma altamente dispersa, viabilizando um controle na morfologia estrutural do compósito sintetizado. Para que o TiO_2 se forme e cresça em volta do carbono é necessário a existência de sítos nucleantes, os quais são facilmente formados na fase sol do método sol-gel [5].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Carvão proveniente de caroços de abacate; ácido sulfúrico; ácido nítrico (70%); etilenodiamina; ácido acético; etanol; isopropóxido de titânio (97%).

2.2. Metodologia

2.2.1 Obtenção do carvão de abacate (C-ABA)

Caroços de abacate foram descascados, picados e lavados. Os fragmentos resultantes foram secos a 100 °C e triturados. Em seguida, o pó adquirido foi carbonizado em um forno tubular inerte por duas horas a 800 °C, com uma taxa de 5 °C/min. O carvão formado foi macerado, peneirado e armazenado.

2.2.3 Tratamento dos carvões C-ABA com ácido (AC) e etilenodiamina (AM)

Após o peneiramento do carvão em duas peneiras com abertura de malhas diferentes (38 e 25 μm), o mesmo foi funcionalizado com ácido, conforme o fluxograma da Fig. 1.

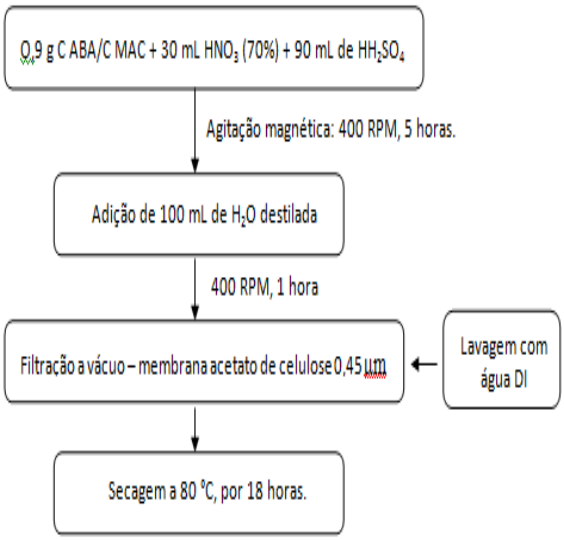


Fig. 1. Fluxograma para a obtenção do C ABA-AC.

O carvão funcionalizado com ácido (CABA-AC) foi moído em um almofariz com auxílio de um pistilo e, em seguida, submetido ao tratamento com etilenodiamina, como mostrado no fluxograma da Fig.2.

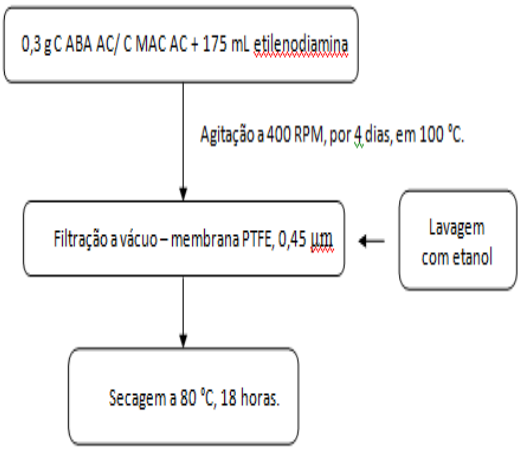


Fig. 2. Fluxograma para a obtenção do C ABA-AM.

2.2.4 Recobrimento do carvão com TiO_2

A quantidade de 0,08 g de CABA-AM foi transferida para um béquer de 20 mL, ao qual foram adicionados 10 mL de água destilada e 0,18 de dodecil sulfato de sódio (SDS). Esta mistura foi posicionada em um ultrassom de ponteira por 30 minutos, com amplitude de 20 % e potência de 10 W. Em seguida, foram adicionados 20 mL de etanol, e a mistura permaneceu sob uma agitação magnética de 450 rpm, durante 30 minutos. Simultaneamente, foi preparada a solução do precursor do dióxido de titânio, contendo 15 mL de etanol, 0,8 mL de isopropóxido de titânio e 0,2 mL de ácido acético. Esta solução foi mantida sob agitação magnética de 450 rpm, por 30 minutos. Em seguida, a solução do precursor de TiO_2 foi incorporada lentamente, gota a gota, à solução do carvão. Depois, o pH da solução foi ajustado em 9 e 10 mL de etanol foram adicionados à mistura. Após 30 minutos de agitação, a mistura foi filtrada a vácuo com uma membrana PTFE de 0,45 µm e lavada com 250 mL de etanol Realizou-se a secagem desse compósito a 80 °C, por 15 horas. Depois de seco, o produto obtido foi moído, peneirado e calcinado a 400 ºC por 30 minutos, com uma rampa de aquecimento de 5 ºC por minuto, em atmosfera não oxidante. Estes parâmetros de calcinação permitem a formação da fase anatase no compósito.

3. Resultados e Discussões

A Fig. 3 apresenta os espectros de FT-IR das amostras: C-ABA, CABA -AC e CABA-AM. Nos espectros de cada amostra estão evidenciadas as regiões que contém as bandas mais relevantes que demonstram os grupos químicos formados após os tratamentos dos carvões: a amostra CABA-AC apresenta uma banda em 1700 cm^{-1}, a qual é característica do estiramento C=O que pertence ao grupo carboxílico COOH. A existência desta banda se dá devido à ligação C-COOH adquirida na funcionalização com ácido; no espectro da amostra CABA-AM é possível observar a banda característica ao estiramento C-N em 1054 cm^{-1}. Este estiramento só aparece porque há a presença da ligação CO-$NH(CH_2)_2NH_2$ na amostra, formada após o tratamento com etilenodiamina.

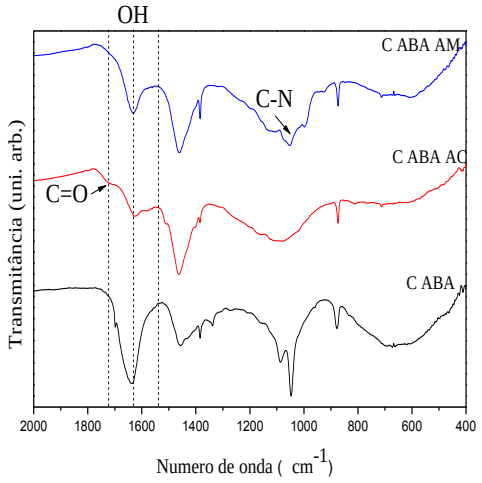


Fig. 3. Espectro de FT-IR das amostras C-ABA, CABA-AC e CABA-AM.

Nas micrografias da Fig. 4 nota-se que após o tratamento do carvão de abacate com ácido e etilenodiamina, as partículas apresentaram uma melhora na dispersão e homogeneidade.

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi empregada para obter informações sobre a estrutura cristalina do compósito CABA – TiO_2 (carvão de abacate revestido com TiO_2). A Fig. 5 apresenta o difratograma desta

amostra. Constatou-se que a fase TiO_2 formada na etapa de calcinação do compósito foi a fase anatase. Todos os picos presentes são característicos dessa fase cristalina.

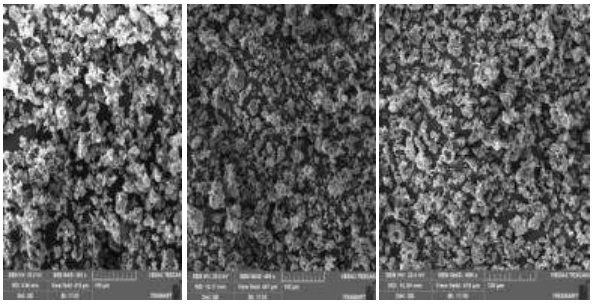


Fig. 4. Micrografias C-ABA, C-ABA-AC e C-MAC-AM, respectivamente. Aumento 500x.

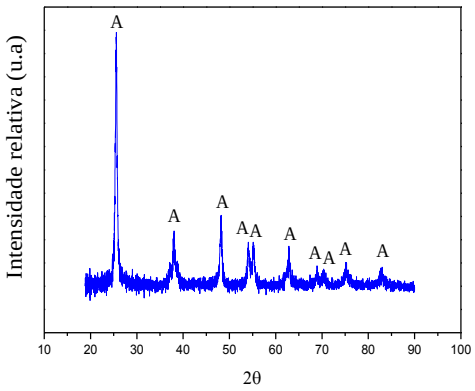


Fig. 5. Difratograma de Raios-X para o compósito C-ABA – TiO_2.

O compósito formado foi analisado pela microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), conforme Fig. 6. As micrografias revelam uma partícula de carvão totalmente recoberta por TiO_2 (a esquerda) e com uma ampliação maior (direita), a qual mostra uma maior parte da amostra, com várias partículas de carvão revestidas por TiO_2.

4. Conclusões

Os tratamentos dos carvões com ácido e etilenodiamina melhoraram significativamente suas propriedades de dispersão e homogeneidade, como constatado nas micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). A espectroscopia de infravermelho mostrou o aparecimento de alguns grupos funcionais característicos das ligações formadas no carvão após cada tratamento.

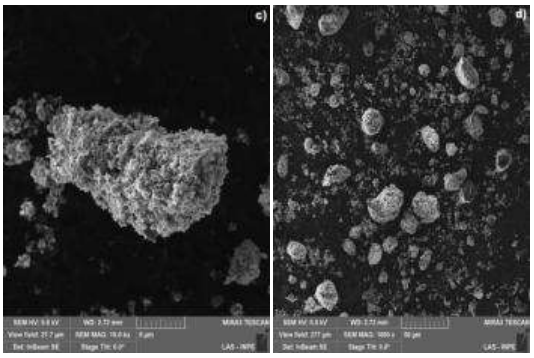


Fig. 6. Micrografias da amostra C-ABA-AM – TiO_2.

O recobrimento do carvão com dióxido de titânio pela rota sol-gel associada a uma etapa prévia de dispersão do carvão com surfactante, mostrou-se extremamente satisfatória, como foi comprovado pela análise de MEV-FEG. Além disso, a difratometria de raios X evidenciou que a fase do TiO_2 formada foi a anatase, como desejado.

Agradecimentos

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Referências

[1] ZANGENEH, H. et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

[2] ZUBRIK, A. et al. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 643–653, 2016.

[3] MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148–164, 2012.

[4] CIVIDANES, D. S. et al. Functionalizing Graphene and Carbon: A Review. **Springer Briefs in Applied Sciences and Technology**. 2016.

[5] GAO,B. et al. Photo-electro-catalysis enhancement on carbon naotubes/titanum dioxide composed prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method. **Applied Catalysis B: Environmental,** v.85, p. 17-23, 2008.

DESENVOLVIMENTO DE REFORÇOS TRIDIMENSIONAIS EM COMPÓSITO CARBONO/EPÓXI PELA TÉCNICA DE COSTURA TUFTING

D.B. Bortoluzzi[1]*; R.M. Di Benedetto[1], D.M. Junqueira[1], O.A. Raponi[1], L.C.M. Barbosa[1], A.C. Ancelotti Jr.[1]

[1] *Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Núcleo de Tecnologia em Compósitos - NTC*

**bortoluzzidaniel@gmail.com*

Resumo

Os compósitos de fibra de carbono/epóxi apresentam excelentes propriedades no plano, entretanto a suscetibilidade à delaminação por carregamentos fora do plano, devido à ausência de fibras orientadas na direção da espessura (direção Z), ainda é uma das fraquezas destes materiais. A introdução de fibras (reforços) através da espessura tem potencial para aumentar as propriedades fora do plano dos materiais compósitos. Neste trabalho, para a inserção do reforço, foi fabricado um dispositivo de suporte para uma agulha de costura a ser integrado em uma máquina CNC Router. A programação de movimentação foi feita em um *software*, baseada em uma programação de furação. As preformas foram reforçadas com linhas de fibra de vidro e de poliamida 6 e o padrão de inserção escolhido foi de 7x7 mm. A fabricação dos compósitos foi realizada pelo processo de infusão VARTM.

Palavras-chave: *Tufting*, Compósitos carbono/epóxi, reforço na direção da espessura.

Abstract

Carbon fiber/epoxy composites have excellent in-plane properties, however, the susceptibility to delamination from out-of-plane loads due to the absence of fibers oriented in the Z direction is still one of the weaknesses of these materials. The introduction of fibers (reinforcements) through-the-thickness has the potential to increase the out-of-plane properties in composite materials. In this work, for the reinforcement technique a stitching device was developed to be installed on a CNC Router machine. The trajectory movement was achieved in software, based on a drilling program. The preforms were reinforced with glass fibre and polyamide 6 threads and the chosen insertion square pattern was 7x7 mm. The composites were molded by the VARTM process.

Key words: *Tufting*, Carbon fiber/epoxy composites, through-the-thickness reinforcement.

1. Introdução

Materiais compósitos de matriz polimérica, conhecidos como laminados bidirecionais, apresentam falta de reforço no sentido da espessura e isto faz com que eles falhem frequentemente por fratura interlaminar, ou delaminação. Fraturas deste tipo ocorrem mesmo sob baixo carregamento mecânico, o que, por sua vez, comprometem a integridade estrutural do componente. Para aumentar a tenacidade à fratura interlaminar, suprimindo ou diminuindo a delaminação, diferentes técnicas de reforço no sentido da espessura como *tufting*, *structural stitching*, *Z-anchoring e Z-pinning* vêm sendo empregadas[1,2].

Uma das técnicas atuais utilizadas é o *tufting*. Este método de costura relativamente barato e de simples aplicação modifica as propriedades iniciais fora e no plano dos materiais compósitos. Esta técnica utiliza uma agulha para posicionar a linha através das camadas de uma preforma. Um laço (*loop)* é formado na superfície inferior da preforma que, juntamente com a resistência a fricção entre a linha e as camadas de tecido, mantém a linha no lugar até a retirada da

agulha para o próximo movimento de costura[3]. A Figura 1 representa um esquema de costura pelo método *tufting*.

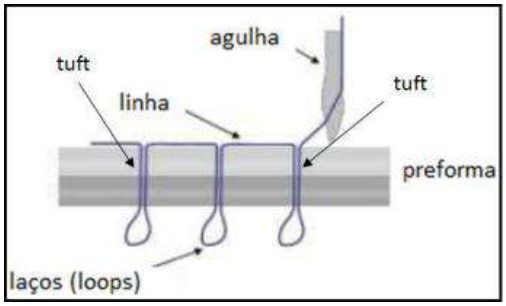


Fig. 1 - Esquema de costura *tufting*. Adaptado de[3]

A densidade de costura ou o padrão de inserção mais utilizado é o padrão quadrado. Um padrão de inserção quadrado significa que a distância entre dois *tufts* consecutivos é a mesma distância de um *tuft* de uma nova linha, como demonstrado na Figura 2.

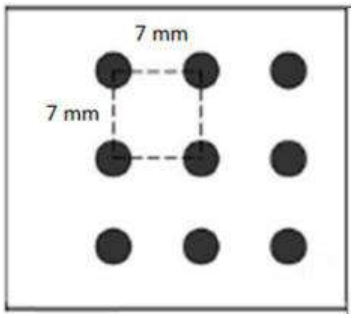


Fig. 2 - Exemplo de um padrão quadrado de inserção 7x7. Adaptado de[3]

Este trabalho visa desenvolver um método simplificado de reforço 3D por costura, baseado na técnica *tufting*, em compósitos carbono/epóxi.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a fabricação dos compósitos carbono/epóxi utilizilou-se um tecido de fibra de carbono, da empresa SIGRATEX®, modelo *plain weave* com relação peso/área de 300 g/m^2, constituido de 6.000 filamentos de fibra de carbono por cabo. O sistema de resina utilizado foi com a resina base Araldite LY 5052 com o endurecedor Aradur 5052, da empresa HUNTSMANN. Os materiais utilizados no processo de reforço tridimensional, pela técnica *tufting*, foram linhas de fibra de vidro (FV) com 1.000 filamentos e titulação de 136 g/km, fornecidas pela empresa Texiglass, e monofilamentos de poliamida 6 (PA6), fabricados pela empresa Mazzaferro.

2.2. Metodologia

Inicialmente foi necessário fabricar um dispositvo para o suporte da agulha. Este posteriomente foi instalado em uma máquina de usinagem CNC Router, da marca Excitech®, modelo SHG1212, para realizar o processo de costura *tufting*. A Figura 3 identifica o suporte e a agulha instalados na Router.

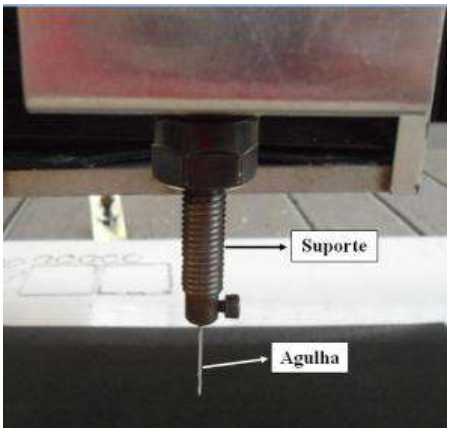


Fig. 3 - Dispositivo para o suporte da agulha instalado na CNC Router.

A movimentação do dispositivo para inserção do reforço através da espessura foi desenvolvida em Código G, com o auxílio do *software* Microsoft Office Excel 2007, baseada em uma programação de furação, devido os movimentos também serem no sistema de coordenadas (x, y, z). O padrão quadrado de inserção 7x7 fora escolhido por já ter sido utilizado em trabalho realizado anteriormente[4]. Com a programação de movimentação e o padrão de inserção definidos fez-se testes preliminares, com monofilamentos de PA6, para estabelecer parâmetros como a velocidade e profundidade de inserção da agulha,

contendo as diferentes linhas. As camadas de tecido foram empilhadas sobre placas de acetato-vinilo de etileno (EVA). As placas de EVA garantem adesão e ajudam no ancoramento dos *loops*, mantendo-os firmes e contínuos durante o processo *tufitng*. Entre o tecido e as placas adicionou-se um filme de PA com a finalidade de facilitar a remoção da preforma costurada das placas de EVA. A Figura 4 elucida o esquema de montagem da preforma e as etapas do processo de costura *tufting*, onde a etapa 1 é quando a agulha penetra na preforma, na sequência (etapa 2) ocorre a formação do *tuft* no interior da preforma e a etapa 3 quando ocorre a formação do *loop*, ou laço, e a retirada da agulha para repetir a operação.

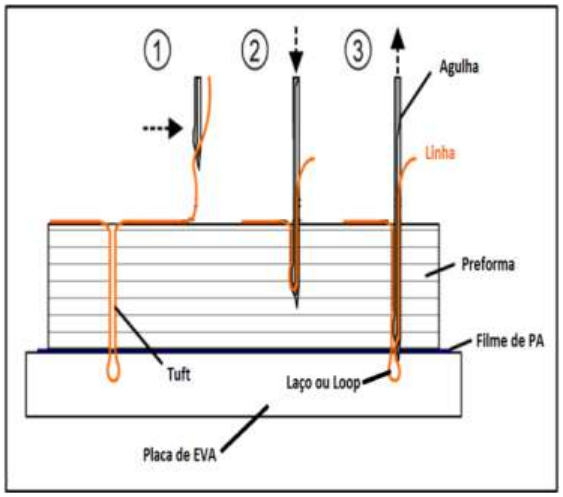


Fig. 4 - Esquema representando as etapas da costura *tufting* e a disposição da preforma sobre o filme de PA e a placa de EVA. Adaptado de[5]

Após o processo de costura as preformas foram submetidas ao processo de infusão pelo método VARTM com um ciclo de cura à 80 ^{o}C por 4 horas.

3. Resultados e Discussões

As primeiras tentativas de costura foram realizadas, em baixas velocidades de inserção, com monofilamentos de PA6. A velocidade foi de 1 *tuft* a cada 13 segundos com uma inserção de 20 mm (direção -Z) a partir da origem (superfície da preforma) e com um movimento de subida da agulha, a partir da superfície da preforma, de 7 mm. Este foi escolhido devido o padrão de inserção ser de 7x7 mm, pois teria linha suficiente para a costura posterior. Pôde-se avaliar que a velocidade e o padrão de inserção não interferiam no resultado, contudo a medida de inserção (20 mm) não estava sendo satisfatória para a formação de *tufts* e *loops* e nem para a obtenção de uma considerável sequência de inserções sem defeitos. Por este fato, teve-se que mudar a medida de inserção para 28 mm. Com esta medida de penetração através da espessura da preforma obtiveram-se sequências de costuras sem defeitos, mesmo assim, ainda foram feitas modificações até se chegar na menor medida de inserção, que foi de 26 mm. Com a medida de inserção estabelecida, foram realizados testes para aumentar a velocidade de inserção e foi possível diminuir o tempo passando-se a trabalhar com inserções de 4 segundos, em vez de 13 segundos, para a formação dos *tufts*. Tendo os parâmetros de inserção para os monofilamentos de PA6 definidos, prosseguiu-se com os testes para os filamentos de FV. Inicialmente, mantiveram-se os mesmos parâmetros utilizados para o monofilamento de PA6, visto que o padrão de inserção seria o mesmo (7x7), no entanto não se conseguiu sequências de inserção satisfatórias, por isso a velocidade de inserção foi reduzida para 1 *tuft* a cada 5 segundos. Com isso, novos testes foram realizados, porém ao passo que acontecia o movimento de saída da agulha da preforma, para a realização de uma nova costura, a alimentação da linha não era suficiente e a agulha puxava a linha, desfazendo o *tuft* anterior. Para solucionar este problema, foi necessário que a medida de subidada da agulha, a partir da origem (Z=0), em vez de 7 mm fosse substituída para 8 mm. A Tabela 1 identifica os parâmetros utilizados para a inserção das linhas de PA6 e FV.

Tab. 1 - Parâmetros para inserção dos monofilamentos de PA6 e fios de FV.

Parâmetros de Movimentação			
Material	**- Z (mm)**	**+ Z (mm)**	**Velocidade (tuft / s)**
FV	26	8	1 tuft / 5 s
PA6	26	7	1 tuft / 4 s

Sendo assim, os testes realizados possibilitaram que acontecesse uma sequência de inserções sem defeito. A Figura 5 mostra um teste realizado com linhas de FV, sendo (a) as costuras na superfície superior da preforma e (b) os *loops* formados na superfície inferior da preforma.

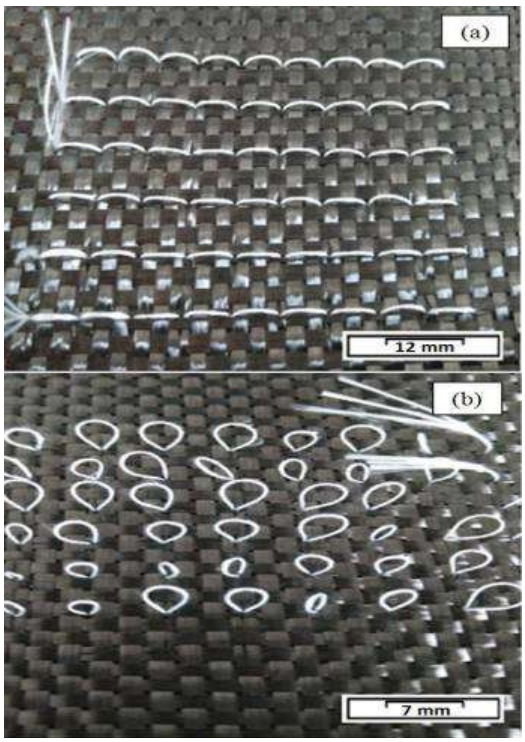


Fig. 5 - Exemplos de (a) costuras na superfície superior da preforma e (b) *loops* na superfície inferior da preforma.

Com os parâmetros ajustados para os dois tipos de linhas, as preformas foram reforçadas através da espessura. A fabricação dos compósitos foi feita pelo processo VARTM e após a consolidação usinou-se os corpos-de-prova (CDP's) destinados à medição e avaliação das propriedades no plano e fora do plano.

4. Conclusões

Este trabalho demonstrou que a técnica de costura *tufting* pode ser desenvolvida e introduzida no ambiente de trabalho e pesquisa, uma vez que é relativamente simples e não apresenta custo elevado. Por meio desta, foi possível a fabricação de preformas reforçadas com diferentes tipos de linhas, modificando e ajustando-se os parâmetros de movimentação como o padrão quadrado de inserção, velocidade de inserção e as medidas de penetração e subida da agulha em relação a superfície da preforma (origem, Z=0). As preformas foram moldadas por VARTM e, após a consolidação, os CDP's para avaliação das propriedades no plano e fora do plano foram fabricados e ensaiados.

Agradecimentos

À CAPES (Processo 1731330) e à FINEP (Projeto 0.1.13.0169.00) pelo apoio financeiro e à empresa TEXIGLASS pelo fornecimento das linhas de fibra de vidro.

Referências

[1] PARDINI, L. C. **Preformas para compósitos estruturais.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 10, n. 2, p. 100-109, 2000.

[2] M'MEMBE, B.; GANNON, S.; YASAEE, M.; HALLETT, S.R.; PARTRIDGE, I.K. **Delamination resistance of composites using inclined z-pins.** 20th INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Copenhague, Dinamarca, 19-24 de julho, 2015.

[3] DELL'ANNO, G. **Effect of tufting on the mechanical behaviour of carbon fabric/epoxy composites**. Tese de Doutorado. Cranfield University. 2007.

[4] KOISSIN, V.; KUSTERMANS, J.; LOMOV, S. V.; VERPOEST, I.; VAN DEN BROUCKE, B.; WITZEL, V. **Structurally stitched NCF preforms: quasi-static response.** Composites science and technology, v. 69, n. 15, p. 2701-2710, 2009b.

[5] TREIBER, J.W.G. **Performance of tufted carbon fibre/epoxy composites**. Tese de Doutorado, Cranfield University. 2011.

MATERIAIS DE CARBONO DE ORIGEM SUSTENTÁVEL: UMA ROTA ALTERNATIVA NA PRODUÇÃO DE ELETROCATALISADORES PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL

G. Amaral-Labat[1]*; E. Leal da Silva[2], A. Cuña[2,3] C. F. Malfatti[2], G.F.B. Lenz e Silva[1]

[1] *Escola Politécnica – USP, São Paulo, SP, Brasil;* [2] *LAPEC/PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil;* [3]*Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA- Facultad de Química - Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

*gisele.amaral@usp.br

Resumo

A utilização direta do licor negro kraft bruto na produção de materiais porosos pode ser de grande relevância para a indústria papeleira visto que o processo de polpação kraft gera uma grande quantidade de resíduos líquidos, os quais são concentrados para recuperação de reagentes químicos e posteriormente é queimado em caldeiras para produção de energia. Este trabalho trata, do processamento direto de um resíduo abundante, seguindo diretrizes da química "verde" na obtenção de materiais alternativos no mercado atual. Materiais porosos de carbono foram sintetizados através de uma simples metodologia, para uso como suporte de catalizador, baseado em Ni, nas reações de eletro oxidação do etanol, processo empregado em células de combustível.

Palavras-chave: licor negro, sustentabilidade, suporte de catalisador, célula a combustível de etanol direto, eletro oxidação do etanol.

Abstract

The direct use of the raw kraft black liquor on production of porous materials might be of great relevance for the paper industry specially because the kraft pulping process generates a large amount of liquid wastes, which are concentrated for chemical reagents recovery and subsequently is burned in boilers for energy production. This works deals with the direct processing of an abundant waste, to obtain eco-friendly materials based in "green" chemistry procedures for the production of alternative for the actual market. Porous carbon materials have been synthesized through a simple methodology for using as catalyst support, Ni based, in electro ethanol oxidation reactions, a process employed in fuel cells.

1. Introdução

A crescente exploração de recursos naturais no mundo tem exigido de processos industriais e de centros de pesquisas, alternativas para contornar os problemas de esgotamento destes recursos. Assim, há uma preocupação iminente voltada ao desenvolvimento de soluções sustentáveis com o intuito de reduzir o impacto ambiental. Por este motivo os processos e produtos desenvolvidos nas últimas décadas têm dado uma maior atenção na reciclagem de subprodutos e resíduos gerados durante as diversas etapas e operações industriais.

Dentro desta perspectiva, o licor negro é o um resíduo composto majoritariamente por lignina e gerado em grandes proporções nas indústrias de papel e celulose, porém é pouco valorizado como matéria-prima sendo queimado em caldeiras para geração de energia [1].

A lignina na sua forma extraída também não possui uma aplicação relevante devido ao elevado custo do material final após o processo de extração. Por exemplo, de toda

a lignina extraída mundialmente em 2010, apenas 2% foi usada na preparação de dispersantes, resinas adesivas, surfactantes ou como antioxidantes em plásticos e borrachas [1].

Neste trabalho o licor negro foi utilizado integralmente por meio de modificação química e térmica na produção de um material poroso de carbono sustentável com função de suporte eletrocatalítico, baseado em níquel para a eletro oxidação do etanol, visando utilização em células de combustível.

As células de combustível de etanol direto, baseadas na reação de oxidação do etanol, constituem um sistema de conversão de energia alternativa com aplicações muito promissoras para o mercado atual [2].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os suportes porosos de carbono foram sintetizados pela homogeneização de quatro reagentes, conforme mostrado na tabela 1 com suas respectivas funções.

Tab. 1. Composição dos suportes porosos de carbono.

Componente	Função
Licor negro	Principal matéria prima
Resorcinol	Matéria prima secundária
Formaldeído	Agente reticulante
Níquel	Catalisador

2.2. Metodologia

O suporte eletrocatalítico foi sintetizado por reação de polimerização do licor negro com resorcinol e formaldeído. Também foi adicionado nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$) na proporção de 10% em massa (de carbono oriundo do licor negro), com a função de formar o agente catalítico. O produto polimerizado foi submetido a lavagens com água destilada para neutralização do pH, seco em estufa para remoção da água residual e carbonizado sob atmosfera inerte de N_2 em um forno a 800 ºC. Após atingir esta temperatura, o material foi então ativado sob atmosfera de CO_2 (99,98%) durante uma hora, seguida de resfriamento em atmosfera inerte de nitrogênio.

O carvão poroso resultante, com o níquel suportado, foi submetido à análise de simulação de microscopia eletrônica de transmissão (STEM), análise de difração de raios-x (DRX) e estudo do comportamento térmico (TGA). A performance eletrocatalítica foi avaliada por caracterização eletroquímica.

3. Resultados e Discussões

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas para avaliação da distribuição das partículas de níquel e da forma que o níquel se apresenta depositado na amostra.

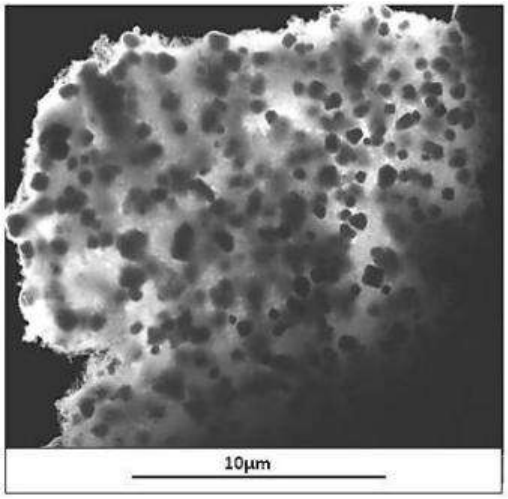


Fig. 1. Imagem STEM do suporte poroso de carbono com as respectivas nanopartículas de níquel.

A caracterização por STEM mostrou claramente a existência de partículas de níquel regularmente distribuídas no suporte de carbono, com uma distribuição de tamanho médio de 337 nm (Fig 1).

As análises de DRX (Fig. 2) e TGA (Fig. 3) indicaram a presença de níquel metálico suportado no carbono poroso.

A difração de raios x para a amostra ativada (Ni/CBLRFa) mostra picos em

44,4°, 51,8° e 76,26° que correspondem aos planos cristalinos do níquel (111), (200) e (220) [3,4]. Picos de intensidade menores também são observados em 37,0°, 43,0° e 62,8°, indicando a presença de pequenas quantidades de partículas de NiO remanescente [5]. No entanto, a intensidade dos picos referente ao níquel cristalino é claramente mais intensa do que os correspondentes a NiO, demonstrando que ocorreu uma eficiente conversão de NiO em Ni° após o tratamento realizado na amostra.

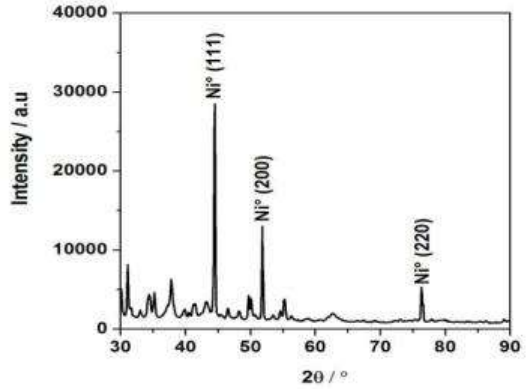


Fig. 2. Difratometria de raio X do material sintetizado.

Esta conversão é realizada através do tratamento térmico do óxido de niquel na presença de um material com alta porcentagem de carbono sob atmosfera inerte ou de CO_2 a temperaturas maiores que 700 °C[6]. A reação é promovida pela dissociação térmica das partículas de NiO enquanto o carbono reage com o oxigênio (eqs 1 e 2) seguido pelas reações de óxido-redução (eqs 3 e 4) conforme representado pelas equações a seguir:

$$NiO(s) \rightarrow Ni°(s) + ½O_2(g) \quad \text{(Eq. 1)}$$
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \text{(Eq. 2)}$$

Reação de óxido-redução envolvendo os gases intermediários:

$$NiO(s) + CO(g) \rightarrow Ni°(s) + CO_2(g) \quad \text{(Eq. 3)}$$
$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) \quad \text{(Eq. 4)}$$

A curva de TGA da amostra ativada (Ni/CBLRFa) mostra um aumento de massa em 400 °C, sugerindo a formação de óxido de níquel à partir do níquel metálico[7], enquanto a amostra que foi somente carbonizada (Ni/CBLRF) sofre uma constante perda de massa, característico comportamento da decomposição de material carbonoso em altas temperaturas.

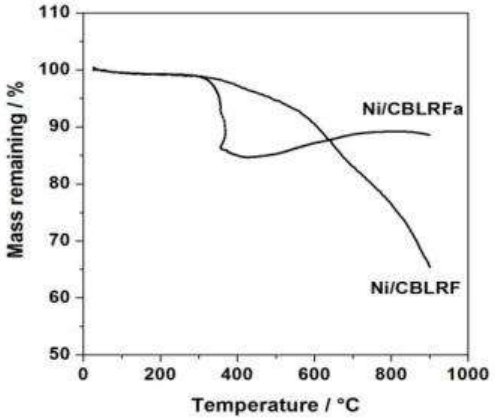


Fig. 3. TGA do suporte poroso com níquel suportado.

No voltammograma é claramente observado um pico anódico em 0,54 V e um pico catódico em 0,37 V vs Hg/HgO (Fig. 4), assinalando a presença de um equilíbrio entre duas espécies de Ni, (equação 5) sendo o primeiro responsável pela oxidação do etanol (equação 6) [6].

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrows (NiO)OH + H_2O + e^- \quad \text{(Eq. 5)}$$

$$(NiO)OH + \text{etanol} \rightarrow Ni(OH)_2 + \text{produtos de oxidação} \quad \text{(Eq. 6)}$$

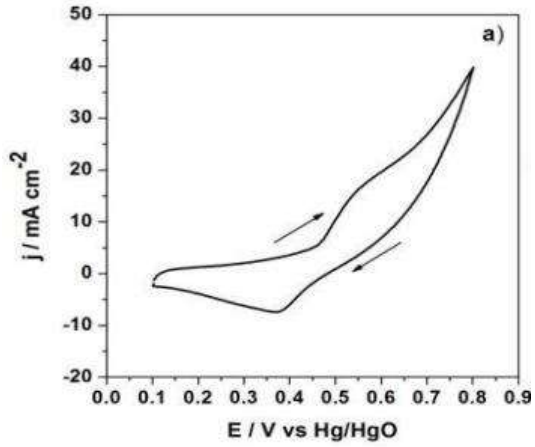


Fig. 4. Voltamograma cíclico da amostra em velocidade de varredura 10 mV s^{-1} em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} (T=25°C).

A atividade catalítica (Fig. 5) foi facilmente identificada pelo aumento de corrente em 0,5 V porém a densidade de corrente máxima foi pouco intensa, 20,7 mA/cm^2, o que está relacionado ao tamanho da partícula de níquel.

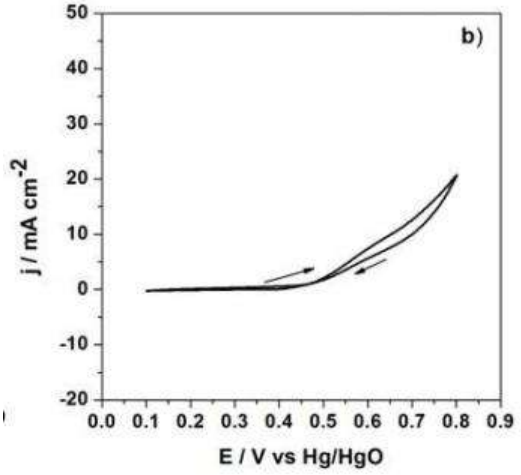


Fig. 5. Voltamograma cíclico da amostra em etanol 1,0 mol L^{-1} + NaOH 1,0 mol L^{-1}.

Os testes de cronoamperometria apontaram uma baixa estabilidade catalítica da amostra, o que se deve, provavelmente, ao envenenamento do catalisador por intermediários gerados na eletro-oxidação do etanol.

4. Conclusões

Foi possível obter-se com o trabalho em questão um suporte catalítico altamente sustentável e de baixo custo para células de combustível que utilizem etanol. O produto final atende a demanda socioeconômica do mercado atual, podendo substituir suportes eletrocatalíticos mais onerosos baseados em platina e paládio. Deve-se, contudo, otimizar o desempenho catalítico, através da diminuição do tamanho das partículas de níquel além de minimizar o efeito do envenenamento do catalisador na reação, assuntos de futuros projetos.

Agradecimentos

Bolsa Capes PNPD– processo 1273710.

Referências

[1] LAURICHESSE, S.; AVÉROUS L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Progress in Polymer Science 39, 2014, 1266-1290.

[2] [1] Fuel Cells – Fundamentals and Applications. L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, 31-33.

[3] M. A. GOULA, N. D. CHARISIOU, K. N. PAPAGERIDIS, A. DELIMITIS, E. PACHATOURIDOU, E. F. ILIOPOULOU, Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 9183-9200.

[4] C. XU, Y. HU, J. RONG, S. PING JIANG, Y. LIU, Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, Electrochem. Comm. 9 (2007) 2009–2012.

[5] L. ZHANG, J. MU, Z. WANG, G. LI, Y. ZHANG, Y. HE, One-pot synthesis of NiO/C composite nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries, J. Alloys Compd. 671 (2016).

[6] CUÑA A, REYES PLASCENCIA C, LEAL DA SILVA E, MARCUZZO J, KHAN S, TANCREDI N, BALDAN MR, MALFATTI CF. Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. Appl Catal B 202 (2017) 95–103.

[7] E. ARICO, F. TABUTI, F.C. FONSECA, D.Z. DE FLORIO, A.S. FERLAUTO, J. Therm. Anal.Calorim. 97 (2009) 157–161.

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE FOTOCATALISADOR HÍBRIDO ZnO/XEROGEL DE CARBONO

N. P. Moraes[1*], L. A. Bacetto[1], M. L. C. P. Silva[1], T. M. B. Campos[2], G. P. Thim[2], L. A. Rodrigues[1]

1- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP

2- Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA/CTA

**nicolas.perciani@usp.br*

Resumo

Foi preparado fotocatalisador híbrido de ZnO/xerogel de carbono, visando aumentar a eficiência na degradação de corantes orgânicos. O material foi caracterizado por espectroscopia por refletância difusa, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difratometria de raios X. O efeito da decomposição fotocatalítica foi determinado por espectroscopia UV-vis, utilizando o composto orgânico azul de metileno. O híbrido de ZnO/xerogel de carbono possui efeito fotocatalítico no comprimento de onda visível, podendo ser utilizado eficientemente no tratamento de efluentes de azul de metileno. O resultado obtido pelas análises confirma a presença do óxido de zinco com estrutura cristalina hexagonal no material híbrido. A espectrometria de refletância difusa confirma uma maior absorção de radiação no visível para o material híbrido, quando comparado ao semicondutor puro.

Palavras-chave: Fotocatálise, Xerogel de carbono, Óxido de zinco

Abstract

A ZnO/carbon xerogel hybrid photocatalyst was prepared, aiming to increase the degradation efficiency of organic dyes. The material characterized by diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry and X-ray diffractometry. The photocatalytic activity of the material was evaluated by the methylene blue decomposition, analyzed by UV-visible spectroscopy. The ZnO/xerogel hybrid has photocatalytic activity on the visible radiation and can be used in the treatment of methylene blue effluents. The results obtained confirms the presence of the hexagonal phase of ZnO in the hybrid material. The diffuse reflectance spectrometry confirms a higher absorption of radiation in the visible wavelengths for the hybrid material, when compared to the pure ZnO.

Keywords: Photocatalysis, Carbon xerogel, Zinc oxide

1. Introdução

O mecanismo da fotocatálise se baseia na fotoexcitação de um semicondutor pela luz solar ou artificial. Esta interação excita elétrons da banda de valência que migrarão para a banda de condução, gerando uma vacância na banda de valência e um excesso de elétrons na banda de condução. Este processo é responsável pela geração de radicais hidroxilas essenciais para a oxidação dos poluentes orgânicos. Porém, tais elétrons não estarão disponíveis para a reação redox se o par elétron-vacância se recombinar, diminuindo a eficiência quântica do processo. Adicionalmente, alguns semicondutores possuem elevada energia de gap, absorvendo apenas a radiação ultravioleta. Sendo assim, para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico se faz necessário o desenvolvimento de materiais ou de modificações que: (i) Dificultem a recombinação do par elétron-vacância; (ii) Aumentem a área superficial do

catalisador, aumentando a adsorção da molécula orgânica na superfície do mesmo, etapa imprescindível para a fotodegradação da mesma e (iii) Diminuam a energia de gap do semicondutor.

O ZnO é um semicondutor com ampla banda de energia (3,37 eV) e elevada energia de ligação (60 meV). Este material tem sido utilizado em processos fotocatalíticos e em célula solares devido sua abundância, natureza não tóxica, elevada mobilidade eletrônica, baixa temperatura de cristalização e simplicidade de síntese. A principal vantagem do ZnO em relação ao TiO_2 é que ele absorve uma fração maior de espectro UV, com pico de absorção máxima em 425 nm [1]. Contudo a absorção de radiação na região visível é limitada, devido a sua ampla banda de energia. Isso resulta em uma rápida recombinação das cargas geradas, levando a uma baixa eficiência fotocatalítica [2].

Uma forma de resolver o problema da necessidade de fontes artificiais de radiação UV é através do estudo de novos fotocatalisadores que possam apresentar atividade fotocatalítica na faixa do UV-visível ou uma maior eficiência quântica.

Os chamados aerogéis de carbono tem atraído muita atenção devido as suas propriedades peculiares, tais como, baixa densidade mássica, elevada condutividade elétrica e elevada área superficial, características que os tornam materiais promissores para uso como suportes catalíticos e como adsorventes. Contudo, os custos dos materiais de partida e da secagem supercrítica são extremamente elevados[3].

Uma forma de se reduzir os custos é o uso de métodos de secagem mais econômicos, tais como a secagem evaporativa. Hidrogéis secos por secagem evaporativa são denominados xerogéis [4].

Outra forma de se evitar os elevados custos de produção é o uso de materiais precursores mais baratos. Neste contexto, os taninos condensados naturais podem ser substitutos adequados [5].

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do processo de degradação do corante azul de metileno através da fotocatálise heterogênea utilizando o híbrido óxido de zinco/xerogel de carbono como catalisador.

2. Materiais e métodos

O híbrido hidratado foi preparado pela dissolução de 9g de acetato de zinco em água, com posterior adição do tanino, formaldeído e hidróxido de amônio. Inicialmente, 50 mL de água foram adicionados ao acetato de zinco. A mistura foi mantida a 25ºC sob agitação magnética durante 10 min. A essa mistura foram adicionados 0,5g de tanino e 0,7 mL de solução de formaldeído (37% m/m). 7,5 g de NaOH foram dissolvidos em 50mL de água e adicionados a mistura inicial. O material precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada até pH~7 e seco em estufa a 100°C até massa constante. O material será chamado de XZn.

2.1 Caracterização

A morfologia da superfície dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em um MEV HITACHI TM-3000, utilizando elétrons secundários.

A análise da composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo INCA Energy acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

A identificação das fases cristalinas presentes no material foi realizada por espectroscopia de difração de raios X. Para obtenção dos difratogramas usou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD 3060 usando radiação CuKα e operando a 45 kV e 25 mA, para valores de 2θ entre 10 e 90º.

2.2 Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade catalítica foi analisada por espectroscopia no UV-Visível. Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados a 25ºC em reator encamisado. Massa conhecida de fotocatalisador (0,1 g) foi adicionada em 500 mL de solução de azul de metileno com concentração de 20 mg L^{-1}, a mistura foi mantida no escuro até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido.

Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação visível proveniente de uma lâmpada OSRAM L 36W/954 2G11. A reação foi monitorada durante 300 min, sendo a concentração do corante na solução determinada espectrofotometricamente em intervalos determinados conforme descrito anteriormente.

3. Resultados e Discussões

3.1 Difratometria de raios-X

O difratograma do material híbrido se encontra na Figura 1.

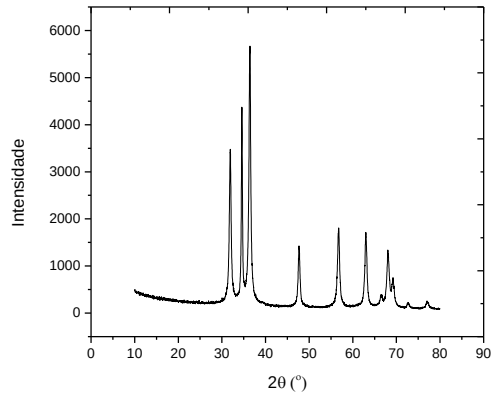


Fig.1. Difratograma do material híbrido.

O resultado para o material híbrido calcinado produzido coincide, segundo a literatura[6], com o óxido de zinco de estrutura cristalina hexagonal, confirmando a presença do óxido na matriz carbonosa.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As Figuras 2 e 3 mostras os resultados das analises de MEV e EDS para o XZn.

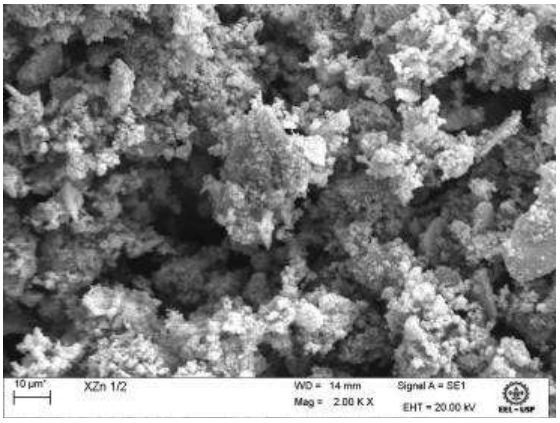


Fig.2. MEV do material híbrido.

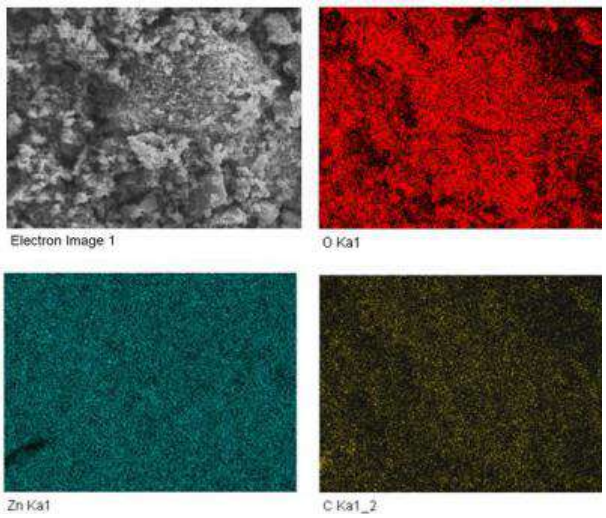


Fig.3. EDS do material híbrido.

O XZn apresenta estrutura com regiões densas sem forma definida, sobre as quais podem ser observados aglomerados de partículas com menor dimensão. A forma e tamanho das partículas não puderam ser definidos devido à limitação do equipamento utilizado. O mapeamento dos elementos mostra uma boa dispersão do ZnO no material.

3.3 Espectroscopia de refletância difusa

A Figura 4 mostra o espectro de absorção de radiação do XZn.

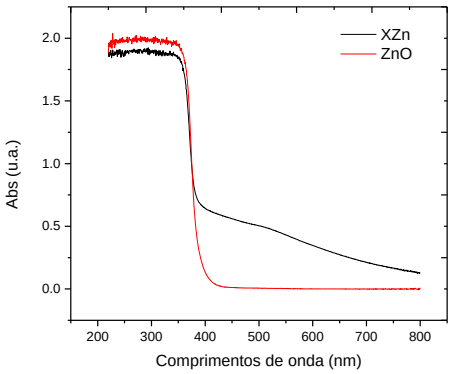


Fig. 4. Espectro de absorção do XTiC

O XZn absorve radiação em uma faixa consideravelmente ampla, no caso, para toda a faixa de comprimentos de onda utilizada. Podemos ver que a absorção de radiação no espectro visível é superior á do ZnO puro. Dessa forma, é provável que o material híbrido possua maior atividade fotocatalítica que os óxidos inorgânicos quando irradiados com luz visível.

3.4 Atividade fotocatalítica

A Figura 5 apresenta o resultado para o teste fotocatalítico realizado.

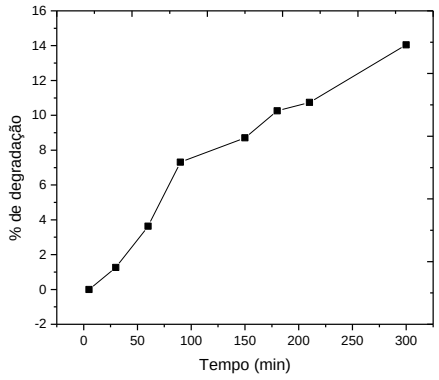


Fig.5. % de degradação versus tempo

Podemos observar que, para o híbrido foi observada uma degradação significativa do azul de metileno quando submetido à luz visível, tendo atingido uma degradação de 15% ao final do experimento. Isso ocorre devido à absorção de radiação com maiores comprimentos de onda, efeito esse proporcionado pelo acoplamento do xerogel ao semicondutor. Essa característica pode também ser observada no espectro de absorção do híbrido, apresentado anteriormente.

4. Conclusões

Concluí-se que o híbrido xerogel/ZnO apresenta atividade fotocatalítica no comprimento de onda visível. Concluí-se também que o processo utilizado gerou a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco, no material híbrido. O material é formado por aglomerados de partículas e o ZnO está homogeneamente distribuído na matriz carbonosa do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (processos 2015/08995-7 e 2016/20920-5) pela assistência financeira fornecida.

Referências

1. MAHMOUD, S. A. & FOUAD, O. A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells. ***Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 136,** 38–43 (2015).
2. LEE, K. M., LAI, C. W., NGAI, K. S. & JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. ***Water Res.* 88,** 428–448 (2016).
3. LONG, D. *et al*. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural. ***New Carbon Mater.* 23,** 165–170 (2008).
4. AL-MUHTASEB, S. A. & RITTER, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. ***Adv. Mater.* 15,** 101–114 (2003).
5. SZCZUREK, A. *ET AL*. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. ***Carbon N. Y.* 49,** 2773–2784 (2011).
6. SAWADA, H., WANG, R. & SLEIGHT, A. W. An Electron Density Residual Study of Zinc Oxide. ***J. Solid State Chem.* 122,** 148–150 (1996).

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE FOTOCATALISADOR HÍBRIDO TIO_2/XEROGEL DE CARBONO, EM PROPORÇÃO MÁSSICA DE 3 Ti : 1 TANINO

N. P. Moraes[1*], M. L. C. P. Silva[1], T. M. B. Campos[2], G. P. Thim[2], L. A. Rodrigues[1]

1- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP

2- Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA/CTA

**nicolas.perciani@usp.br*

Resumo

Foi desenvolvido fotocatalisador híbrido de TiO_2/xerogel de carbono, visando aumentar a eficiência de degradação de corantes orgânicos. O material foi preparado pela precipitação de uma mistura contendo titânio metálico dissolvido e tanino, em uma proporção mássica de 66% do metal. A ação fotocatalítica do material foi avaliada através da decomposição do azul de metileno, analisada por espectroscopia no UV-Visível. A espectro de absorção foi determinado por espectroscopia por refletância difusa. A morfologia, análise elementar e estrutura cristalina dos materiais obtidos foram determinadas por MEV, espectrometria de energia dispersiva, e difratometria de raios X. O híbrido TiO_2/xerogel de carbono possui efeito fotocatalítico na radiação visível, podendo ser utilizado no tratamento de efluentes de azul de metileno. O resultado obtido pelas análises confirma a presença da fase anatase do TiO_2. A espectrometria de energia dispersiva confirma maior absorção de radiação no visível para o material híbrido, quando comparado ao semicondutor puro.

Palavras-chave: Fotocatálise, Xerogel de carbono, Dióxido de titânio

Abstract

A TiO_2/carbon xerogel hybrid photocatalyst was developed to increase the degradation efficiency of organic dyes. The material was prepared by the precipitation of a mixture containing dissolved metallic titanium and tannin in a mass ratio of 66% of the metal. The photocatalytic activity of the material was evaluated by the methylene blue decomposition, analyzed by UV-visible spectroscopy. The absorption spectrum was determined by diffuse reflectance spectroscopy. The TiO_2/xerogel hybrid has photocatalytic activity on the visible radiation and can be used in the treatment of methylene blue effluents. The results obtained confirms the presence of the anatase phase of TiO_2. The dispersive energy spectrometry confirms a higher absorption of radiation in the visible wavelengths for the hybrid material, when compared to the pure TiO_2.

Keywords: Photocatalysis, Carbon xerogel, Titanium dioxide

1. Introdução

A fotocatálise heterogênea, utilizando semicondutores, é uma boa alternativa para a descontaminação de efluentes contendo corantes orgânicos. A vantagem desse processo em relação aos métodos convencionais é a conversão da molécula tóxica em compostos atóxicos. Desta forma o material tóxico é eliminado e não transferido para outra fase [1]. O dióxido de titânio (TiO_2), oxidante geralmente utilizado nesse processo, apresenta alta atividade fotocatalítica quando submetido a luz na região ultravioleta. Contudo, como apenas uma pequena parcela da radiação

solar é composta por luz UV, se faz necessária a utilização de fontes luminosas artificiais para que o processo fotocatalítico ocorra, o que não é economicamente viável[2].

Uma forma de resolver o problema da necessidade de fontes artificiais de radiação UV é através do estudo de novos fotocatalisadores que possam apresentar atividade fotocatalítica na faixa do UV-visível ou uma maior eficiência quântica.

Uma classe de materiais porosos denominados aerogéis de carbono tem atraído muita atenção devido as suas propriedades peculiares, tais como, baixa densidade mássica, elevada condutividade elétrica e elevada área superficial, características que os tornam materiais promissores para uso como suportes catalíticos e como adsorventes. Contudo, os custos dos materiais de partida e da secagem supercrítica são extremamente elevados[3].

Uma forma de se reduzir os custos é o uso de métodos de secagem mais econômicos, tais como a secagem evaporativa. Hidrogéis secos por secagem evaporativa são denominados xerogéis [4].

Outra forma de se evitar os elevados custos de produção é o uso de materiais precursores mais baratos. Neste contexto, os taninos condensados naturais podem ser substitutos adequados [5].

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do processo de degradação do corante azul de metileno através da fotocatálise heterogênea utilizando o híbrido óxido de titânio/xerogel de carbono como catalisador.

2. Materiais e métodos

O híbrido hidratado foi preparado pela dissolução de 5g de titânio metálico em mistura ácida de HNO_3 (65%) e HF (40%), com posterior adição do tanino, formaldeído e hidróxido de amônio. Inicialmente, 30 mL de água e 10 mL de HF foram adicionados ao titânio metálico. A mistura foi mantida a 25ºC sob agitação magnética durante 10 min. Em seguida, ácido nítrico foi adicionado à mistura até dissolução completa do metal. A essa mistura foram adicionados 1,66g de tanino e 2 ml de solução de formaldeído (37% m/m). A essa mistura foram adicionados 160ml de solução de NH_4OH (25% v/v). O material precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada até pH~7 e seco em estufa a 100°C até massa constante. Por fim, o material resultante foi calcinado a 300 °C durante 1h. O material será chamado de XTiC.

2.1 Caracterização

A morfologia da superfície dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em um MEV HITACHI TM-3000, utilizando elétrons secundários.

A análise da composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo INCA Energy acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

A identificação das fases cristalinas presentes no material foi realizada por espectroscopia de difração de raios X. Para obtenção dos difratogramas usou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD 3060 usando radiação CuKα e operando a 45 kV e 25 mA, para valores de 2θ entre 10 e 90º.

2.2 Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade catalítica foi analisada por espectroscopia no UV-Visível. Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados a 25ºC em reator encamisado. Massa conhecida de fotocatalisador (0,1 g) foi adicionada em 500 mL de solução de azul de metileno com concentração de 20 mg L^{-1}, a mistura foi mantida no escuro até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido.

Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação visível proveniente de uma lâmpada OSRAM L 36W/954 2G11. A reação foi monitorada durante 300 min, sendo a concentração do corante na solução determinada espectrofotometricamente em intervalos determinados conforme descrito anteriormente.

3. Resultados e Discussões

3.1 Difratometria de raios-X

O difratograma do material híbrido se encontra na Figura 1.

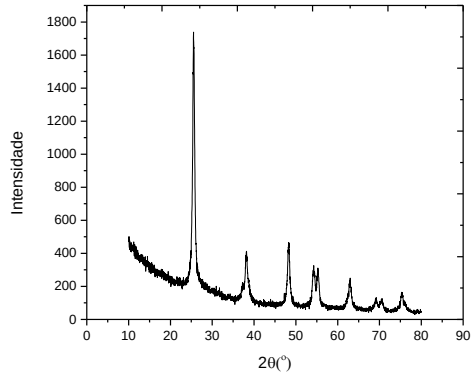


Fig.1. Difratograma do material híbrido.

O resultado para o material híbrido calcinado produzido coincide, segundo a literatura, com o óxido de titânio de estrutura cristalina tetragonal, também conhecido como anatase [6]. Os picos coincidentes se encontram nos ângulos 2θ de: 11,576°, 16,779°, 21,603°, 24,575°, 27,712°, 30,737°, 32,946°, 35,407°, com os respectivos planos de reflexão: (1 0 1), (1 0 3), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 4), (2 2 0), (3 0 1) e (2 2 4).

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As Figuras 2 e 3 mostras os resultados das analises de MEV e EDS para o XTiC.

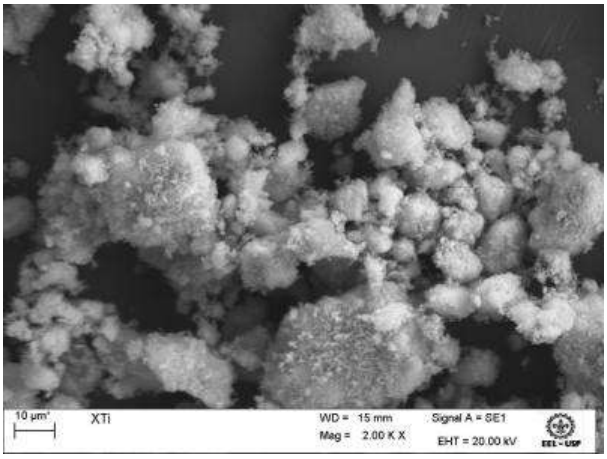


Fig.2. MEV do material híbrido.

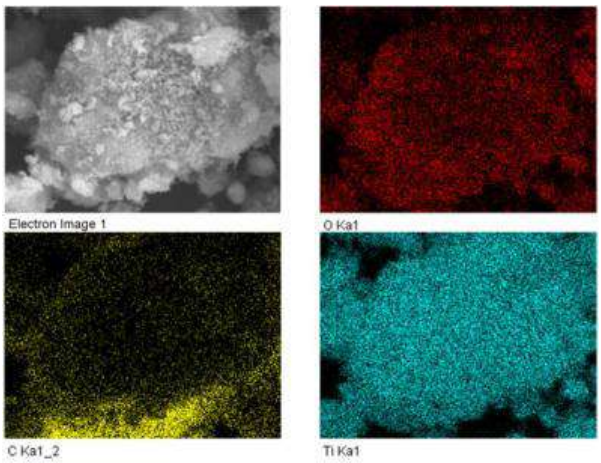


Fig.3. EDS do material híbrido.

O XTiC apresenta estrutura com regiões densas sem forma definida, sobre as quais podem ser observados aglomerados de partículas com menor dimensão. A forma e tamanho das partículas não puderam ser definidos devido à limitação do equipamento utilizado. O mapeamento dos elementos mostra uma boa dispersão do TiO_2 na matriz carbonosa do material.

3.3 Espectroscopia de refletância difusa

A Figura 4 mostra o espectro de absorção de radiação do XTiC.

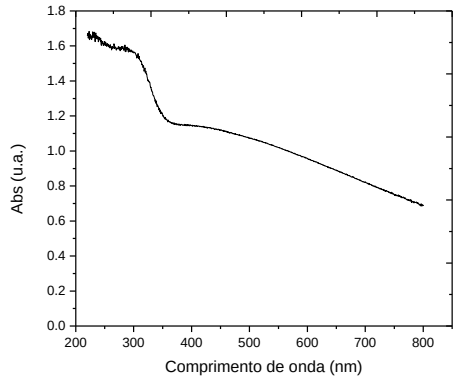


Fig. 4. Espectro de absorção do XTiC

O XTiC absorve radiação em uma faixa consideravelmente ampla, no caso, para toda a faixa de comprimentos de onda utilizada.. Este comportamento evidencia o efeito sinergético do xerogel e do dióxido de titânio nas propriedades óticas do XTiC. Provavelmente, o material híbrido possua maior atividade fotocatalítica que os óxidos inorgânicos quando irradiados com luz visível.

3.4 Atividade fotocatalítica

A Figura 5 apresenta o resultado para o teste fotocatalítico realizado.

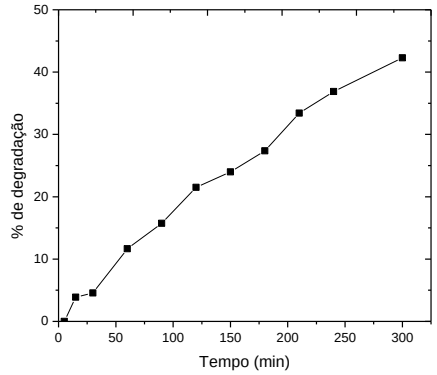


Fig.5. % de degradação versus tempo

Podemos observar que, para o híbrido foi observada uma degradação significativa do azul de metileno quando submetido à luz visível, tendo atingido uma degradação de 40% ao final do experimento. Isso ocorre devido à absorção de radiação com maiores comprimentos de onda, efeito esse proporcionado pelo acoplamento do xerogel ao semicondutor. Essa característica pode também ser observada no espectro de absorção do híbrido, apresentado anteriormente.

4. Conclusões

Concluí-se que o híbrido xerogel/TiO_2 apresenta atividade fotocatalítica no comprimento de onda visível. Concluí-se também que o processo utilizado gerou a estrutura cristalina tetragonal do óxido de titânio, conhecida como anatase, no material calcinado. O material é formado por aglomerados de partículas e o TiO_2 está homogeneamente distribuído na matriz carbonosa do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (processos 2015/08995-7 e 2016/04244-0) pela assistência financeira fornecida.

Referências

[1] CERVANTES, T. N. M., ZAIA, D. A. M. & De Santana, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO2 na descoloração de corantes sintéticos. ***Quim. Nova* 32,** 2423–2428 (2009).

[2] MOAFI, H. F., SHOJAIE, A. F. & ZANJANCHI, M. A. The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO2 and ZrO2 nanosize onto wool fibers. ***Appl. Surf. Sci.* 256,** 4310–4316 (2010).

[3] LONG, D. *et al*. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural. ***New Carbon Mater.* 23,** 165–170 (2008).

[4] AL-MUHTASEB, S. A. & RITTER, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. ***Adv. Mater.* 15,** 101–114 (2003).

[5] SZCZUREK, A. *et al*. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. ***Carbon N. Y.* 49,** 2773–2784 (2011).

[6] CROMER, D.T., HERRINGTON, K., J.. ***J. Am. Chem. Soc.*** 4708 (1955).

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE PRÉ-IMPREGNADOS DE FIBRA DE CARBONO POR SOLVENTES COMERCIAIS

D. Hirayama[1*]; A. C. Ancelotti[1]
[1] *Universidade Federal de Itajubá*
*denisehirayama@yahoo.com.br

Resumo

Os pré-impregnados são compósitos semimanufaturados aplicados na moldagem de materiais estruturais. Devido as suas diversas vantagens em relação aos outros métodos de fabricação o uso pré-impregnado tem sido ampliado para diferentes setores da indústria moderna. Como consequência deste crescimento, ocorre também um aumento dos resíduos gerados, e em particular daqueles produzidos durante a operação de manufatura. O objetivo deste trabalho foi estudar a reciclagem de resíduos de pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi através de solventes comerciais. Os solventes testados foram removedor de tinta, de esmalte e doméstico. A remoção de resina foi determinada por análises químicas, térmicas e morfológicas. O removedor de tinta alcançou o maior grau de remoção dentre os solventes estudados, porém a fibra de carbono não fico totalmente isenta de resina com este solvente.
Palavras-chave: Reciclagem, compósitos pré-impregnados, resina epóxi, solventes.

Abstract

The prepregs are semi-manufactured composites applied in the molding of structural materials. Due to its many advantages over other manufacturing methods the pre-impregnated use has been spread across different sectors of modern industry. As a consequence of this growth, there is also an increase of generated waste, and in particular of those produced during the manufacturing operation. The objective of this work was to study the recycling of pre-impregnated residues of carbon fiber and epoxy resin by commercial solvents. The solvents tested were paint stripper, nail remover and household remover. The resin removal was determined by chemical, thermal and morphological analyzes. The paint stripper reached the highest degree of removal among the solvents studied, however the carbon fiber did not completely resin free with this solvent.
Keywords: Recycling, composite, prepreg, epoxy resin, solvents.

1. Introdução

Os processos de reciclagem empregados em compósito de polímeros termorrígidos curados são considerados de alto custo, os produtos do processo são de baixo valor agregado e algumas das técnicas podem conduzir as outras formas de poluição [1]. Assim, para reduzir a quantidade de resíduos de resina curada no meio ambiente, a alternativa seria começar a reciclagem dos resíduos gerados durante a fabricação das peças, como no caso dos compósitos feitos a partir de pré-impregnados.

Os pré-impregnados são compósitos semimanufaturados que consiste de uma combinação de um reforço (fibras) e uma matriz polimérica pré-catalisada. Em relação aos demais métodos de produção de compósitos o uso de pré-impregnado apresenta as seguintes vantagens: manufatura direta da peça, integridade física durante o manuseio, controle da fração volumétrica e da orientação da fibra, etc [2].

Contudo durante a operação de manufatura, erros de operação e o próprio corte do material geram rebarbas e resíduos de tamanhos e formas aleatórios que podem representar em torno de 10% em massa do material original [3].

O objetivo deste trabalho foi estudar a reciclagem de um pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi através de solventes comerciais e determinar a eficiência da remoção da resina por diferentes técnicas de análise.

2. Materiais e métodos

Os resíduos de pré-impregnados de matriz epóxi e fibra de carbono (Hexcel) descartados e doados pelos no Núcleo de Tecnologia de Compósitos (NTC) foram coletados e mantidos refrigerados à -10°C.

As amostras foram pesadas e imersas por um período de 24 horas em três solventes comerciais: removedor de esmalte (RE) da marca Ideal (a base de acetato de etila), o removedor domésticos (RD) da marca King (aguarrás -terebintina), e por fim o removedor de tinta (RT) da marca Brasilux (mistura de tolueno, acetona, metil etil cetona e outros solventes). Após este período, as amostras foram filtradas, lavadas e secas em uma temperatura de 80°C por uma hora.

As fibras resultantes do tratamento com solventes comerciais foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss EVO® MA 15 para avaliar o grau de remoção da resina.

A identificação química da resina nas fibras tratadas foi feita pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento PerkinElmer no modo reflexão atenuada total (ATR) com resolução de 4 cm^{-1} em 16 varreduras.

Para determinar a quantidade de resina que restou depois do tratamento foram realizadas as análises termogravimétricas (TGA) em um equipamento da marca SII Nanotechonology - Seiko modelo EXSTAR 6000 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente à 900°C e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min.

Utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu – AUW220D foram medidas as massas de cada amostra. A perda de resina (PR) após o tratamento foi calculada utilizando a Eq. (1).

$$PR = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i}\right) x100 \qquad (1)$$

Onde:

M_f: massa final da amostra, após o tratamento com solvente

M_i: massa inicial da amostra, antes do tratamento.

3. Resultados e Discussões

Neste trabalho considerou que a remoção total da resina do pré-impregnado implica em uma morfologia semelhante a fibra de carbono pura. De acordo com a literatura[4], geralmente a fibra de carbono apresenta uma superfície uniforme com ranhuras longitudinais.

A Fig. 1 mostra as fibras de carbono tratadas com RE, elas estão alinhadas na direção vertical, porém a superfície não apresenta aspectos similares ao de uma fibra de carbono pura.

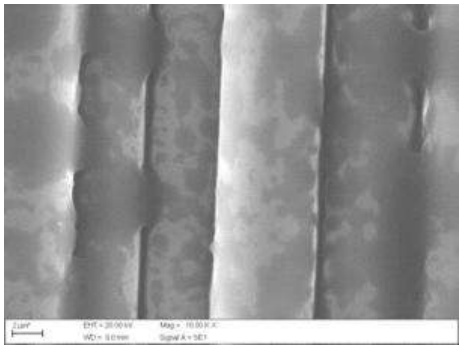


Fig. 1. Micrografia das fibras de carbono tratado RE 10000x.

Nota-se também que as fibras estão conectadas entre si em algumas regiões. O material presente entre as fibra pode ser a resina que ainda permaneceu na fibra. Este é um indicativo que RE não foi capaz de limpar a superfície da fibra totalmente.

No caso da imagem obtida para as fibras tratadas com o RD (Fig. 2), observa-se que as fibras estão dispostas na direção horizontal e claramente envolvidas por uma camada grossa de resina. A morfologia tem um aspecto rugoso e o diâmetro aparente da

fibra é maior que da amostra tratada com RE.

Analisando o diâmetro das fibras, o valor encontrado para as fibras tratadas com RD foi de 13,5 µm, enquanto para o RE (Fig. 2) foi de 7,2 µm. Com esta comparação e a morfologia das fibras tratadas pode-se considerar que o RD não remove a resina da fibra de carbono, enquanto o RE é capaz de remover parcialmente a resina.

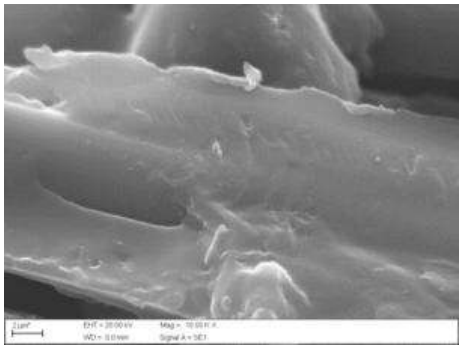


Fig. 2. Micrografia das fibras de carbono tratado RD 10000x.

O RT é um produto composto de diferentes solventes, dentre eles o que se destaca é a acetona. Em trabalhos anteriores utilizou-se este solvente para a dispersão de nanopartículas em resina epóxi[5], assim espera-se que este solvente apresente um bom resultado na remoção da resina.

Ao medir o diâmetro da fibra tratada com o RT (Fig. 3) nota-se que o diâmetro da fibra reduziu para 6,62 µm, este diâmetro foi o menor em relação aos encontrados para os demais solventes estudados. Portanto, de acordo com os resultados de MEV o RT foi melhor solvente para a retirada de resina do pré-impregnado.

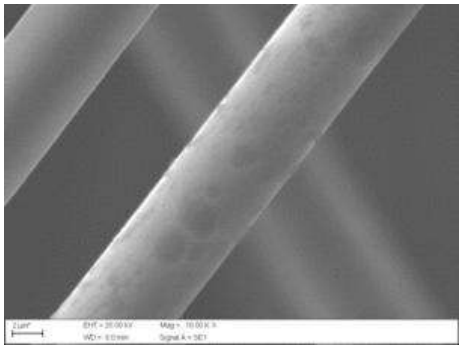


Fig. 3. Micrografia das fibras de carbono tratado RT 10000x.

Apesar do tratamento com RT ser o melhor dentre os estudados, ao analisar a topografia da fibra tratada não se observou ranhuras longitudinais sobre a fibra de carbono, indicando que uma camada fina de resina, que provavelmente esta curada, permaneceu na fibra de carbono.

A Fig. 4 mostra a comparação dos espectros de infravermelho das fibras de carbono tratadas com produtos comerciais.

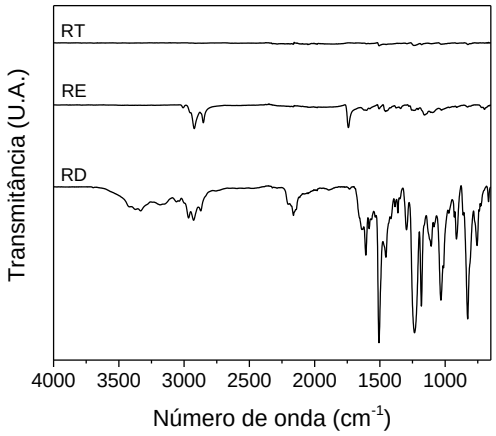


Fig. 4. Espectro de FTIR dos pré-impregnados tratados com solventes comerciais.

As fibras de carbono tratada com RT não apresentou em seu espectro bandas de absorção características da resina epóxi[6]. Assim, de acordo com esta técnica este solvente removeu totalmente a resina da fibra.

Por outro lado, com o uso RE e o RD, é possível observar bandas características de epóxi com diferentes intensidades. Sabe-se que a intensidade da banda esta relacionada com a concentração na mesma. Portanto, quanto maior a intensidade da banda maior a quantidade de resina e consequentemente menor a eficiência na remoção desta. Como a fibra tratada com RD mostrou a maior intensidade das bandas de absorção pode-se inferir que o RD é que teve a menor eficiência de remoção.

A Fig. 5 mostra as curvas da análise termogravimétrica das fibras de carbono após o tratamento com produtos químicos.

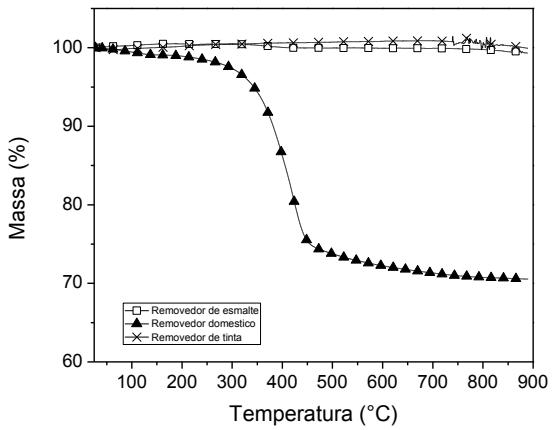


Fig. 5. Análise TGA dos pré-impregnados tratados com solventes comerciais.

A porcentagem de perda de massa que ocorre no momento da degradação da resina (T= 200°C-500°C)[7] representa a resina residual, quanto maior este valor menor a eficiência da remoção da resina.

De acordo com a literatura sabe-se que a fibra de carbono não se oxida em atmosfera inerte [7], portanto a ausência de perda de massa para as fibras tratadas com RE e RT sugere que o material presente era composto apenas por fibra de carbono.

No entanto, para a amostra de fibra tratada com o RD observa-se uma queda de massa de 30% na temperatura de decomposição referente à resina epóxi. Este resultado confirma que o RD não foi capaz de remover a resina da fibra de carbono.

Uma forma direta de averiguar a eficiência da remoção de solvente foi através da quantificação da massa perdida pelo tratamento (Eq. 1) tais resultados estão descritos na Tab. 1.

Tab. 1. Resultados de perda de resina com solventes comerciais.

Amostra	Mi (mg)	Mf (mg)	PR (%)
RE	101,5	61,0	30,0
RD	95,5	97,4	-2,0
RT	100,7	54,9	45,4

De acordo com os valores de perda de resina a eficiência na remoção de resina em ordem crescente é a seguinte: RD, RE e RT.

4. Conclusões

Na reciclagem de um pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi através de solventes comerciais determinou-se que o removedor de tinta foi o que mostrou maior eficiência na remoção da resina das fibras.

Dentre as técnicas de análise estudadas a mais apurada foi a microscopia eletrônica de varredura. Por meio desta técnica foi possível determinar que até o melhor solvente comercial (neste caso, removedor de tinta) não removeu totalmente a resina da fibra de carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Núcleo de Tecnologia de Compósitos (NTC) sediada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) fornecimento do material para estudo e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

[1] YANG, Y. et al. Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 53–68, 2012.

[2] MARSH, G. Prepregs — raw material for high-performance composites. **Reinforced Plastics**, v. 46, n. 10, p. 24–28, out. 2002.

[3] NILAKANTAN, G.; NUTT, S. Reuse and upcycling of aerospace prepreg scrap and waste. **Reinforced Plastics**, v. 59, n. 1, p. 44–51, 2015.

[4] LUO, Y. et al. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing. **Materials and Design**, v. 32, n. 2, p. 941–946, 2011.

[5] LOOS, M. R. et al. The effect of acetone addition on the properties of epoxy. **Polímeros**, v. 18, n. 1, p. 76–80, 2008.

[6] FRAGA, F.; BURGO, S.; RODRGUEZ NEZ, E. Curing kinetic of the epoxy system BADGE n = 0/1,2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). **Journal of Applied Polymer** Science, v. 82, n. 13, p. 3366–3372, 2001.

[7] YANG, J. et al. Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen-oxygen atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 253–261, 2015.

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE PRÉ-IMPREGNADO POR MEIO DA MISTURA DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Daniele Melo Costa*, Denise Hirayama e Antônio Carlos Ancelotti Jr
Universidade Federal de Itajubá
*daniele_melo_costa@hotmail.com

Resumo

O aumento na produção de compósitos termorrígidos apresenta como consequência a alta geração de resíduos. Nesse contexto, o desenvolvimento de métodos de reaproveitamento desses materiais é de extrema importância, pois tem como objetivo recuperar um material de alto valor agregado. Atualmente não existem pesquisas relacionadas à reciclagem de rebarbas de pré-impregnados com o uso de solventes. Esse trabalho tem como principal proposta analisar o uso de diferentes solventes na recuperação das fibras carbono de resíduos de pré-impregnados. A eficiência do processo foi medida pela perda de massa, por microscopia óptica e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A melhor combinação dos solventes foi 22% de água destilada, 43% de acetona e 35% acetato de etila no que tange a remoção de resina. Este resultado indica que é possível reduzir o custo deste processo de reciclagem através da mistura de solventes mais baratos.

Palavras-chave: Reciclagem, compósitos pré-impregnados, resina epóxi, solventes.

Abstract

The increase in the production of thermosetting composites led to increase in generation of its waste. In this context, the development of methods of reuse of these materials is extremely important, since that this material has high added value. There are currently no studies related to the recycling of pre-impregnated waste with the use of solvents. This work has as main aim to analyze the use of different solvents in the recovery of carbon fibers from prepreg waste. The efficiency of the process was measured by mass loss, optical microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In case of resin removal, the best solvent combination was 22% distilled water, 43% acetone and 35% ethyl acetate. This result indicates that it is possible to reduce the cost of this recycling process with mixed of solvents.

Keywords: Recycling, composite, prepreg, epoxy resin, solvents.

1. Introdução

Considerando o aspecto ambiente, o aumento da utilização de compósitos poliméricos termorrígidos, principalmente pelas indústrias aeroespacial e automobilística, remete a necessidade da reciclagem dos resíduos oriundos destes processos de fabricação.

Em particular, nos últimos anos, têm-se utilizado com frequência a tecnologia do pré-impregnados (*prepreg*), considerada matéria prima básica, para a moldagem ou laminação dos compósitos poliméricos estruturais.

O pré impregnado se mantem íntegro fisicamente durante o processo de manuseio, apresenta um tempo de uso e de estocagem, dependendo da temperatura e da matriz polimérica usada. [1].

Apesar das vantagens de se utilizar um pré-impregnado, a operação de corte deste material gera rebarbas de tamanho e de forma aleatórios que representam em torno de 10% em massa do material original. [2]

Em se tratando de um material pré-impregnado de fibra de carbono, a remoção adequada da resina pode gerar

produtos com valor agregado para diversos setores da indústria. Além da reutilização da fibra de carbono, o processo de reciclagem também pode recuperar a resina, apesar de seu valor de mercado ser reduzido.

Pretendendo desenvolver um processo para a redução dos resíduos de compósitos de polímeros termorrígidos, foi desenvolvido um processo de reciclagem com o emprego de solventes orgânicos para a remoção da resina epóxi da fibra de carbono.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados: resíduos de pré-impregnado, com matriz resina epóxi e reforço fibra de carbono HEXPLY@M77 (prótese). Os solventes foram: água destilada, acetona (PA), acetato de etila (PA).

2.2. Metodologia

Inicialmente, foram cortados 13 amostras do pré-impregnado, com massa de aproximadamente 50 mg cada uma. Posteriormente as amostras foram alocadas em um béquer, com uma quantidade de solvente total de 10 ml, com diferentes concentrações de acetona, água destilada e acetato de etila, de acordo com o modelo *Simplex lattice* de 3 componentes. O tempo de imersão para cada experimento foi de 24 horas em temperatura ambiente.

Em seguida, as amostras foram retiradas dos solventes, lavadas com água destilada e colocadas em papel filtro. Para a secagem, as amostras foram colocadas dentro do funil de Büchner conectada a um kitassato, e ligadas a um compressor, com pressão igual a 500mm/Hg. Finalmente, as amostras foram colocadas em estufa durante 1 hora à 80°C. A perda de resina (PR) é dada pela variação de massa, a qual é calculada pela seguinte equação:

$$PR = \frac{(M_f - M_i)}{M_i} \times 100 \qquad (1)$$

M_f: massa final da amostra
M_i: massa inicial da amostra

Para obter os melhores parâmetros para o processo de remoção da resina, foi utilizado o planejamento experimental *simplex lattice* para 3 componentes com grau 3. Os resultados obtidos, através da perda de resina, foram analisados pelo software Minitab16.

Para a avaliação da remoção da resina foi utilizado o estereoscópio Zeiss Discovery.V12 com magnitude de 100x e também espectroscópio de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento PerkinElmer, no modo reflexão total atenuada (ATR).

3. Resultados e Discussões

Para estudar o comportamento morfológico das amostras após o tratamento, analisou-se somente as duas superfícies mais significativas. A Figura 1 mostra a fibra de carbono que foi imersa em 100% água destilada e a Figura 2 a amostra imersa em 66% de acetona, 17% água e 17% acetato de etila.

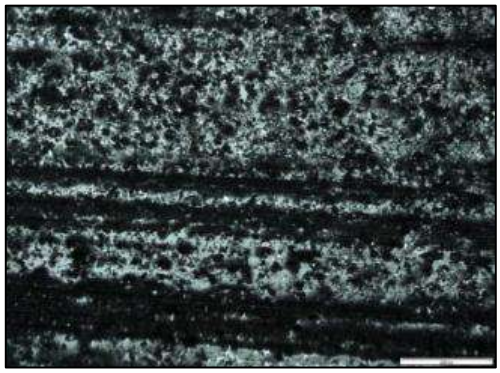


Figura 1. Superfície da fibra de carbono tratada com água destilada com ampliação de 100x.

Para as imagens do estereoscópio, considera-se a resina como a região com coloração mais clara e a fibra de carbono como a mais escura. Observa-se na Figura

1 que há maior concentração de resina, já que a coloração mais clara domina a maior parte da imagem. Portanto, a água destilada não apresentou propriedades ideais para remoção.

Figura 2. Superfície da fibra de carbono tratada com 66% de acetona com ampliação de 100x.

A fibra imersa em 66% de acetona (Figura 2) exibe somente regiões escuras, demonstrando que a fibra está isenta de resina epóxi.

Quando estas mesmas amostras são observadas por FTIR, a elevada intensidade das bandas de transmitância: 2923 cm^{-1} e 2871 cm^{-1} (C-H), 1611 cm^{-1}(C=C), 1506 cm^{-1} (anel aromático), 1036 cm^{-1} (C-O-C éter), 913 cm^{-1} (C-O anel oxirânico) e 752 cm^{-1} (anel aromático) evidencia a alta concentração de resina na fibra de carbono tratada. A Figura 3 mostra que o espectro de FTIR da amostra tratada somente com água destilada apresenta as bandas citadas acima, sugerindo que a água não proporcionou uma remoção de resina eficaz.

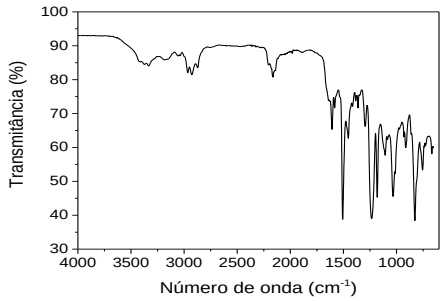


Figura 3. Análise em FTIR para o pré-impregnado tratado com 100% água destilada.

A análise química do pré-impregnado que foi imerso em 66% de acetona, 17% de água e 17% de acetato de etila é ilustrado na Figura 4.

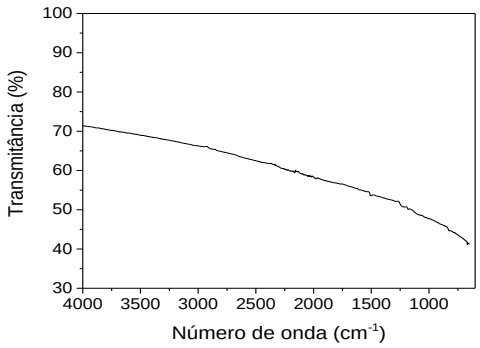


Figura 4. Análise em FTIR para o pré-impregnado tratado com Água, Acetona Acetato de Etila.

O espectro da Figura 4 demonstra uma baixa intensidade das bandas, praticamente nula. A remoção de resina, neste caso, foi considerável, pois não é possível por meio da analise química identificar estruturas orgânicas neste material. Estes resultados indicam que a maior concentração de acetona leva a uma maior eficiência do processo de reciclagem.

Por fim, determinou-se a perda de resina para cada experimento, como visto na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento de experimento *Simplex Lattice* para 3 componentes e suas respectivas respostas de perda de resina (PR).

N°	A*(%)	B*(%)	C*(%)	PR(%)
1	100	0	0	1,69
2	67	33	0	23,30
3	67	0	33	16,45
4	33	67	0	20,91
5	33	33	33	41,22
6	33	0	67	48,55
7	0	100	0	41,02
8	0	67	33	40,21
9	0	33	67	39,82
10	0	0	100	29,87
11	66	17	17	45,68
12	17	66	17	51,75
13	17	17	66	42,33

*A,água destilada;*B, Acetona;*C, Acetato de Etila.

A PR da amostra tratada somente com água (exp. 1) foi a menor dentre as demais amostras, esta resposta corrobora com os resultados morfológicos e químicos visto anteriormente. Na comparação da amostra tratada somente de acetona (exp. 7) com a amostra com 66% de acetona (exp. 11), observa-se que o processo com um único solvente não foi tão efetivo quanto o tratamento feito com a mistura deste solvente com os demais componentes. Dessa forma o processo de remoção se torna mais válido quando há combinação dos três solventes.

Como o planejamento foi executado com 3 componentes e considerando um polinômio de grau 3, o resultado foi ajustado para um modelo cúbico especial (Equação 2).

$$PR = 4{,}9A + 48{,}9B + 39{,}3C - 23{,}8AB - 18{,}0AC - 25{,}0BC + 646{,}3ABC \quad (2)$$

Para este modelo obteve-se um R^2 de 0,96, valor muito superior quando comparada com os modelos linear e quadrático.

Com a elaboração de um modelo matemático pode se obter a superfície de resposta e assim poder determinar as condições otimizadas[3]. A Figura 5 mostra a superfície de resposta para as variáveis do processo, sendo A: água destilada, B: acetona, C: acetato de etila.

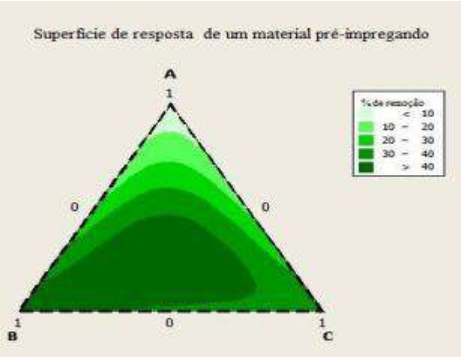


Figura 5. Superfície de resposta obtida no Software Minitab

Verifica-se, que há mais de 40% de remoção de resina próximo ao vértice da A, e essa porcentagem se estende até próximo ao vértice C. Evidenciando o potencial da acetona na remoção e também a eficácia da combinação dos solventes.

De acordo com os resultados da superfície resposta determinou-se que o ponto de melhor resultado na região abrangida foi em 22% de água destilada, 43% de acetona e 35% acetato de etila com uma perda de resina de 49,5%.

4. Conclusões

Buscando encontrar a mistura de solventes orgânicos que seja mais eficiente e acessível para a remoção de resina epóxi de resíduos de pré-impregnado, constatou-se que a combinação de 22% de água destilada, 43% de acetona e 35% acetato de etila pode ser a mais indicada. Este resultado demostra que é possível reduzir o custo do processo de reciclagem através da mistura de solventes mais baratos.

Agradecimentos

Agradecimento ao Núcleo de Tecnologia em Compósitos (NTC) da Universidade Federal de Itajubá - *Campus* Itajubá, pelo espaço e material fornecido para pesquisa.

Referências

[1]NILAKANTAN, G.; NUTT, S. Reuse and upcycling of aerospace prepreg scrap and waste. **Reinforced Plastics**, v. 59, n. 1, p. 44–51, 2015.

[2] PARDINI, L. C.; PERES, R. J.C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 32-42, 1992.

[3] RODRIGUES, M.I.; IEMMA A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos uma Estratégia e Sequencial de Planejamentos. Campinas: Casa do Pão 2005.

LIQUEFAÇÃO HIDROTERMAL PARA A OBTENÇÃO DE ELETROCATALISADOR DE Ni/C PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO ALCALINO

E. Leal da Silva[1]*; A. Cuña[1,2], C. Reyes Plascencia[2,3], J. Marcuzzo[3,4], S. Khan[1], M. R. Baldan[3], N. Tancredi[2,3], C. de Fraga Malfatti[1]

[1] LAPEC/PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil; [2] Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA- Facultad de Química - Universidad de la República, Montevideo, Uruguay; [3] Laboratorio de Energías Renovables - Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química- Universidad de la República, Pando, Uruguay; [4] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, Laboratório Associado de Sensores - São José dos Campos, SP, Brasil; [4]FATEC-SJC - São Jose dos Campos, SP, Brasil.

**elenlealdasilva@gmail.com*

Resumo

Nos últimos anos eletrocatalisadores de Ni estão sendo estudados, mostrando que o níquel é um candidato importante para ser usado como catalisador para a reação de oxidação do etanol (ROE), embora seja necessário melhorar o desempenho eletrocatalítico e obter rotas de síntese mais simples e com baixo custo. Neste trabalho, o método de síntese utilizado para a preparação do eletrocatalisador a base de níquel metálico foi o da liquefação hidrotermal usando a madeira *Eucalyptus globulus* e um sal de níquel como material de partida. O desempenho eletrocatalítico foi testado através de voltametria cíclica numa solução de NaOH 1M + Etanol 0,5 M. A caracterização eletroquímica da amostra de Ni/CHa mostrou que este material é adequado para a sua utilização como catalisador para a ROE em meio alcalino. As densidades de corrente de oxidação máximas desenvolvidas são comparáveis às relatadas para outros tipos de catalisadores para o ROE no mesmo meio.

Palavras-chave: Eletro-oxidação do etanol, Liquefação hidrotermal, carvão hidrotermal ativado, Eletrocatalisador de Ni/C.

Abstract

In the last years, Ni electrocatalysts are being studied, showing that nickel is an important candidate to be used as catalyst for ethanol oxidation reaction (EOR), although it is necessary to improve the electrocatalyst performance and to use simpler and cheaper synthesis routes. In this work, the hydrothermal liquefaction method was used to prepare a metallic nickel based electrocatalyst using *Eucalyptus globulus* wood and nickel salt as raw materials. The electrocatalytic performance was tested through cyclic voltammetry in a 1 M NaOH + 0,5 M Ethanol solution. The electrochemical characterization of the Ni/CHa sample showed that this material is suitable for use as an EOR catalyst in alkaline media. The maximum current densities developed are comparable to the ones related for other types of EOR catalyst in alkaline media.

Key-words: Electro-oxidation, hydrothermal ethanol blending, hydrothermal liquefaction, hydrothermal activated carbon, Ni / C electrocatalyst.

1. Introdução

O estudo do desenvolvimento de células a combustível de etanol direto alcalinas (ADEFC) é de grande interesse científico atual[1,2].

Considerando que estes sistemas funcionam a baixa temperatura, os catalisadores anódicos são necessários para promover a reação de oxidação do etanol (ROE). Eletrocatalisadores de Ni puro[3] ou compostos a base de Ni[4] estão sendo

estudados, considerando seu baixo custo e segurança química. Estes estudos mostraram que o níquel é um candidato importante para ser usado como catalisador para a ROE, embora sendo necessário obter rotas de síntese mais simples e com baixo custo.

Os materiais de carbono são um tipo de suporte catalítico amplamente utilizado pelo fato de possuir alta estabilidade química em meio ácido e básico, ter boa condutividade elétrica e alta área superficial específica. Nos últimos anos, a preparação de materiais de carbono a partir da madeira foi estudada para sua aplicação como suporte em eletrocatalisadores para a ROE[5, 6, 7].

A liquefação hidrotermal (LHT) é um processo de decomposição térmica que é usada para produzir um biocombustível líquido a partir de diferentes precursores com alto conteúdo de carbono, por exemplo, a biomassa. No processo de LHT, além da fase líquida, também é produzida uma fase gasosa e uma fase sólida rica em carbono, denominado carvão hidrotermal (CH)[7,8]. Os CH também podem ter propriedades interessantes como suportes de catalisadores[9,10] e seu uso constitui uma valorização do processo de LHT.

Neste trabalho, foi estudada uma nova rota que é simples, de baixo custo e ambientalmente correta para a preparação de eletrocatalisador de Ni suportado em carvão hidrotermal ativado.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A obtenção do eletrocatalisador de Ni/CHa estudado nesse trabalho foi realizada utilizando um sal precursor de $Ni(NO_3)_2$, madeira de *E. globulus*, água deionizada em um reator em batelada de aço inoxidável. Para o tratamento térmico e ativação com CO_2 utilizou-se um forno de Carbolite horizontal (CTF 12/75).

2.2. Metodologia

O eletrocatalisador Ni/CHa foi sintetizado pelo método de liquefação hidrotermal com um tratamento térmico e ativação, a descrição do método está detalhada no trabalho de Cuña et al.[7]. A mistura da solução aquosa com o sal metálico mais a madeira de *E. globulus* foi realizada em um reator em batelada de aço inoxidável Parr (modelo 4575) com agitação contínua de 150 rpm. A LHT ocorreu a 350 °C a uma pressão de 2500 ± 37 psi durante 30 min. As fases líquida e sólida foram separadas por filtração e a fase sólida foi lavada com água destilada e finalmente seca a 100 °C até o produto final atingir uma massa constante. Essa fase sólida corresponde ao NiO suportado em carvão hidrotermal (NiO/CH). Em seguida, NiO/CH foi submetido ao tratamento térmico e de ativação com CO_2 obtendo assim o eletrocatalisador de Ni suportado em carvão hidrotermal ativado (Ni/CHa).

2.2.1. Caracterização estrutural

A análise de difração de raios-X foi realizada em um equipamento Rigaku Ultima IV, operando com radiação Cu- Kα1 (1.54 Å).

2.2.2. Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em solução de 1,0 mol L^{-1} de NaOH e em solução de 0,5 mol L^{-1} de etanol + 1,0 mol L^{-1} NaOH. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em uma célula padrão de três eletrodos conectado a um potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO, e utilizou-se um fio de platina como contra-eletrodo. As voltametrias cíclicas foram realizadas com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, na faixa de potencial de 0.1 até 0.8 V *vs.* eletrodo de Hg/HgO[7]. As medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando 0,5 mol L^{-1} etanol + 1,0 mol L^{-1} NaOH durante 60 min em diferentes potenciais.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização estrutural

Os difratogramas de raios-X das amostras NiO/CH e Ni/CHa estão sendo mostrados na Fig. 1. Para a amostra NiO/HC pode-se ver os picos em 37°, 43° e 62,8° que são atribuídos aos planos (111), (200) e (220) do NiO suportados em material de carvão amorfo[11]. A formação de NiO na primeira fase de preparação estudada neste trabalho pode estar associada com a decomposição térmica do sal de níquel durante a LHT. Os picos em 44,4° e 51,8° correspondem aos planos (111) e (200) do Ni°[12,13]. Outros picos pequenos podem ser vistos indicando pequenas quantidades de partículas de NiO remanescentes do processo de preparação da amostra. A intensidade dos picos de Ni° é claramente mais intensa do que aquelas correspondentes a NiO que provam a conversão quase total de partículas NiO em Ni° após o tratamento térmico.

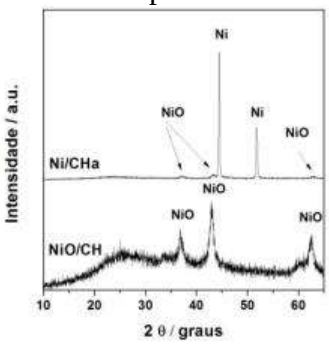


Fig. 1. Difratograma de raios-X das amostras NiO/CH e Ni/CHa.

3.2. Caracterizações eletroquímicas

A Fig. 2a apresenta a voltametria cíclica da amostra Ni/CHa em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1}. No voltamograma (Fig. 2a) é claramente observado um pico anódico a 0,56 V e um pico catódico a 0,35 V *vs.* Hg/HgO. Essas reações redox foram associadas à formação e redução do óxido superficial, que pode ser interpretado como a transição entre o oxi-hidróxido de níquel trivalente e o hidróxido de níquel 2-valente[3]. A atividade catalítica da amostra de Ni/CHa com relação à EOE tem sido claramente evidente no voltamograma na Fig. 2b. Neste voltamograma, obtido em solução de etanol a 0,5 mol L^{-1} + 1,0 mol L^{-1}, observa-se um aumento significativo na densidade de corrente de 0,45 V vs. Hg/HgO, desenvolvendo densidades de corrente maiores do que aquelas observadas na voltametria cíclica realizada sem etanol. O valor do E_{onset} é inferior aos valores determinados por outros autores para a ROE em diferentes catalisadores de níquel em meio alcalino[14]. Esses resultados sugerem que o eletrocatalisador de Ni/CHa tem boas qualidades para ROE em meio alcalino.

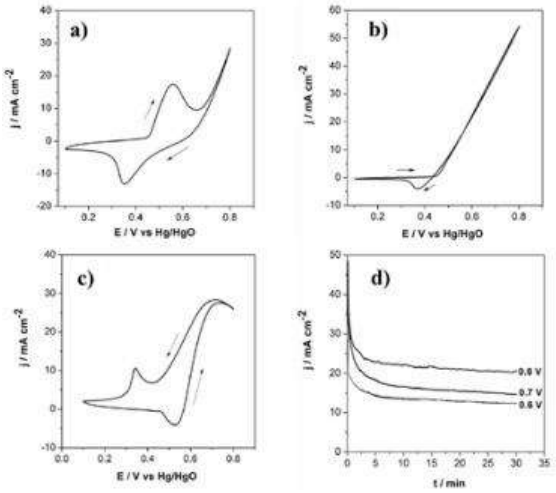


Fig. 2. (a) Voltamograma cíclico em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1}, (b) voltamograma cíclico em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} + etanol 0,5 mol L^{-1}, (c) voltamograma resultante da subtração da curva representada em (a) pela curva representada em (b) e (d) Curvas de cronoamperometria a diferentes potenciais numa solução de 1,0 mol L^{-1} de NaOH + 1,0 mol L^{-1} de etanol por 30 min.

O voltamograma resultante (as densidades de corrente de Ni/CHa em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} durante a voltametria cíclica foram subtraídas das registradas na presença de etanol) é mostrado na Fig. 2c. Observa-se que a partir de 0,55 V vs. Hg / HgO a densidade de corrente resultante aumenta significativamente até o valor máximo de 28,5 mA cm^{-2} a 0,71 V. Este valor potencial (0,55 V) corresponde ao valor correspondente ao pico catódico observado

na Figura 2a. Este fato confirma claramente a relação direta entre a formação de (NiO)OH e a ROE no eletrocatalisador.

As curvas cronoamperométricas obtidas por polarização a 0,6, 0,7 e 0,8 V vs. Hg / HgO por 30 min estão mostradas na Fig. 2d. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos a partir do voltamograma cíclico (Figura 2b), estavam na faixa de potencial de 0,6 a 0,8 V, a densidade de corrente é diretamente proporcional ao potencial aplicado. Observa-se uma diminuição gradual da densidade de corrente de oxidação com o tempo, o que é geralmente atribuído ao envenenamento do eletrodo por intermediários gerados durante o ROE.

4. Conclusões

Um método simples, de baixo custo e ambientalmente correto foi utilizado para a preparação do eletrocatalisador a base de níquel metálico. A caracterização eletroquímica da amostra de Ni/CHa mostrou que esta amostra é adequada para a sua utilização como eletrocatalisador para a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. As densidades de corrente de oxidação máximas desenvolvidas são comparáveis às relatadas para outros tipos de catalisadores para o ROE em meio alcalino.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa CAPES/UdelaR e do CNPq. E. Leal da Silva agradece ao CNPq pela bolsa de PDJ (Bolsista CNPq/Brasil 152027/2016-5 – PDJ). A. Cuña agradece a CAPES pela bolsa recebida (Bolsista CAPES/Brasil). C. Reyes Plascencia agradece ao Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia no México (CONACYT) pela bolsa de doutorado.

Referências

[1]STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renew. Sustain. Energy Rev**., v. 15, p. 4507–4520, Sept. 2011.

[2]ANTOLINI, E. et al. Alkaline direct alcohol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, Jun. 2010.

[3]MUENCH, F. et al. Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel–boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts. **J. Power Sources**, v. 222, p. 243-252, Jan. 2013,

[4]SILVEIRA PARREIRA, L. et al. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. **Electrochim. Acta**, v. 96, p. 243-252, Apr. 2013.

[5]LEAL DA SILVA, E. et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 39, p. 14760 -14767, Sept. 2014.

[6]LEAL DA SILVA, E. et al. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: Ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies. **Appl. Catal. B**, v. 193, p. 170-179, Sept. 2016.

[7]CUÑA, A. et al. Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Appl. Catal. B**, v. 202, p. 95, Mar. 2017.

[8]FUNKE, A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels Bioprod. Bior.**, v. 4, p. 160-177, 2010.

[9]XIONG, H. et al. Fischer–Tropsch synthesis: Iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches. **J. Catal.**, v. 311, p. 80-87, Mar. 2014.

[10]MATOS, J.et al. Methane conversion on Pt–Ru nanoparticles alloy supported on hydrothermal carbon. **Appl. Catal., A**, v. 386, p. 140, Sept. 2010.

[11]ZHANG, L. et al. One-pot synthesis of NiO/C composite nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd**., v. 671, p. 60-65, Jun. 2016.

[12]GOULA, M. A. et al. Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method. **Int. J. Hydrogen Energy,** v. 40, p. 9183-9200, Aug. 2015.

[13]XU, C. et al. Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochem. Comm**., v. 9, p. 2009–2012, Aug. 2007.

[14]LIU, Z. et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotube supported nickel catalysts by hydrazine reduction and their electrocatalytic activity on ethanol electro-oxidation. **Mater. Lett**., v. 65, p. 3396 - 3398, Jul. 2011.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ÁCIDOS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUO DE BIODIESEL

L.A. Barbosa[1]*; M. Mantovani[1]; W. A. Carvalho.[1]; M. I. Sairre[1];
[1] *Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC*
**lleonardo@ufabc.edu.br*

Resumo

Este trabalho consiste na síntese e caracterização de carvão sulfonado com o objetivo de ser utilizado como catalisador no processo de acetalização do glicerol. A reação entre o glicerol e o piperonal, utilizado na produção de fragrâncias, requer meio ácido, sendo que normalmente são utilizados ácidos clássicos de Brönsted no processo, tais como HCl e H_2SO_4, tendo como problema principal a necessidade de neutralização do meio e a produção indesejada de resíduos. Assim o uso de um catalisador heterogêneo se torna muito interessante. O carvão utilizado neste trabalho é proveniente da carbonização e sulfonação *in situ* do glicerol, subproduto da produção de biodiesel. Este material apresenta elevada quantidade de grupos ácidos em sua superfície, em especial carboxílicos e sulfônicos, apresentando, portanto, caráter de ácido de Brönsted. Devido a estas características e sua alta estabilidade, o carvão demonstra ser um ótimo candidato a catalisador na reação estudada.

Palavras-chave: Glicerol, Catálise, Carvão, Biodiesel

Abstract

The synthesis and characterization of sulfonated charcoal to be used as a catalyst in the acetalization reaction of glycerol is the main goal of this study. The reaction between glycerol and piperonal, utilized in the production of fragrances, requires an acidic medium, Brönsted acids, like HCl and H_2SO_4, are usually used in this process, being the main problem the need for neutralization of the reaction medium and production of undesired by-products. Because of these problems, the use of a heterogeneous catalyst turns to be very interesting. The charcoal used in this study is made from carbonization and sulfonation *in situ* of glycerol, by-product of the biodiesel generation reaction. An elevated quantity of acidic groups is presented in this material, especially carboxylic and sulfonic, exhibiting Brönsted acid quality. Due to all of these characteristics and its high stability, the charcoal synthetized proves to be a good candidate in the studied reaction.

Keywords: Glycerol, Catalysis, Charcoal, Biodiesel

1. Introdução

O aumento do consumo energético, em conjunto com crises do petróleo e a necessidade do surgimento de processos químicos mais eficientes e com impactos ambientais negligenciáveis, estabelece questões de preocupação mundial, motivando discussões sobre fontes de energia renováveis que têm um menor impacto sobre as emissões de CO_2, além de diminuir a dependência de combustíveis fósseis.

Dentre os combustíveis renováveis mais utilizados está o biodiesel, sendo que o mercado brasileiro é o segundo maior consumidor, perdendo apenas para os Estados Unidos[1]. Isso deve-se, principalmente, à adição obrigatória de biodiesel ao diesel de origem fóssil, que atualmente está em 7%, já com indicação de aumento para 10% de adição até 2019[2,3].

O processo de produção do biodiesel se dá através da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador. Para cada 9 kg de biodiesel, a reação produz aproximadamente 1 kg de glicerina, sendo esta uma mistura de glicerol e impurezas. Tipicamente, a glicerina proveniente de usinas de biodiesel no Brasil contém cerca de 9,7% de umidade, 7,8% de lipídios e 5,3% de cinzas, além de 20,8 g de sódio por kg de glicerina[4].

Uma vez que aproximadamente 70% do consumo mundial de glicerina é destinado à produção de cosméticos, fármacos e alimentos, é exigido alta pureza da matéria-prima[5]. Por tal motivo, atualmente a maior parte da glicerina bruta produzida é queimada para a geração de calor em fornos industriais e caldeiras, tanto na própria produção de biocombustíveis quanto na indústria de cerâmicos e aços[6].

Assim, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para o uso desta glicerina, de forma a promover uma conversão eficiente em produtos com maior valor agregado, levando à diminuição da quantidade de resíduo, além de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel.

Desta forma, o presente trabalho consiste na preparação de carvões ácidos a partir da carbonização e sulfonação *in situ* de glicerol para utilização como catalisador em reações de acetalização.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para os procedimentos experimentais foram utilizados os reagentes glicerol (Vetec, 99,5%), ácido sulfúrico (Vetec, 99%), cloreto de bário (Vetec, 99%), acetona (Vetec, 99,5%), hidróxido de sódio (Vetec, 97%), bicarbonato de sódio (Sigma-Aldrich, 99,7%) e ácido clorídrico (Vetec, 37%).

2.2. Metodologia

O carvão foi preparado seguindo metodologia descrita em literatura[7], que consiste na carbonização hidrotérmica de glicerol. O precursor foi misturado com ácido sulfúrico, na proporção mássica 1:3, em reator de aço inoxidável tipo autoclave.

O material foi carbonizado em estufa por 15 minutos a 180°C, sendo então resfriado até temperatura ambiente e levado à etapa de lavagem do carvão. Os carvões foram lavados em béquer com água destilada em temperatura ambiente sob agitação, e então decantados e filtrados com posterior medição do pH do filtrado. O processo foi repetido até o filtrado apresentar pH $\geq$ 4. A partir deste ponto, realizou-se teste com cloreto de bário no filtrado para detecção de sulfatos, mantendo-se a lavagem com água destilada por mais duas vezes após teste negativo da presença de sulfato. Em seguida, os carvões foram lavados com acetona até que o filtrado obtido não apresentasse mais coloração amarelada. Os carvões foram levados à estufa a 60°C por 12 h, macerados e peneirados para homogeneizar o tamanho das partículas (< 500 μm), sendo então o procedimento de lavagem repetido até pH do filtrado ser igual ao da água destilada (pH 6).

O material sintetizado foi caracterizado por análise elementar, titulação de grupos ácidos e espectroscopia na região do infravermelho.

Para a análise elementar, o carvão foi seco por 12h em estufa a 60°C e então uma amostra de 2 mg foi submetida à análise de carbono, hidrogênio e enxofre em analisador elementar (Thermo Scientific Flash EA1112), as análises foram realizadas em triplicata.

A quantificação de grupos ácidos superficiais foi feita de acordo com o procedimento estabelecido por Boehm[8]. Para a titulação de grupos ácidos totais, manteve-se 300 mg do carvão em contato com 25 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1} sob agitação magnética por 24 h. Para a titulação de grupos ácidos fortes (carboxílicos e sulfônicos), manteve-se

300 mg do carvão em contato com 25 mL de $NaHCO_3$ 0,1 mol L^{-1}. Após agitação, a mistura foi decantada e então uma alíquota de 5 mL da solução alcalina foi titulada com HCl 0,1 mol L^{-1} padronizado, em titulador automático Metrohm, as análises foram feitas em triplicata.

As análises de infravermelho para os carvões foram realizadas em um espectrômetro com adaptador de reflexão total atenuada PerkinElmer Spectrum Two. As amostras foram secas por 12 h em estufa a 60°C e então colocadas sobre a superfície do cristal de medição e pressionadas. Os espectros foram medidos na região 4000-700 cm^{-1}, com acumulação de 16 scans e resolução de 4 cm^{-1}.

3. Resultados e Discussões

Na figura 1 se encontram os resultados obtidos na análise de infravermelho para o carvão obtido.

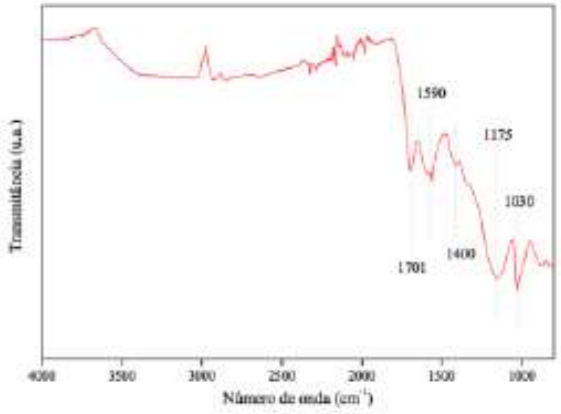


Fig. 1. Espectro de infravermelho do carvão preparado com glicerol.

Com base na figura 1 pode-se dizer que o carvão apresenta bandas características de estiramentos assimétrico e simétrico de SO_2 pertencentes a grupos $–SO_3H$, em 1030 cm^{-1} e 1175 cm^{-1}, respectivamente[9,10,11,12], que confirmam a presença de grupos sulfonados na superfície do material devido ao tratamento com ácido sulfúrico. Também apresenta a banda característica do estiramento de carbonila de grupos carboxílicos em 1701 cm^{-1} [8,10], juntamente com a banda centralizada em 1590 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento de ligação C=C pertencentes a grupos aromáticos[12]. Observa-se também banda de baixa intensidade em 1400 cm^{-1}, características de grupos metilenos[11].

O resultado obtido para a titulação do carvão encontra-se na figura 2. A acidez foi quantificada por meio da titulação de Boehm[8], utilizando uma solução de hidróxido de sódio (o qual titula todos os grupos funcionais ácidos) e solução de bicarbonato de sódio (que titula os grupos ácidos mais fortes, carboxílicos + sulfônicos).

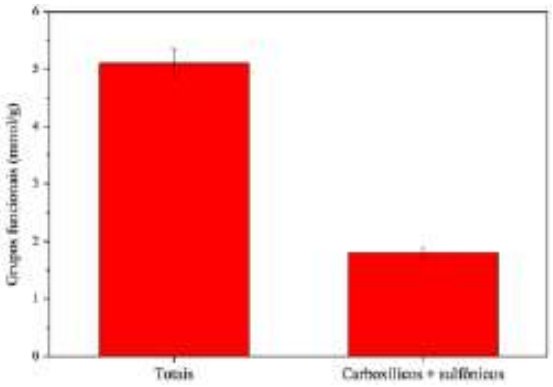


Fig. 2. Concentração de grupos ácidos superficiais totais e de grupos carboxílicos + sulfônicos.

Pode-se observar que a relação entre grupos totais e carboxílicos + sulfônicos é semelhante a literatura[7], enquanto que o carvão preparado apresenta densidade total e de grupos carboxílicos + sulfônicos superior ao encontrado na literatura (total: 4,1 mmol g^{-1} e grupo carboxílicos e sulfônicos: 1,3 mmol g^{-1})[7]. Tais resultados demonstram que a síntese do carvão considerando carbonização parcial e sulfonação *in situ* foi eficiente na formação de grupos superficiais ácidos.

Os resultados obtidos da análise elementar do carvão sintetizado foram de 66,2±0,3% C, 3,8±0,1 H e 3,2±0,1 S, enquanto que Prabhavathi Devi e colaboradores encontraram por análise elementar do carvão preparado na proporção glicerina:ácido 1:4 a 180°C por 20 min, 60,3% C, 2,7% H e 3,2% S[13]. Tais resultados mostram que a metodologia sintética empregada neste trabalho permitiu a formação de

quantidade equivalente a encontrada em literatura, porém com o uso de menor quantidade de ácido.

4. Conclusões

O método de carbonização e sulfonação *in situ* foi eficiente na preparação de carvões, sendo possível preparar um material com propriedades catalíticas em apenas 15 min de carbonização. As caracterizações fornecidas evidenciam a formação de grupos ácidos superficiais (sulfurados e oxigenados), sendo a densidade obtida de aproximadamente 5,1 mmol g^{-1}. Os resultados mostram que é possível sintetizar um carvão a partir do subproduto da produção do biodiesel, com elevado potencial como catalisador em reações de acetalização. Além disso, a forma de preparação utilizada possibilitou a formação de um material com características próximas àquelas encontradas em literatura, porém utilizando condições mais brandas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (UFABC 002-2016), o apoio recebido para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

[1] MME. Boletim mensal dos biocombustíveis. **Ministério de Minas e Energia**, out. 2016.

[2] ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 26 dez. 2016.

[3] BRASIL. Lei n° 13.263, de 23 de março de 2016. **Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos**, 2016.

[4] OLIVEIRA, J. et al. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Ciência Rural**, v. 43, n. 3, p. 509–512, 2013.

[5] QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

[6] SCHULTZ, E. L.; DE SOUZA, D. T.; DAMASO, M. C. T. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 7, 2014.

[7] MANTOVANI, M. et al. Aproveitamento de Resíduo de Biodiesel para Preparação de Carvões Ácidos com Elevada Atividade Catalítica na Reação de Eterificação do Glicerol. **Química Nova,** v. 38, p. 526-532, 2015.

[8] BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

[9] XING, R. et al. Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 105, n. 1, p. 41-48, 2007.

[10] ZHAO, Y. et al. Preparation of a novel sulfonated carbon catalyst for the etherification of isopentene with methanol to produce tert-amyl methyl ether. **Catal. Commun.,** v. 11, p. 824, 2010.

[11] LARKIN, P. Chapter 6 - IR and Raman Spectra-Structure Correlations: Characteristic Group Frequencies. In: (Ed.). **Infrared and Raman Spectroscopy**. Oxford: Elsevier, 2011.

[12] SÁNCHEZ, J. A. et al. Alternative carbon-based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylglycerols. **Applied Catalysis A: General,** v. 405, n. 1, p. 55-60, 2011/10/03/ 2011. ISSN 0926-860X.

[13] PRABHAVATHI DEVI, B. L. A. *et al.* A glycerol-based carbon catalyst for the preparation of biodiesel. **ChemSusChem**, v. 2, n. 7, p. 617–620, 2009.

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MATERIAIS DE CARBONO / ÓXIDO DE FERRO COMO ELETRODO DE SUPERCAPACITORES

J. R. F. Gonçalves[1*], E. Leal da Silva[1], A. Cuña[1,2],G. R. Gonçalves[3], M. A. Schettino Jr.[3], J. C. C. Freitas[3], C. de Fraga Malfatti[1]

[1] LAPEC/PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil; [2] Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA- Facultad de Química - Universidad de la República, Montevideo, Uruguay;[3]Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos, Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

**jorgerafael.uergs@gmail.com*

Resumo

Materiais carbonosos são muito utilizados como eletrodos de supercapacitores devido principalmente à sua elevada área superficial. Entretanto, óxidos de metais de transição têm sido estudados devido a sua pseudocapacitância. Este trabalho aborda a caracterização eletroquímica de eletrodos para supercapacitores, obtidos do endocarpo de babaçu carbonizado (EBC) e nanocompostos de óxidos de ferro/EBC tratados termicamente a 700 e 900 °C, amostras EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900 respectivamente. O EBC apresentou a maior capacitância específica, 133 F g^{-1} a 2 A g^{-1}. Em todas as amostras pode-se demostrar uma importante contribuição pseudocapacitiva. A amostra EBC_OxFe900 apresentou menor queda de capacitância a alta corrente elétrica, determinando-se uma capacitância de 23 F g^{-1} a 30 A g^{-1}). Este melhor comportamento a altas correntes pode-se atribuir a uma melhora da condutividade elétrica do nanocomposto devido ao tratamento térmico (melhora a condutividade do carvão) e a presença de fases de ferro com boa condutividade elétrica.

Palavras-chave: Endocarpo de babaçu carbonizado, Óxido de ferro, Supercapacitores, Pseudocapacitância.

Abstract

In relation to supercapacitor electrodes, carbonaceous materials are widely used due mainly to their high surface area. However, transition metal oxides have been studied because of their pseudocapacitance. This work deals with electrochemical characterization as supercapacitor electrodes of carbonized babassu endocarp (EBC) and nanocomposite iron oxide/EBC at 700 and thermally treated at 700 and 900 ° C, samples EBC_OxFe700 and EBC_OxFe900 respectively. The EBC showed the highest specific capacitance, 133 F g^{-1} to 2 A g^{-1}. In all samples an important pseudocapacitance contribution can be demonstrated. The sample EBC_OxFe900 showed the best capacitance retention at high electric current with a capacitance of 23 F g^{-1} at 30 A g^{-1}). This better behavior at high currents can be attributed to an improvement of the electrical conductivity of the nanocomposite due to the heat treatment at high temperature (improve carbon conductivity) and the presence of iron phases with good electrical conductivity.

Keywords: Endocarp of carbonized babassu, Iron oxide, Supercapacitors, Pseudocapacitance.

1. Introdução

Os supercapacitores, também chamados de capacitores eletroquímicos, representam uma alternativa promissora para o uso como dispositivo de estocagem de energia devido a características como rápida carga e descarga, longo ciclo de vida, segurança

operacional, alta ciclabilidade, e são ambientalmente seguros[1]. Os atuais desafios no desenvolvimento de supercapacitores concentram-se em aumentar a densidade de energia do dispositivo, buscando alcançar valores comparáveis ou superiores aos das baterias [1]. Este aumento da energia acumulada no supercapacitor pode ser alcançado através do desenvolvimento de materiais de eletrodo com elevada capacidade elétrica específica e baixa resistência elétrica.

Existem muitos tipos de materiais para eletrodos de supercapacitores, sendo os mais estudados e empregados a nível comercial, os materiais de carbono, os óxidos de metais de transição, e compostos destes tipos de materiais [2]. No caso dos óxidos de metais de transição, o processo de armazenagem de cargas não é de origem eletrostática e sim mediante reações redox na superfície do material ativo chamadas como reações pseudocapacitivas [3].

Nos últimos anos, óxidos de metais de transição e compostos carbono/óxido, têm sido estudados como material ativo de eletrodos de supercapacitores, porém ainda é necessário o desenvolvimento destes compostos a base de metais de transição baratos, amigáveis ao meio ambiente e com as propriedades adequadas para a aplicação.

A partir do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação de materiais compostos carbono/Ferro como eletrodos de supercapacitores. Um material de carbono preparado a partir do endocarpo do Babaçu carbonizado (EBC) e também nanocompósitos a base de partículas de óxido de ferro suportados no EBC (EBC_OxFe) foram avaliados eletroquimicamente determinando-se diferentes propriedades de interesse para sua aplicação como eletrodos de supercapacitores.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As amostras EBC, EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900 foram obtidas a partir do endocarpo do babaçu, fruto proveniente da região amazônica e da mata atlântica. Como fonte de ferro, utilizou-se o nitrato férrico nonahidratado – $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e como agente precipitante o hidróxido de amônio – NH_4OH.

2.2. Metodologia

Conforme detalhado no trabalho de Viali et al.[4], para a produção do carvão ativado (EBC), a amostra de endocarpo de babaçu foi carbonizada em atmosfera de nitrogênio a uma temperatura máxima de 700ºC durante uma hora, utilizando uma taxa de aquecimento fixa em 5 ºC min^{-1}. As nanopartículas contendo ferro (EBC_OxFe) foram sintetizadas a partir do carvão ativado EBC mais $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, essas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas predefinidas de 700 e 900 ºC, sendo denominadas como EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900. A área superficial específica (S_{BET}) das amostras foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, aplicando e equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As diferentes fases presentes nas amostras foram determinadas mediante difração de raios-X (DRX) utilizando um equipamento da marca Shimadzu modelo XRD 6000 com radiação Cu-Kα (λ=1,5418Å), com o ângulo de difração (2Θ) variando de 10 a 90° em intervalos de 0,02º, voltagem de 40kV e 30mA.

2.3. Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas das amostras EBC, EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900 foram realizadas em solução aquosa de H_2SO_4 2 mol L^{-1}. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em uma célula padrão de três eletrodos conectado a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Todos os potenciais foram

medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl e utilizou-se um fio de platina como contra-eletrodo. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um disco de grafite. A sua área geométrica foi de 0,29 cm^2 e foi revestida com uma suspensão contendo o pó do material a ser analisado em Nafion®. Os eletrodos das amostras analisadas, EBC, EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900, foram preparados com 1,38 mg, 1,36 mg e 1,34 mg de massa das respectivas amostras. A capacidade elétrica específica (C) foi determinada a partir de medidas galvanostáticas de carga e descarga na faixa de potencial de 0 até 0,8 V e em diferentes densidades de correntes (2 – 30 A g^{-1}). A densidade de corrente (j) é o quociente entre a intensidade aplicada e a massa em gramas do eletrodo analisado. C foi determinado de acordo com a equação: $C = I \cdot t_d / E_2 \cdot m_e$ onde I é a corrente aplicada, t_d é o tempo de descarga, E_2 é a faixa de potencial durante a descarga e m_e é a massa do eletrodo. As voltametrias cíclicas foram realizadas em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} na faixa de potencial de -0,2 até 0,8 V.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterizações eletroquímicas

As diferentes fases presentes nas amostras e os valores de S_{BET} são mostradas na Tab. 1. Para as diferentes amostras, a capacidade elétrica da dupla camada (C_{dl}) pode ser estimada de acordo com a Eq. (1),

$$C_{dl} = 0{,}10 \text{ F m}^{-2} \text{ x } S_{BET} \qquad \text{(Eq.1)}$$

Considerando que a S_{BET} é praticamente igual para todas as amostras (ver Tab. 1), é de se esperar uma C_{dl} muito parecida para todas as amostras (~ 40 Fg^{-1}). A diferença entre a capacitância determinada a baixa corrente (C_2) e a C_{dl} pode ser atribuída a uma contribuição pseudocapacitiva, associada a reações redox reversíveis das diferentes fases de Fe presentes nas amostras e/ou dos grupos funcionais oxigenados superficiais do carvão EBC.

Tab. 1. Resultados das principais caracterizações das amostras.

Amostras	Fases*	S_{BET} (m^2 g^{-1})	C_{dl} (Fg^{-1})	C_2 (Fg^{-1})	C_{30} (Fg^{-1})
EBC	C (Turb)	393	39	133	8
EBC_OxFe700	Fe_3O_4	362	36	89	3
EBC_OxFe900	Fe_3O_4; Fe_3C; α-Fe; γ-Fe(C)	430	43	63	23

Nota: *Fases presentes nas amostras determinadas por análise de DRX. C_2 e C_{30} = capacitância elétrica determinada a 2 e 30 A g^{-1} respectivamente.

A capacitância específica (C) em função da densidade de corrente (j) está sendo mostrada na Fig. 1. Observa-se que para a amostra EBC em corrente de 2 A g^{-1} a C é mais elevada, é de aproximadamente 133 F g^{-1}, enquanto, que para as amostras com OxFe e tratamento térmico esse valor é mais baixo. Em densidades de corrente mais altas as amostras EBC e EBC_OxFe700 apresentam uma queda de capacitância maior e mais rápida do que para a amostra EBC_OxFe900. Isto pode se explicar por uma maior resistência elétrica nas amostras EBC e EBC_OxFe700. No caso da amostra EBC_OxFe900 a queda de capacitância é menor, o que estaria relacionado com uma maior condutividade elétrica deste material. Essa maior condutividade elétrica pode estar relacionada com o aumento da condutividade elétrica do material carbonoso despois do tratamento térmico[5] e a uma boa condutividade elétrica das fases partículas de Fe_3C; α-Fe; γ-Fe(C).

Na Fig. 2 observam-se os voltamogramas cíclicos das amostras analisadas. Em todas as amostras pode-se observar um aumento da corrente catódica para potenciais menores a 0 V vs. Ag/AgCl. Esta corrente está relacionada com a decomposição do eletrólito. A forma das curvas, especialmente no caso das amostras EBC e EBC_OxFe700 confirma a alta resistência elétrica destas amostras.

No caso da amostra EBC_OxFe900, a curva tem uma forma mais retangular (na faixa de 0 e 0,8 V) demonstrando a melhor condutividade elétrica desta amostra. O voltamograma da amostra EBC_OxFe900 apresentou um pico anódico entre 0,4 e 0,6 V e um pico catódico entre 0,3 e 0,5 V que seriam relacionados as reações redox o que confirmaria a contribuição pseudocapacitiva nestas amostras.

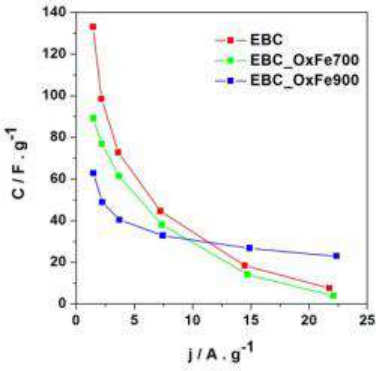


Fig. 1. Capacitância específica vs. densidade de corrente das amostras EBC, EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900.

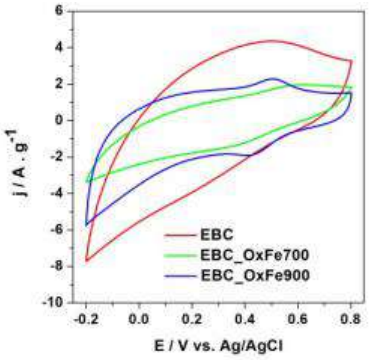


Fig. 2. Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} das amostras EBC, EBC_OxFe700 e EBC_OxFe900.

4. Conclusões

Resultados preliminares indicaram que a amostra EBC teve a maior capacitância elétrica a baixa densidade de corrente, enquanto que a amostra EBC_OxFe900 apresentou o melhor comportamento a altas correntes. Esse comportamento pode ser atribuído à maior condutividade elétrica da amostra EBC_OxFe900 devido ao tratamento térmico em temperatura mais elevada. Em todas as amostras foi evidenciada uma importante contribuição pseudocapacitiva. A amostra EBC e os seus nanocompostos de ferro são materiais promissores para aplicação como eletrodo de supercapacitores, mas é importante otimizar a síntese dos materiais com o intuito de aumentar a sua área superficial específica e a condutividade elétrica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, CAPES, FAPES e FINEP. E. Leal da Silva agradece ao CNPq pela bolsa de PDJ (Bolsista CNPq/Brasil 152027/2016-5 – PDJ).

Referências

[1]BÉGUIN, F.; FRĄCKOWIAK E. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim. 2013.

[2]INAGAKI, M. et al. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon. New York. Elsevier; 2014.

[3]PATRICE, S,; YURY G. Materials for electrochemical capacitors. Mature Materials, pp. 845 – 854, nov. 2008.

[4]VIALI, G. et al. Magnetic anda hyperfine properties of Fe2P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, pp. 173-179, mar. 2016.

[5] CUÑA, A. et al. E. grandis as a biocarbons precursor for supercapacitor electrode application, Waste Biomass Valorization vol. 5, pp 305-313, abr. 2014.

INVESTIGAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE) E DA CONTRIBUIÇÃO DO CARBONO PRESENTE NO RESÍDUO, OBJETIVANDO SEU USO EM CERÂMICA VERMELHA

I. O. R. Areias[1]*; C. M. F. Vieira[2], R. S. T. Manhães[3]
[1 e2] *Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, CCT, LAMAV;* [3]*Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, CCT, LCFIS*
**oraisabela@gmail.com*

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar o lodo de ETE bem como a contribuição do carbono presente no resíduo, visando o seu aproveitamento em cerâmica vermelha. O resíduo teve a sua morfologia investigada. Sua composição mineralógica caracterizada por DRX e composição química, por espectrofotometria e FRX, o comportamento térmico por ATG. O valor de carbono encontrado no resíduo foi 129,6g/kg sendo um valor considerado, já que contribui para um elevado poder calorífico, acarretando menor tempo de queima da cerâmica devido a maior liberação de energia proporcionada. O lodo de ETE é composto essencialmente por SiO_2, CaO, Al_2O_3, e Fe_2O_3. Constituído principalmente de carbonato de cálcio, gipsita, quartzo e heterosita. Este resíduo pode contribuir para a economia de energia durante a etapa de queima da cerâmica, devido promover calor. Os resultados obtidos indicam que o lodo de ETE pode ser usado como constituinte da massa cerâmica para produção de cerâmica vermelha.

Palavras-chave: lodo de ETE, reciclagem, cerâmica vermelha.

Abstract

The objective of this work was to study the STS sludge as well as the contribution of the carbon present in the waste, aiming at its use in red ceramic. The waste had its morphology investigated. Its mineralogical composition characterized by XRD and chemical composition, by spectrophotometry and XRF, the thermal behavior by TG. The value of carbon found in the waste was 129.6 g / kg being a value considered, since it contributes to a high calorific value, resulting in a lower burning time of the ceramic due to the greater energy release provided. The STS sludge is composed essentially of SiO_2, CaO, Al_2O_3, and Fe_2O_3. It consists principally of calcium carbonate, gypsum, quartz and heterosite. This waste can contribute to energy savings during the ceramic firing stage due to the promotion of heat. The results obtained indicate that the STS sludge can be used as a constituent of the ceramic mass for the production of red ceramic.

Key words: STS sludge, recycling, red ceramic.

1. Introdução

Nos últimos anos tem aumentado à produção de resíduos sólidos, que muitas vezes são descartados inadequadamente, como em lixões a céu aberto, aterros sanitários e outros. Uma das alternativas de dispor corretamente é sua utilização como matéria-prima no setor de cerâmica vermelha [1].

A indústria de cerâmica vermelha é propícia em absorver resíduos poluentes

[2-5] uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos industriais e urbanos. Isto é devido principalmente ao fato que as massas argilosas utilizadas são de natureza heterogêneas.

O resíduo de ETE utilizado neste estudo é proveniente do município de Campos dos Goytacazes, estado do Rio de Janeiro, as ETE's presentes neste são responsáveis pelo tratamento de cerca de 70% dos esgotos gerados, produzindo 200 ton/mês de lodo.

O setor cerâmico desta região possui um papel importante na produção de cerâmica, com 120 indústrias, gerando uma produção de cerca de 60 milhões de peças/mês, entre ladrilhos rústicos, lajotas, tijolos, e uma pequena parte de telhas, entre outros, respondendo por aproximadamente cinco mil empregos diretos [6].

O objetivo da pesquisa neste estudo foi averiguar a possibilidade do uso do lodo de ETE na confecção de cerâmica vermelha, tendendo o aproveitamento do resíduo como matéria-prima no setor cerâmico da região norte do estado do Rio de Janeiro.

A utilização do lodo de ETE para este tipo de trabalho acarreta economia de energia e a conservação de recursos naturais, diminuindo o uso de matéria-prima natural, além de proporcionar um destino ambientalmente correto para este resíduo.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

No presente trabalho, a matéria-prima utilizada foi um resíduo denominado lodo de ETE ou resíduo de ETE, proveniente de Campos dos Goytacazes, estado do Rio de Janeiro.

2.2. Metodologia

O resíduo utilizado foi coletado na ETE de Chatuba, Concessionária Águas do Paraíba, localizada em Campos dos Goytacazes. Este tipo de tratamento envolve reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), anóxico, biodrum, decantadores secundário e terciário.

A morfologia das partículas do resíduo de ETE foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Foi utilizado um microscópio SHIMADZU, modelo SUPERSCAN/SSX 500-50.

A análise de DRX foi realizada em um difratômetro Rigaku, modelo ULTIMA IV (UENF/CCT/LCFIS), utilizando radiação monocromática de Cu-Kα, com varredura de 3 a 75°, passo de 0,02° por 3s.

A análise química elementar do lodo de ETE foi obtida por espectrofotometria e FRX. A espectrofotometria foi obtida pelo equipamento da marca Femto, modelo 600, já a FRX pelo equipamento da marca Philips, modelo PW 2400.

O comportamento térmico do resíduo de ETE foi avaliado por análise termogravimétrica (ATG) utilizando um analisador simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, na faixa de temperatura de 0 a 800ºC, com uma taxa de aquecimento de 10ºC/minuto, com atmosfera de N_2.

3. Resultados e Discussões

Na Fig. 1 é apresentado o aspecto morfológico do lodo de ETE. Observa-se a presença de partículas finas aglomeradas, constituindo placas de lamelas com perfil irregular, possivelmente do argilomineral caulinita, como pode ser comprovada sua presença através do DRX (Fig. 2). Nota-se que as partículas menores encontram-se aderidas às partículas maiores ou formando aglomerados. Além disso, é observada também a larga distribuição de tamanho de partículas do resíduo.

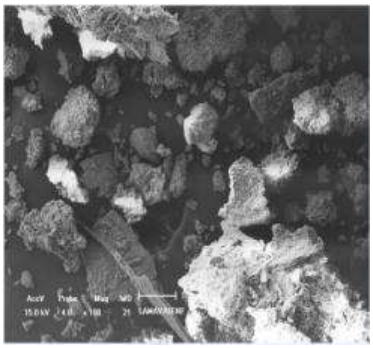


Fig. 1- Aspecto morfológico do resíduo de ETE obtidos por MEV.

A Fig. 2 expõe o DRX do resíduo de ETE. O resíduo é constituído principalmente de carbonato de cálcio, gipsita, quartzo e heterosita. Outros minerais presentes são: caulinita, muscovita e rutilo. As presenças de carbonato de cálcio e gipsita, possivelmente, se dão devido ao tratamento que este resíduo recebeu com hidróxido de cálcio no processo de desinfecção do lodo na ETE.

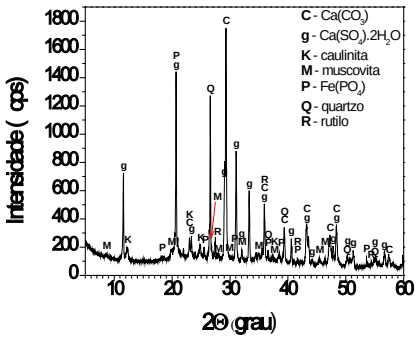


Fig. 2 - DRX do resíduo de ETE.

O resultado encontrado na análise química elementar pela técnica de espectrofotometria mostrou que o resíduo de ETE apresenta elevados valores de matéria orgânica e de carbono, ambos na ordem de 129,6g/kg. Estes valores são adequados para utilização em cerâmica vermelha. Isto pode ser considerado vantajoso para o setor cerâmico.

O lodo de ETE é considerado resíduo combustível [1 e 7] o aproveitamento energético deste deve ser esperado, uma vez que este tipo de resíduo apresenta elevado poder calorífico, onde irá proporcionar maior liberação de energia provocada pela incorporação do resíduo na massa cerâmica, que acarretará economia de combustível responsável pela queima bem como economia de energia na etapa de queima da cerâmica, devido o processo ocorrer em menor tempo. Assim, o uso de resíduo de ETE para confecção de cerâmica vermelha acarreta economia energética proporcionada pelos valores de carbono e de matéria orgânica contidos no resíduo.

A Tab. I mostra os resultados da composição química através de FRX do resíduo de ETE. Nota-se que o lodo de ETE é composto principalmente por SiO_2, CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3. Foi também identificada a presença de P_2O_5, MgO, K_2O e TiO_2. Todos os compostos detectados estão presentes no resíduo de ETE associados aos minerais identificados por DRX (Fig. 2).

O resíduo de ETE também evidenciou elevada perda ao fogo da ordem de 43,57% em peso, isto se deve principalmente à oxidação da matéria orgânica, bem como à perda de água de constituição dos argilominerais, desidratação de hidróxidos [8] e liberações decorrentes das alterações estruturais do carbonato [9], da gipsita e heterosita.

Tab. 1- Composição química (FRX) do resíduo de ETE (% em peso).

Al_2O_3	**SiO_2**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**
8,83	14,26	7,78	0,71	0,76
MnO	**Na_2O**	**CaO**	**P_2O_5**	**TiO_2**
< 0,05	0,19	12,78	2,04	0,63
BaO	**Co_2O_3**	**Cr_2O_3**	**PbO**	**SrO**
< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZnO	**ZrO_2+HfO_2**	**PF**		
0,11	< 0,1	43,57		

PF= Perda ao fogo

De acordo com o resultado da análise termogravimétrica do lodo de ETE foi notado que existem quatro eventos térmicos em 53,9ºC, 126ºC, 288,1ºC e 619,4ºC, acompanhados por uma significativa perda de massa. Há uma perda de massa inicial de 5,0%, ocorrendo

entre as temperaturas de 25 e 120°C, aproximadamente, associada à perda de água de umidade. Entre 120ºC e 150ºC teve uma perda de massa de 2,7%, referente à perda de água fisicamente adsorvida [9]. Em 288,1ºC ocorre maior liberação de energia, consequentemente, a maior perda de massa, 34,2% (entre 140 e 575ºC, aproximadamente), atribuída à decomposição da matéria orgânica [9], desidratação e decomposição da gipsita e da heterosita [10 e 11], bem como pela queima do carbono e materiais voláteis que liberam grande quantidade de calor. Por fim, a 619,4ºC houve um pico, acompanhado da perda de massa de 4,4%, associada à decomposição do carbonato de cálcio presente no lodo [9 e 11], conforme observado na difração de raios X, apresentada na Fig. 2.

4. Conclusões

O resíduo de ETE é composto principalmente por SiO_2, CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3, além da presença de P_2O_5, MgO, K_2O e TiO_2, com predominância de sílica e óxido de cálcio e elevada perda ao fogo (43,57%).

O lodo de ETE é constituído principalmente por carbonato de cálcio, gipsita, quartzo e heterosita, tendo também a presença dos minerais: caulinita, muscovita e rutilo.

Sugere-se que o resíduo de ETE pode proporcionar economia de energia, devido promover elevada quantidade de calor na etapa de queima da cerâmica, notada na análise termogravimétrica.

De acordo com os resultados obtidos, o resíduo originário da ETE de Campos dos Goytacazes-RJ, constitui-se num material com grande potencial para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha.

Agradecimentos Os autores agradecem ao CNPq, proc. n. 302930/2014-0 e FAPERJ, proc. n. E-26/201.192/2014.

Referências

[1] VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of solid wastes in red ceramics - an updated review. **Revista Matéria**, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, v. 14, n. 3, p. 881-905, set. 2009.

[2] DOMÍNGUEZ, E. A.; ULLMANN, R. Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants. **Applied Clay Science**, Bahfa Blanca, Argentina, v. 11, n. 2, p. 237-249, dez. 1996.

[3] BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, São Bernardo do Campo, SP, Brasil, v. 7, n. 6, p. 42-45, nov/dez. 2002.

[4] MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, v. 49**,** p. 262-267, 2003.

[5] USLU, T.; AROL, A. I. Use of boron waste as an additive in red bricks. **Waste Management**, Trabzon, Turkey, v. 24, p. 217-220, jan. 2004.

[6] VIEIRA, C. M. F.; AREIAS, I. O. R.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of sewage sludge into heavy clay ceramic body. **Rewas 2016: Towards Materials Resource Sustainability**, New Jersey, USA, p. 165-170, 2016.

[7] DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – a review. **Tile & Brick Int.**, v. 13, n.3, p. 218-225, 1997.

[8] OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, v. 50, p. 324-330, 2004.

[9] SILVA, C. R. L. da; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. **Cerâmica**, Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil, v. 61, p. 31-40, 2015.

[10] MOORE, D. M.; REYNOLDS, D. C. Jr. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. **Oxford University Press**, New York, Second edition, p. 256-259, 1997.

[11] TODOR, D. N. Thermal analysis of minerals. **Abacus Press**, Inglaterra, 256 p., 1976.

AN APPROACH TO MODELING THE TENSILE STRENGHT OF THERMOSTRUCTURAL COMPOSITES

L.C. Pardini[1,2], André T. S. Kobayashi[2]
[1]Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA),
[2]Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)/Programa PIBIC
Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) Pça Mal. Eduardo Gomes, 50 – V. das Acácias. São José dos Campos, SP,Brazil
*luizpardini@gmail.com

Abstract
Mechanical testing is monetarily costly. So, adequate modeling of mechanical properties aims to reduce costs. This work will present the fundamentals of mechanical strength modeling based on micromechanics. The strength of the fiber governs the strength of the composite. In this way, when a fiber fails within an specimen, the failure can happen in a direct (global) way or it can be a consequence of several events until failure. In general, failures occur through the appearance of small cracks that propagate and merge until rupture. In this work, tensile failure of a composite will be modeled by using the Load Sharing model, the Simultaneous Fiber Failure (SFF) model,and the Local Load Sharing (LLS) model. The model composite to be modeled will be a Carbon Fiber Reinforced Carbon/Silicon Carbide (CFRC/SiC) composite by using specific fiber volume fractions.

Keywords: Micromechanics, rule of mixture, tensile strength, CFRC/SiCcomposites

1. Introduction

The composites based on carbon fiber reinforced silicon carbide (CFRC/SiC) have a good combination between thermal and mechanical properties, low density, high abrasive resistance even in harsh environments. These materials have a broad range of application ranging from automotive disc brakes, rocket nozzles to vectoration vanes. However, these applications are limited to high performance systems because they have a high manufacturing cost. Also, their characterization have to take careful measures, because their inherent brittleness. Among the basic mechanical properties characterization, tensile strength is the most conservative, firstly because the stress is applied under pure axial load without no coupling force, and second because it causes a real break rupture of chemical bonds by stressing the material.

Modeling and property analysis of composites and can be done through macromechanics or micromechanics. Micromechanics, as a first approach, presents a simpler methodology and allows to explore the intrinsic characteristics of the material by examining the interface, matrix and fiber interaction that composes the composite resistance. In this case, modeling properties of composites are done through stochastic methods associated to load sharing and transfer models, known as Load Sharing approach (Cox, 1988; Silva, 2011).

Among Load Sharing approach, Local Load Sharing (LLS), a model used to predict the strength of fragile materials, states that when a fiber fails, the load is transferred to the nearest one. This model requires Monte Carlo simulation and a mathematical model that can expresses its feasibility. In this work a Shear-Lag approach will be used. Another archetype is the Simultaneous Fiber-Failure (SFF). In this case mathematical equations are adjusted for strength predictions for several types of unidirectional composites. The framework of equations comes from the Global Load Sharing (GLS) proposed initially by Curtin. Therefore, the SFF assumes that fibers fail simultaneously

triggered by the failure of the neighboring fiber (Hatta, 2009).
In this work models for stress rupture of composites, such as the LLS and SSF methodologies will be used for an CFRC/SiC composite.

2. Methodology

2.1. Materials

The material analyzed in this work was the Carbon Fiber Reinforce Carbon/Silicon Carbide hybrid matrix composite (CFRC/SiC). The boundary conditions assumed are showned on Table 1.

Table 1. Boundary conditions(R'Mili, 1995; Silva, 2011; Pardini, 2012).

Volume fibers (%)	30	45
σ_{fiber} (MPa)	2500	
Weibull modulus	4	
E_{fiber}(GPa)	230	
$\sigma_{C/SiC}$ (MPa)	85	106
$E_{C/SiC}$(GPa)	136	173
τ_i (MPa)	13	15
Porosity (ρ)	0,05	
L_0 (mm)	30	
D (μm)	0,007	

where σ is the strength, E elasticity modulus, τ_i is the interfacial shear strength, L_0 length of fiber and D is the fiber diameter.

2.2. Methodology

2.2.1.The Shear-Lag Model

The Shear-Lag model describes the failure mode of the LLS model. This methodology is based on the assumption that the tension accumulation along the length of the fiber occurs entirely via shear forces acting at the cylindrical interface. Silva (2011) presents this model in two simplified approaches related to linear and quadratic, according to Figure 1.

The linear approach is governed by the equation(1):

$$\sigma = (1 - V_f).E_f.\varepsilon.e^{-bp} + E_f.\varepsilon.\left(1 - \frac{\rho\alpha}{2}\right).V_f \quad (1)$$

where $0 < \alpha < 1$.

Where ε is deformation, "bp" is form factor and V_f is volume fraction of fibers.

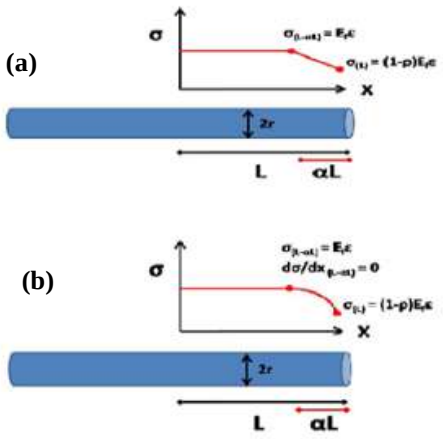


Figure 1. (a) Stress distribution for the linear *shear-lag* model, (b) Stress distribution for the quadratic *shear-lag* model (Silva, 2011).

In the same way, the quadratic approach is developed. This leads to the stress in the longitudinal direction, according to the equation(2) (Silva, 2011):

$$\sigma = (1 - V_f).E_f.\varepsilon.e^{-bp} + E_f.\varepsilon.\left(1 - \frac{\rho\alpha}{3}\right) \quad (2)$$
$$V_f \quad 0 < \alpha < 1$$

2.2.2. Simultaneous fiber failure (SFF)

The SSF model developed by Hatta et al (2009) comes from the GLS model. The approach starts from the equation proposed by Curtin. It considers the fragile nature of the material, since the strength of a composite is overcome by the failure of its weakest link, the probability of failure, leads to the probability of failure from adjusted Weibull (Hatta, 2009).
Therefore, adding the criteria to the SFF model, the maximum stress is given by the equation (3) (Hatta, 2009).

$$\sigma_{máx} = [\sigma_c \frac{m+1}{m-1}(\frac{2}{m+2}.\frac{1}{n^2}.\sqrt{\frac{V_f+n-1}{V_f}})^{1/(m+1)}].V_f \quad (3)$$

Where m is Weibull modulus and the number of fibers that fails simultaneously (n) can be estimated by the ratio of maximum stress from GLS and SFF models, according to the equation 4.

$$n = \sqrt[3]{\frac{\frac{1-v_f}{v_f}}{\left[\frac{\frac{\sigma_{UD}}{v_f}}{\sigma_c.\frac{m+1}{m+2}.\left(\frac{2}{m+2}\right)^{1/m+1}}\right]^{2m+2}}} \quad (4)$$

The equation 4 is used when approximate tangible values are not possible to be obtained from the empirical equation 5.

$$\ln(n) = \alpha.\ln\left(\tau/\sqrt{\sigma_m \sigma_f}\right) + \beta. \quad (5)$$

3. Results and discussions

The model to predict tensile strength was applied for a unidirectional (UD) CFRC/SiC composite. Results are shown on Figure 2. Composites having volume fraction of 30 and 45% were analized.

The theoretical models used to estimate the tensile strength of the composite were in reasonably agreement with the results found in the literature. The LLS approach applied to the linear *shear-lag* and quadratic models, exhibit adequate compatibility and accuracy compared to the experimental results found in the literature.

The SSFmodel also have demonstrated adequate agreement with values found in the literature. Meanwhile, for brittle materials, the number of fibers that fails simultaneously ($\ln(n)=4{,}2.\ln(\tau_i/\sqrt{\sigma_m\sigma_f})+12{,}6$), do not fit adequately, because needs a high interfacial strength (τ_i) and a low matrix strength (σ_m), for the composite. Thus, equation (5) was adopted, as proposed by Hatta (2009) to meet the constraint.

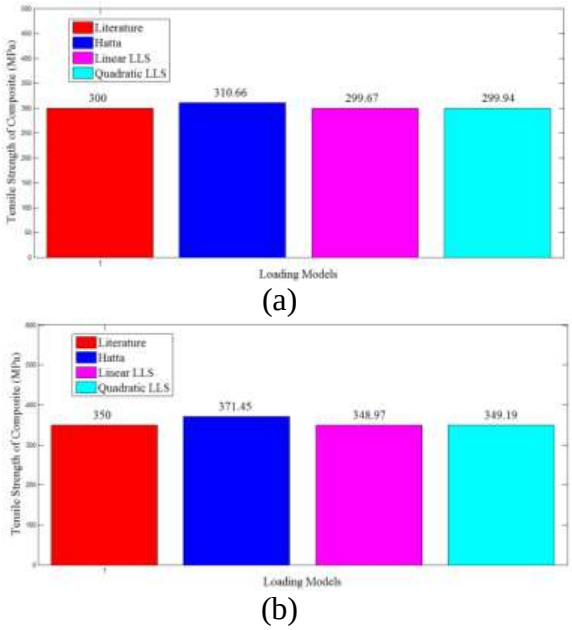


Figure 2. Comparison of tensile strength values from a unidirectional CRFC/SiC composite calculated from theoretical models, for fiber volume fractions of (a) 30% and (b) 45%.

To describe the local load sharing behavior, a bundle of 30 individual carbon fibers filaments and their respective and their strength were considered to estimate the Weibull parameters (Weibull modulus and the strength of the fiber) through Monte Carlo simulation, taken from a known Weibull distribution.

Afterwards, the Weibull distribution was tested from the strength data. Linear fitting the Weibull equation ($P = 1 - e^{-(\frac{\sigma}{\sigma_f})^m}$) has $\ln[-\ln(1-P_f)] = m(\ln \sigma) - m(\ln \sigma_f)$. So, the obtained data were classified and a linear plot of strength can be draw, as showed in Figure 3. The plot shows the behavior of the material, where the Weibull modulus reflects the scatter of results and homogeneity of the material. The value of m reduces as the number of fibers in a bundle increases. On the other hand, m tends to increase when matrix is added, giving rise to a composite material.

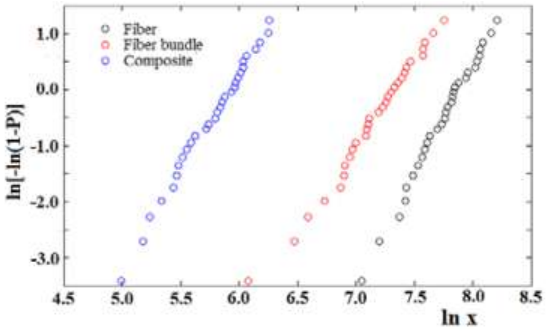


Figure 3. Weibull plots for fiber strength (m=4 ;σ_{fiber}= 2500MPa), bundle strength (m=3 ;σ_{bundle}= 1400MPa) and composite strength (m=3.4 ;σ_{fiber}= 350MPa).

4. Conclusions

Models to predict strength of UD CFRC-SiC composites were analysed. Both SFF and LLS gives reasonably dada for calculated tensile strength results. O LLS gives rise to more precise results, compared to the literature, using the linear s*hear-lag*model, i.e., 300 MPa for the composite having 30% volume of fibers and 349 MPa for the composite having 45% volume of fibers. For the quadratic *shear-lag* method, a value of 300 MPa for the composite having 30% volume of fibers and 350 MPa for the composite having 45% volume of fiber was found.

The SFF model has the simplest approach among the modeled results, giving rise to a strength of 311 MPa for the composite having 30% volume of fibers and 371 MPa for the composite having 45% volume of fibers.

The LLS and SFF models gave more precise estimates for tensile strength in comparison with the literature (300MPa for the composite having 30% fiber volume fraction and 350MPa for the composite having 45% volume fraction of fibers).

Thus, the theoretical model from micromechanics approach allows to analyse the main characteristics of the composites, i.e., interactions between fiber, matrix and interface. Besides, they suggest a simple approach to predict the strength of ceramic composites.

References

1. A. K. KAW. *"Mechanics of Composite Materials"* University of South Florida, Tampa, 2ª Ed., pp 149-220, USA, 2006.

2. B. N.COX; D. B.MARSHALL; M. D. THOULESS.*"Influence of Statistical Fiber Strength Distribution on Matrix Cracking in Fiber Composites"*ActaMetall, Vol. 37, No. 7, pp. 1933-1943, USA, 1989.

3. B. HEIDENREICH. *"Carbon fibre reinforced sic materials based on melt infiltration"* 6th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, New Delhi , India, 6 p, Sep 4-7, 2007.

4. H.HATTA, M.KOTANI, H. KAWADA. *"A Comprehensive Model For Determining Tensile Strentghs Of Various Unidirectional Composites"*Journal Of Composite Materials, Vol. 43, No. 18, 2009.

5. J. G. P. SILVA. *"ModelingOfLoadTransfer In Ceramic Matrix Composites"* Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

6. L. C. PARDINI, A. C. A. JUNIOR. "Prediction of Tensile Properties of Carbon Fiber Reinforced Carbon-SiC Hybrid Matrix Composite by a modified micromechanics approach" 1stBrazilian Conference On Composite Materials - Bccm1, Natal, Rio Grande do Norte, 6 p, Jul 16-19, 2012.

7. M. R'MILI, T. BOUCHAOUR, P. MERLE. *"Estimation of Weibull Parameters from Loose-Bundle Tests"*Grouped'Estudes de Metallurgie Physique des Materiaux, Istitut National des Sciences Appliquées, Villeurbanne Cedex, France, 1995.

8. N. T. BANSAL, J LAMON. *"Ceramic Matrix Composites. Materials, Modeling and Technology"* The American Ceramic Society, New Jersey, 715p, USA, 2015.

9. K. K. CHAWLA. *"Ceramic Matrix Composite"* Department of Materials and Metallurgical Engineering, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, 1ª Ed., 433 p, USA, 1993.

10.

EXTRATO DE TANINO DE ANGICO VERMELHO (*Peltophorum dubium*) COMO PRECURSOR NA PRODUÇÃO DE XEROGÉIS DE CARBONO.

K. G. Torres[1]*; H. F. Gorgulho[1], P. B. Martelli[1], L.G. L Guimarães[1], M. B. Barbosa[2], C. A. Furtado[2].

[1] Universidade Federal de São João del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, São João del Rei 1 , [2]Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear(CDTN) 2.

ketheny.torres@hotmail.com

Resumo

Nesse trabalho será mostrado o uso de extrato de tanino, obtido das folhas do Angico Vermelho (*Peltophorum dubium*), como precursor na produção de Xerogéis de Carbono (CX). Na síntese tradicional dos CXs, o resorcinol é o reagente básico usado na reação de condensação com o formaldeído, na qual se obtém o gel de carbono. A substituição do resorcinol por um produto de fonte renovável permite que esse processo se torne mais limpo e com menor custo. A extração do tanino foi obtida em meio alcoólico com um rendimento médio de 25% em relação à massa de folhas secas usadas no processo. Os parâmetros pH, diluição e proporção de formaldeído foram otimizadas no sentido de se obter os CXs. Os carbonos obtidos apresentaram características morfológicas típicas dos CXs, com esferas da ordem de 50 nm e, em alguns casos, parcialmente condensadas umas às outras.

Palavras-chave: Carbono Xerogel, precursor renovável, Extração de taninos.

Abstract

In this work tannin extract obtained from the red angico leaves, (Anadenanthera Colubrine), was used as material precursor in the Carbon Xerogel (CX) production. The traditional synthesis of CX is based in the condensation reaction of resorcinol with formaldehyde, from which carbon gel is obtained. Replacing resorcinol by a renewable source make the process cleaner and cheaper. The tannins were extracted from red-angico leaves using ethanol-water mixtures with an average yield of 25% in relation to the mass of dry leaves used in the process. The parameters: pH, dilution, and proportion of formaldehyde were optimized in order to obtain the CXs. The carbons obtained presented typical morphological characteristics of CXs, with spheres of the order of 50 nm and, in some cases, partially condensed to each other.

Keywords: Carbon Xerogel, renewable precursor, Tannin extraction.

1. Introdução

Carbonos Xerogéis (CX) são materiais nanoestruturados que exibem uma estrutura periódica de poros resultante do empilhamento uniforme de nanoesferas dentro de uma estrutura tridimensional [1]. CXs tem como rota sintetica a policondensação de substancias aromáticas com aldeido, sendo o resorcinol a principal matéria prima. Recentemente outros precursores têm sido explorados com o objetivo de diminuir o custo do processo e obter sua adequação à filosofia da Química Verde. Os taninos se apresentam como potenciais substitutos destes reagentes fenólicos, pois são basicamente compostos polifenólicos solúveis em água que estão presentes em frutos verdes, sementes, folhas e caule das plantas. Esta área já tem sido explorada por outros autores para obtenção de aerogéis e criogéis [2,3]. Neste trabalho estudamos a extração de tanino de Angico e sua utilização para síntese de carbonos nanoestruturados. A Canafístula é encontrada em vários países da América do Sul como na Argentina, Paraguai, Uruguai e em alguns estados brasileiros. Por apresentar uma grande

diversidade de localidades a mesma é conhecida por diferentes nomes como Angico Amarelo em São Paulo, Angico Vermelho em Minas Gerais, arbor de artigas no Uruguai; cariafístula e ybira puitá na Argentina**.** Essa árvore é empregada em usos medicinais, apícolas e paisagístico [4]. A extração do tanino depende do desenvolvimento de metodologias mais adequadas para obtenção de um produto de melhor qualidade e quantidade significativas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalham foram extratos de tanino produzidos de folhas de Cambuí, álcool etílico Synth, Folin & Ciocalteu's phenol Sigma-Aldrich, Acetona Dinamica Quimica Contemporanea Ltda, formaldehyde solution min 37% Merck, Carbonato de sódio anidro Synth.

2.2. Metodologia

O extrato foi produzido por decocção de folhas de Angico através de solução alcoolica, nas proporções água/etanol de90:10; 70:30; 50:50 e 30:70 (v/v).

2.2.1 Caracterização dos extratos

2.2.1.1. - Determinação do teor de sólidos totais (TST)

Após realizada as extrações, o teor de sólidos totais foi determinado pela evaporação de 25 ml do extrato em estufa a 100 ± 2 ºC por 24 horas. A equação 1 indica como foi calculado o TST.

$$TST = \left(\frac{Pf}{Pi}\right) \times 100 \qquad (1)$$

Onde:
TST é o teor de sólidos totais;
Pi é o peso inicial da amostra;
Pf é o peso depois de seco da amostra.

2.2.1.2 Determinação do Índice de Stiasny (I)

Em uma amostra de 25 mL de extrato foram adicionados 2 ml de formaldeído (37%m/m) e 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi sujeita à refluxo por 20 minutos. Em seguida esta foi colocada em um béquer deixando-se em repouso por um período de 24 horas. Este material foi filtrado e seco em estufa 100 ºC ± 2 e após, pesado em balança analítica obtendo-se o índice de Stiasny. Esta reação pode ser calculada da seguinte forma:

$$I = \left(\frac{M_2}{M_1}\right) \times 100 \qquad (2)$$

Onde:
I é o indice de Stiasny;
M_1 é a massa de sólidos em 25 mL de extrato;
M_2 é a massa do preciptado de tanino – formaldeído seco.

2.2.1.3 – Determinação do rendimento de extração de taninos das folhas(η)

O rendimento foi calculado da seguinte forma:

$$\eta = (m \div f) \times 100 \qquad (3)$$

Onde:
η é o rendimento de extração de taninos condensados nas folhas;
m é massa de precipitado de taninos - formaldeído em 25 mL do extrato;
f é a massa de folha utilizada na extração de 25 mL de extrato.

2.2.2. Síntese de xerogel com extrato(CXT)

Os CXTs foram preparados com 100 ml de extrato e diferentes razões de Ácido Tânico/formaldeído. Os pHs dos extratos foram ajustados para 3, 4, 4.6, 5, 7, 8. Estes foram vedados e colocados em banho maria com agitação na temperatura de 70°C durante 8 dias. Em seguida foram filtrados e lavados com acetona e

posteriormente colocados em estufa a vácuo à 100ºC durante 24 horas, realizou-se a pirólise durante um intervalo de 4 horas e 40 minutos. Finalmente, o material obtido foi macerado.

3. Resultados e Discussões

Os resultados das caracterizações realizadas para os extratos são apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Caracterização dos extratos

Solvente % etanol	TST (%)	I (%)	Fenóis* (% AT)	η (%)
0%	1,47	53,4	10,8	1,4
10%	1,51	85,6	17,8	2,1
30%	1,80	89,0	21,7	2,8
50%	2,73	45,6	17,1	2,2
70%	2,74	72,2	20,2	-

**** Em relação ao ácido tânico (AT)***

O extrato obtido em 30% de etanol resultou em maior reatividade com formaldeído (Índice Stiasny) e Rendimento de extração de taninos em relação as Folhas de 21,72%. Sendo esse extrato usado na produção dos CXTs. A Tabela 2 resume as condições escolhidas para a síntese em que o pH é o parâmetro variante.

Tabela 2: Síntese dos CXs com variação de pH.

Volume extrato(mL)	pH	Volume formaldeído (mL)	(AT/F)
100	3,0	2,0	0,0043
100	4,0	2,0	0,0043
100	5,0	2,0	0,0043
100	7,0	2,0	0,0043

Verificou-se a formação do gel de carbono em toda a faixa de pHs, em uma proporção AT/F significativamente menor que o processo tradicional (R/F=0,5). Isso ocorre porque os taninos são caracterizados por diferentes grupos hidroxilas, cuja reatividade varia com o ambiente químico e a estrutura da cadeia, favorecendo assim a formação das ligações cruzadas, o que implica em um maior rendimento na reação. A Tabela 3 mostra o efeito da variação da proporção de formaldeído.

Tabela 3: Síntese dos CXs com variação de AT/F.

Volume extrato(mL)	pH	Volume formaldeído (mL)	(AT/F)
100	4,6	0,4	0,0166
100	4,6	1,0	0,0066
100	4,6	2,0	0,0033

Os CXs apresentados na **Tabela 3** foram sintetizados utilizando o extrato com 50% de etanol em água, por isso nota-se uma diferença na razão AT/F quando usou 2 mL de formaldeído.

As caracterizações dos CXs foram MEV e BET. Os resultados são apresentados abaixo.

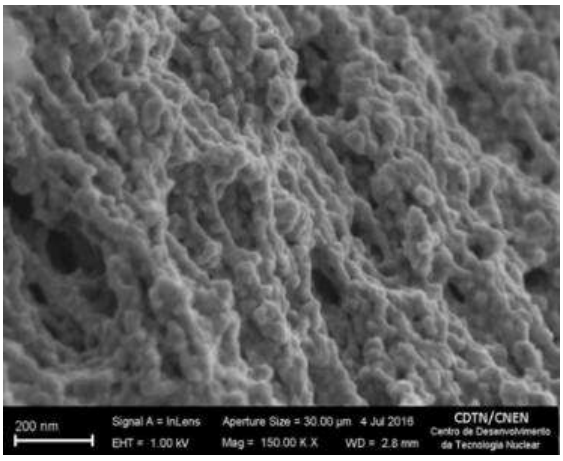


Figura 1. MEV do CXT em pH 4,6 com AT/F 0,0066

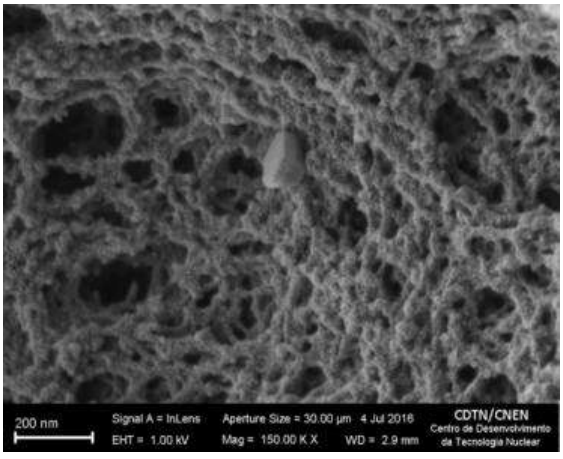


Figura 2. MEV do CXT em pH 4,6 com AT/F 0,0033.

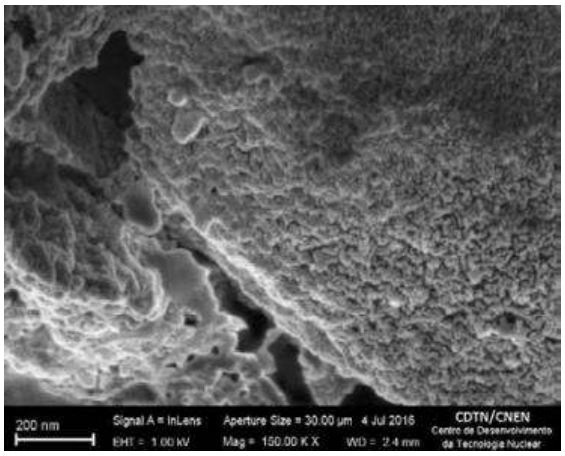


Figura 3. MEV do CXT em pH 8,0 com AT/F 0,0066

A partyir das Figuras 1-3, de MEV, verificou-se que o pH mais baixo favoreceu a formação de esferas típicas do CX. Esta análise é mostrada nos resultados de MEV nas Figuras 1 e 2. Pode-se verificar a formação de pequenas esferas interconectadas, formando uma estrutura altamente porosa. A maior concentração de formaldeído diminui o tamanho das esferas, pois neste meio as ligações cruzadas favorecem a formação de núcleos que geram as esferas. Ou seja, neste caso muitos centros nucleadores são formados e o crescimento destes fica comprometido . Em pH mais alto, como mostrado na Figura-3, pode-se verificar a formação de esferas mal definidas e condensada sumas às outras, o que pode também indicar diminuição das esferas.
A Tabela 4 apresenta os valores de BET para amostras de CXT produzidos com o extrato com 30% de etanol em 5 pHs diferentes.

Tabela 4: Resultados de BET com variação de pH na síntese do material.

pH		Área Superficial (m^2/g)	Volume de Poros (cm^3/g)
CXT-3	3,0	664,48	0,420
CXT-4,6	4,6	487,16	0,205
CXT-5	5,0	388,43	0,200
CXT-7	7,0	-	-

A partir dos resultados da tabela, nota-se que o pH é um fator determinante na síntese do CXT, já que houve uma diferença significativa na porosidade destes materiais. No caso do tanino usado neste trabalho o pH mais baixo favorece a estrutura porosa.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho comprovaram a viabilidade do uso das folhas de angico (*Peltophorum dubium*) para a extração de tanino e produção de CXTs. As características dos CXTs obtidos foram dependentes da concentração dos reagentes e do pH. O processo de extração influi na composição do tanino e consequentemente no produto final, ou seja, nas características morfológicas do CX. O extrato obtido em pH mais baixo se mostrou o mais adequado por possuir maior área superficial e maior volume de poros, além de apresentar maior rendimento nas extrações.

Agradecimentos

CNPq-UFSJ, Instituto de Nanotecnologia do Carbono (INCT), Fundação de Apoio a Pesquisa de MG (FAPEMIG), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Centro de microscopia da UFMG.

Referências

1- Horikawa, T., Hayashi, J. e Muroyama, K. Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel. Carbon 42, 1625-1633, 2004.

2- Marıa Luisa Rojas-Cervantes. Some strategies to lower the production cost of carbon gels. J Mater Sci 50:1017–1040, 2015.

3- A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. Carbon 49, 2773 –2784, 2011.

4- Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento, EMBRAPA. Circular técnica, 64. Canafístula. Colombo, PR, novembro 2002.

ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM XEROGÉIS DE CARBONO

Raíra da Cunha[1*], Patrícia B. Martelli[1], Honória de Fátima Gorgulho[1]
Departamento de Ciências Exatas, Praça Dom Helvécio, 74 - Fábricas, Universidade Federal de São João del Rei CEP 36301-160, São João del Rei/MG, Brasil
**e-mail: rahcunha@hotmail.com*

Resumo

Carbonos Xerogéis são materiais nanoestruturados, caracterizados por uma estrutura de micro, meso e macroporos interconectados através de nano-esferas de carbono cujo tamanho pode ser modificado variando as condições de síntese. A principal aplicação dos CXs é na catalise, onde estes materiais funcionam como suporte para os metais catalisadores. Os CXs possuem alta capacidade adsorvente o que favorece o contato do substrato com o catalisador. Esse trabalho investigou o poder adsorvente dos CXs para retenção e fotodegradação do acetominofeno. Foi desenvolvida uma rota de síntese direta para obtenção do CX na forma padrão (CXP), modificado com melamina e como compósito com nanopartículas de TiO_2. Com exceção do CXP, todas as amostras produzidas apresentaram significativa adsorção do paracetamol e provável atividade fotocatalítica deste fármaco.

Palavras-chaves: Xerogel de carbono, Fotocatálise, Adsorção, Paracetamol.

Abstract

Carbon xerogels (CXs) are highly porous materials with a network structure consisting of interconnected nanosphere particles whose sizes are controlled by the synthesis conditions. The main application of CXs have been in the catalysis, as versatile supports for metal nanoparticles. They are characterized by high adsorption capacity, which improve the catalyst activity. This work investigated the adsorbent power of CXs in the retention and photocatalytic degradation of paracetamol. It was develop an easy route to obtain CXs in the pure form (CXP), modified with melamine and as a composite with TiO_2 nanoparticles. Except for CXP, all samples showed significant paracetamol adsorption capacity and likely photocatalytic activity.

Keywords: carbon xerogel, carbon matrix metal composites, photocatalyst.

1. Introdução

A pesquisa envolvendo a produção e caracterização de materiais de carbono nano-estruturados tem crescido significativamente nos últimos anos devido ao seu grande potencial tecnológico[1]. A estrutura ordenada de poros (mesoporos combinados com micro/macroporos) favorece a aplicação destes materiais para produção de capacitores, catalisadores e adsorventes[2]. Constatou-se através de vários estudos que a introdução de diferentes precursores ou dopantes (óxidos ou metais) pode levar a modificações na superfície e morfologia final desses materiais[3]. No caso da superfície pode-se obter, por exemplo, a introdução de maior basicidade ao se usar precursores nitrogenados. A introdução de precursores contendo grupos apolares pode também introduzir maior caráter hidrofóbico à superfície[4]. No caso do uso de metais ou óxidos a morfologia e estrutura de poros pode ser modificada[5].

O acetominofeno, conhecido comercialmente como paracetamol, é um analgésico e antipirético comum. É classificado como um dos três principais medicamentos mais utilizados. Mesmo após o tratamento de águas residuais, o acetaminofeno tem sido encontrado em

águas superficiais e subterrâneas. Visando a purificação das águas residuais destes fármacos, tem sido investigado vários métodos, em especial aqueles que envolvem tanto a adsorção quanto degradação do acetaminofeno[6].

Dentro do exposto, este trabalho visou a produção de nanocompósitos a base de carbonos xerogel (CX) e TiO_2, visando assim obter fotocatalisadores para degradação de acetaminofeno. O método sol-gel será usado para a introdução de nanopartículas do óxido semicondutor na estrutura de poros do CX, o qual no final será avaliado em relação à capacidade de sorção e degradação do referido fármaco.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Resorcinol (sigma-aldrich - 99,0%), formaldeído (Merck 37,0%), melamina (Aldrich – 99%), carbonato de sódio (Synth – 99,5 %), NH_4OH (Synth - 27,0 %), acetaminofeno (sigma-aldrich – 98,0 - 102,0 %).

2.3. Metodologia

2.3.1 Síntese dos xerogeis de carbono

O procedimento básico para obtenção dos CXs envolveu a policondensação de benzeno hidroxilado (resorcinol (R)) com aldeído (formaldeído 37% (F)). A razão R/F= 0,5 foi usada em todas as sínteses. A melamina (M) foi usada para substituir parte do R na proporção de R/M=2.O gel de carbono obtido através da policondensação é deixado em equilíbrio à 80°C por 3 dias, após esse período o material é seco em estufa em seguida pirolisado para obter carbono xerogel. O sal de titânio K_2TiF_6,TiO_2 foi usado para preparar os compósitos de CX- TiO_2. Para isso adicionou-se 10 mL de solução do sal (0,01; 0,1 mol/L). O CX preparado apenas com R eF foi denominado CXP e com adição de Melamina CXM. Os compósitos com titânio incluem no nome TiO_2 e a concentração do sal usada. A Tabela 1 resume as amostras obtidas;

2.3.2 Fotocatálise

Para o estudo de fotocatalise e adsorção foi usado 50 mgL^{-1} de solução de acetaminofeno, com 50 g de amostra. Foi utilizado um reator fotocatalítico com uma fonte de luz, para a radiação foram utilizadas duas lâmpadas germicidas (Ultraviolte lamp -SCT -Lâmpada Osram Germicida T8 Base -G13), com 15 W de potência cada uma, totalizando 30 W de irradiação. Antes da irradiação, a solução foi agitada magneticamente no escuro durante 30 min. Em intervalos regulares de tempo da reação, tomou-se 3 mL da solução aquosa utilizando um filtro Milipore (33 mm de diâmetro), tamanho de poro de 0,46 UM e analisou-se por espectroscopia de absorção molecular na faixa de 400 a 200 nm (UV-Vis-NIR (Cary 5000 – Agilent)

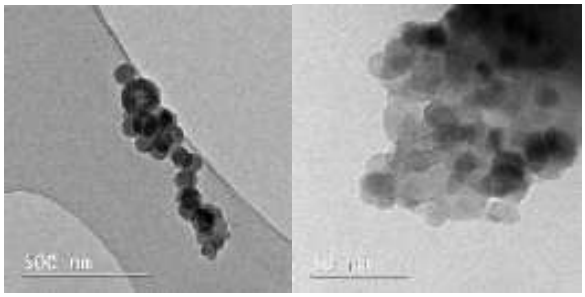
3. Resultados e Discussões

As propriedades texturais das amostras obtidas foram analisadas através de isotermas de adsorção de nitrogênio. Os resultados estão resumidos na Tabela-1.

Tabela 1: determinação de área superficial por BET.

CXs	**Volume de poros (cm^3/g)**	**Área Superficial (m^2/g)**
CXP-TiO_2 (0,01 mol/L)	0,73	770,81
CXP-TiO_2 (0,1 mol/L)	0,87	756,66
CXM-TiO_2 (0,05 mol/L)	0,61	571,37
CXM-TiO_2 (0,1mol/L)	0,49	590,96
CXP	0,19	347,26
CXM	0,76	629,29

Verifica-se a adição de sal de titânio aumenta a área superficial dos CXP. Todas as amostras apresentaram morfologias típicas de CX. Entretanto o uso da melamina produziu esferas maiores, como verificado para os compósitos CXM-TiO_2 mostrado na Figura-1. Para esta amostra as esferas são da ordem de 50 a 100 nm, enquanto para a amostra CXP-TiO_2 são menores que 50nm. A presença de Ti foi confirmada através da medida de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X.



(a) **(b)**

Figura 1. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão: a) CXM-TiO_2 (0,01mol/L) ; b) CXP-TiO_2 (0,01 mol/L)

Inicialmente o teste da atividade fotocatalítica foi realizado para degradação de acetominofeno, utilizando xerogel padrão, CXP. O resultado é mostrado na **Figura 2** onde é apresentado as varreduras de 400 a 200 nm, a qual a absorção de paracetamol ocorre em 243 nm. Podemos verificar que não ocorreu nenhuma atividade adsortiva e nem catalítica.

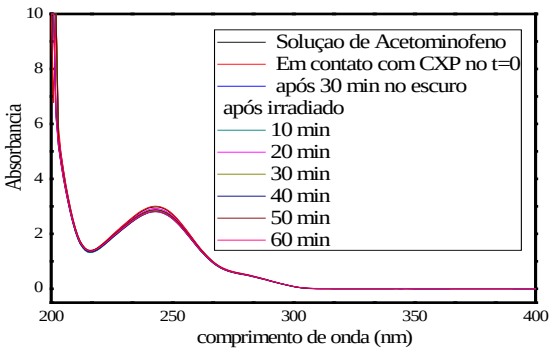


Figura 2. Espectro de absorção do acetominofeno em função do tempo.

Os resultados relacionados ao monitoramento da concentração do fármaco em função da exposição à luz foram tratados e estão resumidos na Figura-3. Neste verifica-se a concentração relativa (C/C_0) *vs* o tempo em minutos, onde C é a concentração em determinado tempo e C_0 o valor da concentração inicial. Este resultado indicou que todos os materiais apresentaram adsorção do fármaco no escuro. Entretanto após irradiação a concentração do fármaco decresce significativamente para todos os carbonos usados. Para confirmar se a degradação ocorreu junto com a adsorção serão necessários outros estudados, onde os fenômenos possam ser identificados.

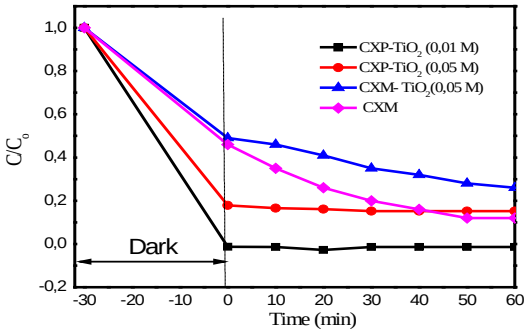


Figura-3 Variação da concentração do acetaminofeno com o tempo de exposição, no escuro e irradiado.

4. Conclusões

Foram produzidos CXs modificados com melamina e TiO_2. A área superficial e volume de poros foram afetados pela presença do metal. Com exceção do CXP, todas as amostras apresentaram significativa capacidade de adsorção do paracetamol e provável atividade fotocatalítica.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP, INCT em Nanomateriais de Carbono, Centro de Microscopia da UFMG.

Referências

[1] Ordenana-Martinez, A. S.; Rincon, M. E. JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY 20:5 (2016) , pág. 1391-1396.

[2] Leventis, N.; Chandrasekaran, N., et al, JOURNAL MATERIAL CHEMISTRY 20 (2010) pág. 7456–7471.

[3] Zanto, E. J.; Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. INDESTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 41 (2012), pág. 3131 – 3162.

[4]Gorgulho H.F., et al, CARBON 47 (2009), pag. 2032 – 2039.

[5] Lin, C., Yang J., et al, CHEMOSPHERE 152 (2016), pág. 490-495.

[6] FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterôgenea com TiO2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. 2005. 187 f. Dissertação (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos 2005.

CAPACITIVE DEIONIZATION DESALINATION USING ELECTRODES OF ACTIVED CARBON FROM SUGAR CANE BAGASSE FLY ASH

Luís .A.M. Ruotolo[1]*; Rafael L. Zornitta[1], Julio J. Lado[2]
[1] *Department of Chemical Engineering, Federal University of Sao Carlos;* [2] *Madrid Institute for Advanced Studies, IMDEA-Energy*
**pluis@ufscar.br*

Abstract

Sugar Cane Bagasse Fly Ash (SCBFA) is an abundant low-cost high content carbon bio-waste material. In this work, chemical activation with KOH have been explored as a mean of improving physical and electrochemical properties of SCBFA as an electrode material for capacitive deionization (CDI). KOH activation had a significant positive impact on enlarging the specific surface area and increasing the number of polar surface oxygen groups (SOG). These modifications led to a large increase in specific capacitance (from 12 to 72-86 F g^{-1}) and salt adsorption capacity (52-77 %). Moreover, SOG increment reduced the SCBFA hydrophobicity improving ion transport and leading to faster electrosorption kinetics. These findings support the potential of chemically activated SCBFA as a CDI electrode material for brackish water desalination.

Keywords: Sugar cane bagasse fly ash, capacitive deionization, pyrolysis, KOH activation, biowaste valorization

1. Introduction

This work addresses the water desalination using capacitive deionization (CDI) technology, which is an electrochemical process that operates by adsorbing ions in the double layer formed at the electrode-solution interface by applying a potential difference between the electrodes. It is therefore a low pressure process of deionization that has possibility of directly competing with reverse osmosis or distillation as a means of delivering waters free of ions at reduced cost and operating conditions[1]. During the electrosorption cycle, cations and anions in solution are sequestered in the double layer of the negatively and positively charged electrodes. During regeneration, part of the electricity can be recovered since the electrode acts as a capacitor. A schematic of how this process works is shown in Fig. 1.

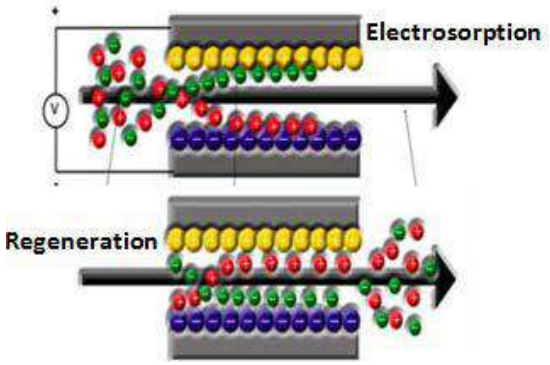


Fig. 1. Schematic representation of the CDI process.

The key element of CDI technology is represented by the porous carbon electrodes[2]. In accordance with this, intensive research has been conducted in order to find the best electrode candidates in terms of specific surface area (SSA), porosity, electrical conductivity, surface chemistry and optimized chemical surface charge of the electrode[3]. The combination of these properties are expected to provide higher values of salt adsorption capacity (SAC) and average salt adsorption rate (ASAR).

In Brazil, the largest sugarcane producer in the world, sugarcane bagasse fly ash (SCBFA) produced in the boilers of sugar and ethanol industries has a great potential as an AC precursor. The potential

of SCBFA as electrode material for CDI was successfully shown in a previous work[4]. Following these studies, the impact of the physicochemical treatments in the structural and chemical properties of the AC from SCBFA has been analyzed in this work. In this fashion, the effects of chemical activation using KOH on the physical properties (surface resistivity, wettability) and SAC of the synthesized electrodes have been investigated. The different structural properties (BET SSA, pore size distribution, chemical surface groups) of the synthesized AC's were correlated with their CDI performance (electrosorption capacity).

2. Experimental

The porous carbon was prepared in the laboratory employing the SCBFA material collected at the exit of the washing tower of the São Martinho sugar-ethanol plant, in São Paulo State, Brazil.

The activation was performed mixing SCBFA with KOH flakes (different weight ratios, 1:2, 1:3, 1:4), which were manually crushed before the pyrolysis process conducted in a tube furnace by heating the sample at 15°C min^{-1} under continuous nitrogen flow (500 mL min^{-1}). Once the selected temperature (600, 700 or 800 °C) was attained, temperature was hold for 1h before cooling to room temperature. Finally, the activated sample was washed with 100 mL of HCl 0.5 M and rinsed with MilliQ water until a neutral pH was obtained. Final samples were dried overnight in an oven at 100 °C. Samples were referred to as *TX-KZ* where *X* denotes the activation temperature (600, 700 and 800 °C), *K* represents the activation agent (KOH) and *Z* the weight ratio of SCBFA: Activation agent.

The electrode was prepared spreading uniformly a mixture of 90% activated carbon and 10% PVDF dissolved in cyclopentanone on a stainless steel mold (12.5 cm x 5 cm) containing a graphite current collector. The mold was then placed into an oven at 80°C for 4 h to remove all the solvent and form the carbon film. Electrodes were cut into 10 cm x 5 cm (0.38 ± 0.02 g, active material) and used for the electrosorption experiments.

The electrodes were characterized regarding their contact angles following the sessile drop method. This method was used to determine the hydrophobicity of the different ACs and the impact of the different treatments on the wettability of the electrodes. Moreover, surface resistivity measurements were also conducted using a power source for providing different voltages whereas a multimeter was used to measure currents. Surface resistivity values were expressed using $\Omega\ cm^{-2}$ units.

The effect of the structural modifications caused by chemical treatments of the activated carbons was also evaluated from a CDI performance perspective**.** Thus, electrosorption experiments were performed using a cell composed by two carbon electrodes (10 cm x 5.0 cm) that has been already reported in detail elsewhere[4]. Experiments were conducted using a CDI system operated in a batch recirculation mode previously described[4]. Briefly, 40 mL of NaCl 600 mg L^{-1} solution was pumped at a constant flow rate (26 mL min^{-1}) through the CDI cell by a peristaltic pump. The electrosorption step was initiated by applying a potential difference (1.2V) between the carbon electrodes during 40 min using a potentiostat (Autolab PGSTAT30). Regeneration was conducted by switching the voltage to -0.3 V (60 min) to speed up ion desorption. Each experiment was conducted for 10 cycles (electrosorption/desorption) to achieve a steady-state condition and the performance stability of the CDI cell. Ion electrosorption/desorption was evaluated using a conductivity meter (HACH Sension 7) located in the outlet of the CDI cell. The electrosorption of ions was analyzed in terms of salt adsorption capacity (*SAC*) using Eq. (1), in which C_0

is the initial concentration (mol L^{-1}), C_t the concentration at time t (mol L^{-1}), V the electrolyte volume, m_E is the mass of the two electrodes electroactive material.

$$SAC = \frac{(C_0 - C_t).V}{m_E} \quad (1)$$

3. Results and discussion

Resistivity measurements shown in Fig. 2A show that the KOH activation has an effect of increasing electrode surface resistivity with respect to those samples only thermally activated (T600 and T800). The reduction of the surface conductivity has been previously associated, among other factors, with an increase of the heteroatoms in the carbon structure. The increment of surface resistivity was more significant at 600 and 700 °C than at the highest activation temperature employed in this study (800 °C). This fact seems to be related with generating more graphitic like structures at higher activation temperatures, as it has been previously observed.

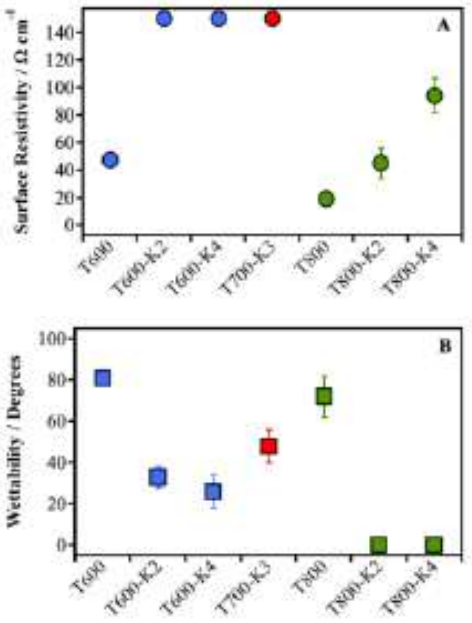


Fig 2. Surface resistivity (A) and wettability (B) of the activated SCBFA.

In addition to electrical conductivity measurements, the results of the wettability tests shown in Fig. 2B indicate an important reduction of the hydrophobicity of those SCBFA electrodes activated with KOH. This finding supports the idea that the generation of surface oxygen groups (SOG) due to the activation with KOH increases surface resistivity, while, on the other hand, the hydrophobicity is reduced as a result of introducing certain polar groups. It is also remarkable, that the electrodes activated with KOH at 800 °C displayed the highest hydrophilicity regardless the KOH mass ratio employed. The reduction of the hydrophobicity has a strong influence on the kinetics of electrosorption due to an improvement in ion transport through the carbon structure.

The results of the initial electrosorption test performed with the KOH AC electrodes are displayed in Fig. 3. The activation with KOH at 600 °C resulted in lower SAC values than those electrodes just thermally activated. In addition, carbons activated at 800 °C with KOH reached the highest SAC values, 4.6 ± 0.1 mg g^{-1} (T800-K2) and 5.4 ± 0.1 mg g^{-1} (T800-K4). Therefore, SAC values supported the hypothesis based on (i) the occurrence of surface oxygen groups [5] (due the activation with KOH) that led to better ion diffusion through the carbon structure and therefore higher SAC results and (ii) the reduction of surface resistivity at higher activation temperatures that would improve mass-charge transference. However, other structural properties also have a strong influence on the salt electrosorption performance such as the SSA and the porosity [5].

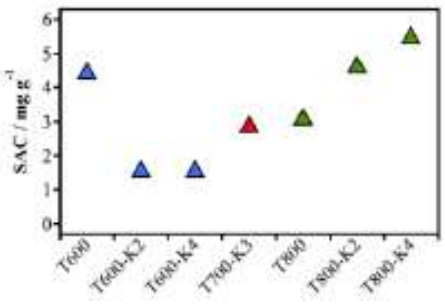


Fig. 3. Analysis of SAC values of the carbon electrodes activated with KOH.

4. Conclusions

KOH activation of SCBFA was performed leading to a significant reduction of the carbon hydrophobicity. This effect was a consequence of the drastic increase in polar SOG such as alcohol/ether groups as the XPS analysis revealed. Along with the relevant occurrence of SOG in the carbon structure, the enlargement of the S_{BET} based on the microporous structure development, led to a significant improvement of the AC specific capacitance and SAC values. Moreover, the rise of SOG due to KOH activation treatment was proven to be critical with respect to improving salt adsorption kinetics.

Acknoledgements

The authors are grateful to São Paulo Research Foundation (FAPESP – Grant 2015/16107-4,) Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES - Grant 88881.030322/2013-01), and National Council of Technological and Scientific Development (CNPq) for the financial support. Moreover, R. L. Zornitta acknowledges FAPESP (Grant 2015/26593-3) and CNPq by the PhD fellowship and J. J. Lado acknowledges CAPES for the Science without Borders fellowship and Comunidad de Madrid for the postdoctoral fellowship as part of the Young Talent Attraction Program (2016-T2/AMB-1310).

References

[1] ANDERSON, M.A.; CUDERO, A.L.; PALMA, J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3845-3856, 2010.

[2] SUSS, M.E.; PORADA, S.; SUN, X.; BIESHEUVEL, P.M.; YOON, J.; PRESSER V. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 2296-2319, 2015.

[3] OREN, Y. Capacitive delonization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). **Desalination** v. 228, p.10-29, 2008.

[4] LADO, J.J.; ZORNITTA, R.L.; CALVI, F.A.; TEJEDOR-TEJEDOR, M.I.; ANDERSON, M.A., RUOTOLO, L.A.M. Study of Sugar Cane Bagasse Fly Ash as Electrode Material for Capacitive Deionization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 389-398, 2016.

[5] LADO, J.J.; ZORNITTA, R.L.; CALVI, F.; MARTINS, M.; ANDERSON, M.A.; NOGUEIRA, F.G.E.; RUOTOLO L.A.M. Enhanced capacitive deionization desalination provided by chemical activation of sugar cane bagasse fly ash electrodes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2017 (in press).

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL POR MATERIAIS CARBONÁCEOS

K.S. Silva[1]*; D.C.S. Sales[2], E.H.L. Falcão[1]; M.N. Carvalho[3]
[1] *Departamento de Química – UFPE*
[2] *Escola Politécnica de Pernambuco – UPE*
[3] *Departamento de Engenharia Química – UFPE*
**karo.lyne.silva@outlook.com*

Resumo

A adsorção vem sendo aplicada ao tratamento de efluentes têxteis de forma eficiente, devido principalmente às vantagens econômicas e ambientais, quando adsorventes com morfologia mais adequada são usados no processo. Assim, no presente trabalho foram produzidos adsorventes do tipo carvão ativado (CA, por ativação química com H_3PO_4) e óxido de grafite (GO, por método de Hummers) para remoção do corante têxtil indosol azul SFGL, posteriormente caracterizados via DRX, BET e FTIR. Os resultados indicaram áreas superficiais de 1188,35 m²/g (CA) e 166,06 m²/g (GO), o CA se apresentou mais amorfo que o GO e o FTIR confirmou a presença de grupos oxigenados nos materiais. Na sequência, foram conduzidos ensaios de adsorção em batelada e quantificada a remoção do corante pelos adsorventes. Em baixa concentração (até 5,0 mg/L), ambos proporcionaram máxima remoção, já em concentrações acima de 40,0 mg/L, observou-se 70% e 28% para o GO e CA, respectivamente.

Palavras-chave: carvão ativado, óxido de grafeno, corante.

Abstract

Adsorption has been used in the treatment of textile effluents efficiently, mainly due to the economic and environmental advantages, when adsorbents with more adequate morphology are used in the process. Thus adsorbents of activated charcoal type (CA, by chemical activation with H_3PO_4) and graphite oxide (GO, by Hummers method) were produced and characterized for the removal of SFGL indosol blue dye. The adsorbents were characterized by DRX, BET and FTIR. The results indicated surface areas of 1188.35 m²/g (CA) and 166.06 m² / g (GO), the CA is more amorphous than the GO and the FTIR confirms the presence of oxygen groups in the materials. Subsequently, batch adsorption tests were conducted and the dye removal by the adsorbents was quantified. At low concentrations (up to 5.0 mg/L), both provided maximum removal, at concentrations above 40 mg/L, 70% and 28% were observed for GO and CA, respectively.

Keywords: Activated carbon, graphene oxide, dye.

1. Introdução

A remoção de corantes de águas residuais é extremamente importante, por serem prejudiciais à flora e fauna[1]. A adsorção tem sido utilizada nesse processo, devido ao seu procedimento de operação simples e favorável relação eficiência[2]. A investigação detalhada dos parâmetros de adsorção é fundamental para o desenvolvimento de materiais adsorventes mais eficientes[3]. Diferentes adsorventes são utilizados a fim de remover corantes e pigmentos de efluentes líquidos contaminados, no entanto, alguns desses materiais têm apresentado baixa capacidade de adsorção ou baixa eficiência[4]. O adsorvente mais indicado para o processo deve ter alta capacidade de remoção, e que de forma rápida e eficiente, reduza o nível dos contaminantes para um

valor seguro. Nesse contexto, o presente estudo investigou a remoção do corante indosol azul SFGL usando carvão ativado e óxido de grafeno como adsorventes em soluções aquosas.

2. Materiais e métodos

Caracterização dos Adsorventes

Os materiais foram caracterizados no Centro de Tecnologia do Nordeste.

Processo Adsortivo

Em erlenmeyres de 150 mL, foram preparados 100,0 mL de soluções aquosas do corante nas concentrações variando de 1,0 a 50,0 mg/L. Foram adicionados 0,05 g dos adsorventes GO e CA, separadamente, e os meios foram acidificados com HCl 0,1 M até pH 3,5. Após o tempo de contato de 4 h sob agitação (25 °C; 400 rpm), as misturas foram filtradas usando filtro hidrofílico (PTFE, poro 0,22 μm). As concentrações, antes e após os experimentos, foram quantificadas por espectrofotométrica UV/VIS (Spectroquant® Pharo 300, Merck; λ:593 nm). Os experimentos foram realizados em duplicata.

Quantificação da Remoção do Corante

A remoção do corante em solução (X) pelos adsorventes foi quantificada segundo a Equação 1:

$$X(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \qquad (1)$$

na qual C_0 (mg/L) é a concentração inicial do corante e C (mg/L) é a concentração residual do corante em solução.

3. Resultados e Discussões

Caracterização dos materiais

Na Tabela 1 se encontram apresentados os resultados obtidos da análise textural via BET dos materiais adsorventes usados na remoção do corante indosol azul SFGL.

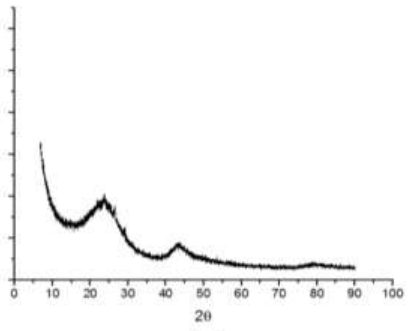
Tabela 1. Análise de BET.

Adsorvente	A_s (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	d_{poro} (nm)
CA	1188,35	0,4189	3,2
GO	166,06	–	–

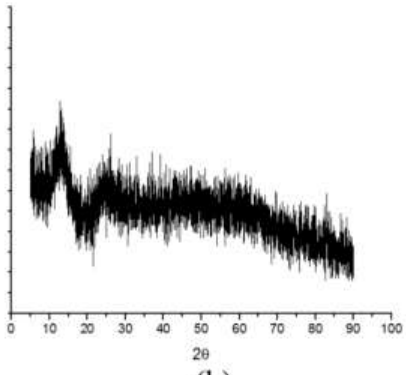
Os resultados indicaram maior área superficial para o CA, em relação ao valor observado para o GO. Esse comportamento está relacionado com o fato do CA possuir poros, enquanto que o GO se apresentar com uma estrutura distribuída em folhas.

Análise de DRX

Os resultados das análises de DRX para os adsorventes podem ser observados na Figura 1.



(a)



(b)

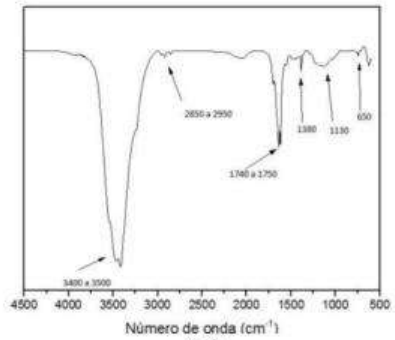
Figura 1. Difratogramas dos materiais adsorventes: a) CA e (b) GO.

De acordo com a Figura 1(a), foi observada a presença de picos em 2θ = 24

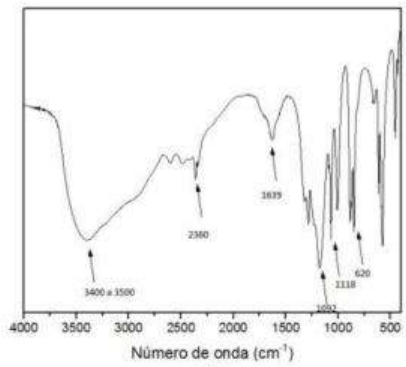
e 43º, característicos de um material com estrutura amorfa e planos grafíticos desordenados, que confirma a formação do carvão ativado [5]. Por outro lado, na Figura 1(b) foi observado o plano (002) no ângulo de 12,7º; uma característica do processo de intercalação de grupos funcionais nas folhas de carbono, indicando que ocorreu o processo de exfoliação do grafite[6].

Análise de FTIR

Os espectros no infravermelho dos adsorventes se encontram apresentados na Figura 2.



(a)



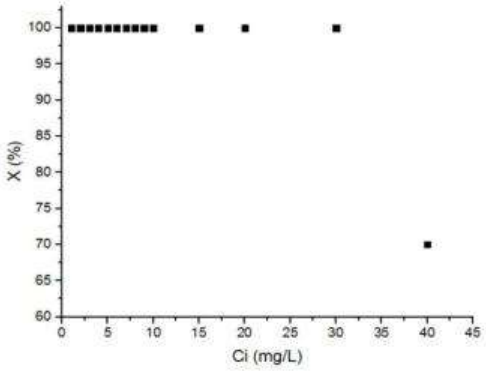
(b)

Figura 3. Espectros no infravermelho dos materiais adsorventes: (a) CA e (b) GO.

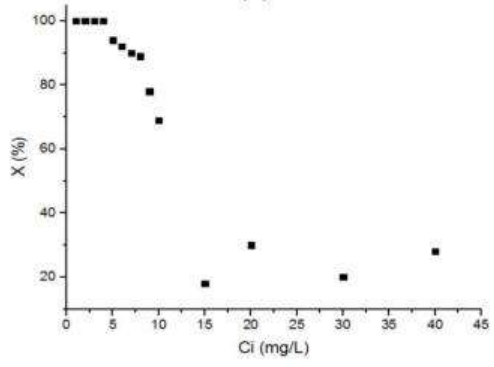
A banda observada em 1639 cm^{-1} está relacionada a moléculas de água adsorvidas durante o processo de oxidação. Essa adsorção resulta em aumento considerável dos modos correspondentes para fragmentos de oxigênio e aparência de picos adicionais, no caso do óxido de grafeno[7]. As bandas de absorção observadas na região de 3400 a 3500 cm^{-1} estão relacionadas a interações intermoleculares com grupos hidroxila, portanto, sugerindo que nos materiais possam haver interações entre grupos fenólicos O-H presentes na superfície[8]. As regiões observadas próximas a 1530 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} está associada à vibração de estiramento C=O de grupos carbóxilos, enquanto que em 2360 cm^{-1}, ocorre o alongamento assimétrico de vibração de C=O (CO_2 na atmosfera). As Bandas na região 1380 cm^{-1} e 1118 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação O-H e de estiramento C=O presente em compostos fenólicos[9], estas bandas de absorção estão presentes no CA e no GO. As bandas em 620 cm^{-1} e 650 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação O-H fora do plano[10].

Quantificação da Remoção do Corante

Na Figura 3 se encontram apresentados os perfis de remoção do corante para o CA (Figura 3a) e GO (Figura 3b).



(a)



(b)

Figura 3. Remoção do corante indosol azul SFGL pelo: (a) GO e (b) CA.

Os resultados indicaram altas remoções em baixas concentrações iniciais, para ambos os adsorventes. Enquanto que a remoção proporcionada pelo CA diminuiu drasticamente com o aumento da concentração inicial, em se tratando do GO, a remoção se manteve máxima até a concentração de 30,0 mg/L. Esse efeito pode ser relacionado com o estabelecimento da saturação pelo CA, diferentemente do observado para o GO. Para o GO, esse comportamento pode ser devido aos defeitos de superfície proporcionados por vacâncias e os átomos de ligação sp^3[11]. A presença desses defeitos permite que o material possa interagir facilmente com as moléculas do corante por interações covalentes ou não-covalentes.

4. Conclusões

Os resultados indicaram altas remoções em baixas concentrações iniciais, para ambos os adsorventes. Enquanto que a remoção proporcionada pelo CA diminuiu drasticamente com o aumento da concentração inicial, em se tratando do GO, a remoção se manteve máxima até a concentração de 30,0 mg/L. Dessa maneira o GO mostrou-se ser mais eficiente na remoção do corante.

5. Agradecimentos

Ao laboratório de Analise Mineral, Solos e Água do Departamento de Engenharia Química da UFPE e ao Centro de Tecnologia do Nordeste.

6. Referências

[1] Fan, L.; Luo, C.; Sun, M.; Li, X.; Lu, F.; Qiu, H.; Preparation of novel magnetic chi-tosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methyleneblue, Bioresour. Technol. 114, pp. 703–706, 2012.

[2] Sharma P.; Saikia, B. K.; Das, M. R.; Removal of methyl green dye molecule from aqueous system usingreduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isothermand thermodynamic parameters, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 457*, pp.125–133, 2014.

[3] Peng, W. ; Li, H.; Liu, Y.; Song, S.; Adsorption of methylene blue on graphene oxide prepared from amorphous graphite: Effects of pH and foreign ions Journal of Molecular Liquids 221, pp.82–87, 2016.

[4] Padhi, D.K.; Parida, K.M.; Singh, S.K.; Mechanistic aspects of enhanced congo red adsorption over graphene oxide in presence of methylene blue; *Journal of Environmental Chemical Engineering 4*, pp.3498–3511, 2016.

[5] Jiang, N.; Rao, K. S. R.; Jin, M. J.; Park, S. E.; Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalyst. Applied Catalysis A: General, p. 62-67, 2012.

[6] Minitha, C.R.; Lalitha, M.; Jeyachandran, Y.L.; Senthilkumar, L.; Rajendra, K.R.T.; Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and π–π interactions, Materials Chemistry and Physics 194, pp. 243-252, 2017.

[7] Fan, Z.-J. ; Kai, W.; Yan, J.; Wei, T.; Zhi, L.-J.; Feng, J.; Ren, Y.-M.; Song, L.-P.; Wei, F.;Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide, *ACS Nano 5*, pp. 191–198, 2011.

[8] Konicki, W.; Aleksandrzak, M.; Moszyn, D.; Mijowska, E.; Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science 496*, pp. 188–200, 2017.

[9] Takabayashi, S.; Okamoto, K.; Motoyama, H.; Nakatani, T.; Sakaue, H.; Takahagi, T.; X-ray photoelectron analysis of surface functional groups on diamond-like carbon films by gas-phase chemical derivatization method, *Surf. Interf. Anal.42*, pp.77–87, 2010.

[10] Wojtoniszak, M.; Chen, X.; Kalenczuk, R.J.; Wajda, A.; Łapczuk, J.; Kurzewski, M.; Drozdzik, M.; Chu, P.K.; Borowiak-Palen, E.; Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide, Colloids Surf. B 89, pp. 79–85, 2012.

[11] Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A.; Visualization of defect densities in reduced graphene oxide, *Carbon 50*, pp. 3666 –3673, 2012.

XEROGÉIS DE CARBONO COMO SENSORES NA DETECÇÃO DE ETANOL

L.C Zin[1]*; P.M. Reis[1], H. F. Gorgulho[1], W.S. Machado[1]
[1] *Universidade Federal de São João del-Rei*
**zin.lilian@hotmail.com*

Resumo

Neste trabalho estudou-se a produção de carbonos xerogéis (CXs), na forma pura (CX-P) e como compósito com ZnO (CX-ZnO). Estes materiais foram testados como sensores de etanol usando a espectroscopia de impedância. Através de microscopia eletrônica de transmissão foi possível comprovar a obtenção de estruturas típicas de CXs, e no caso do CX-ZnO verificou-se que o metal se concentrou na superfície das esferas. Os estudos de impedância eletroquímica mostraram que estes carbonos sofrem redução na resistência elétrica ao serem expostos ao vapor de etanol. Todos os carbonos apresentaram rápido tempo de resposta e de recuperação ao serem expostos ao vapor, da ordem de 20 a 40s, entretanto o compósito de CX-ZnO apresentou maior sensibilidade.

Palavras-chave: Carbono xerogel, carbono xerogel como matriz de compósitos metálicos, sensores.

Abstract

This work presents experimental procedures developed to obtain carbon xerogels (CX) as a composite with ZnO nanoparticles (CX-ZnO) and in the pure form (CX-P) for gas sensing applications. The AC impedance spectroscopy was used to investigate the gas-sensing mechanism. According to Transmission Electron Microscopy these carbon materials exhibit typical morphology of CXs. The CX-ZnO morphology showed uniform coverage of ZnO on the nanoparticles' surface. The impedance measurements showed that the electrical resistance of these materials decreases when exposed to ethanol vapor. The sensors showed fast response and short recovery time, ranging from 20 to 40s, and for CX-ZnO composite was observed highest sensitivity.

Keywords: xerogel carbon, carbon xerogel matrix metal composites, sensors.

1. Introdução

Atualmente, o crescente rigor da legislação ambiental juntamente com a conscientização sobre a proteção ambiental e a saúde humana tem gerado grande interesse na detecção e monitoramento de substâncias gasosas geradas tanto em ambientes domésticos como industriais. [1]

Em resposta a esta demanda, a pesquisa por novos materiais que atuem como sensores de gases também tem crescido significativamente. [2,3] Os detectores de gás de estado sólido são os melhores candidatos para o desenvolvimento de sensores comerciais para uma ampla gama de aplicações. Estes dispositivos apresentam numerosas vantagens, como pequenos tamanhos, altas sensibilidades na detecção de concentrações muito baixas (ao nível de ppm ou mesmo ppb) de uma gama de compostos químicos gasosos, produção de baixo custo e versatilidade.

Os semicondutores são os principais materiais usados como sensores de gases, entretanto estes apresentam alguns efeitos indesejáveis, como a baixa reprodutibilidade e instabilidade provenientes do envelhecimento do material. [4] Por outro lado, os materiais carbonáceos são caracterizados por uma elevada área superficial, favorecendo o contato com as moléculas gasosas e aumentando assim a sensibilidade. Neste sentido os carbonos de xerogéis CXs representam uma classe de materiais nano-

estruturados promissores para obtenção de compósitos para aplicação em sensores.

Uma das vantagens destes materiais é a versatilidade na sua estrutura porosa que, através de modificações na rota sintética (pH, razão entre os componentes e formas de secagem), podem direcionar suas propriedades texturais e morfológicas para a aplicação desejada. Neste trabalho será investigado o uso de nanocompósitos de CX/ZnO como sensores de vapores de etanol.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Resorcinol (Sigma-Aldrich) 99%, Formaldeído (Synth) 37%, Acetato de Zinco di-hidratado (Sigma- Aldrich) 99,9%, Hidróxido de amônio (Synth) 27%, Metanol (Synth) 100%, Bicarbonato de Sódio.

2.2. Metodologia

O CX puro, denominado CX-P, foi produzido pela reação de condensação resorcinol (R) e formaldeído (F), na razão molar R/F=2. No caso do compósito CX-ZnO, substituiu-se parte do resorcinol por melamina e adicionou-se acetato de zinco como precursor metálico. A mistura dos reagentes foi deixada em refluxo por 30 min, e em seguida deixada por 2 dias em 80 ºC. Após formação do gel de carbono, o mesmo é seco em estufa e posteriormente pirolisado a 650 ° C durante 4 h. Os carbonos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para construção do sensor foi usado um substrato feito de fenolite com eletrodos interdigitados de ouro conforme Figura 1. A espessura dos eletrodos é de 0,1 mm e a separação entre eles é de 0,1 mm. As amostras de CXs foram dispersas, homogeneizada em banho ultrassônico.

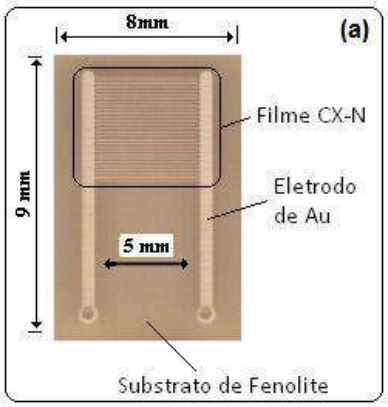


Fig. 1. Placa de fenolite com eletrodos interdigitada com ouro.

3. Resultados e Discussões

A morfologia das amostras CX-P e CX-ZnO analisadas pela TEM apresentaram formato típico de xerogéis, com nanoesferas interconectadas. No caso da amostra CX-ZnO, como na Figura 2, pode-se observar a concentração do metal ao redor das esferas, com diâmetro variando de 500nm a 2 µm. A presença de Zn foi confirmada através da medida de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X.

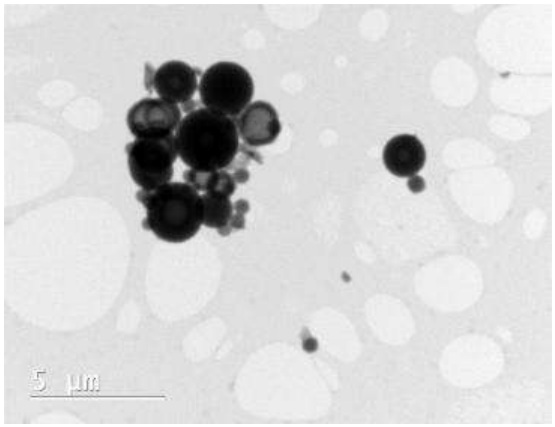


Fig. 2. Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra CX-ZnO.

Para a fabricação do sensor os carbonos foram dispersos em água e em metanol, na concentração de 10mg/mL. Desta dispersão utiliza-se 10 µL para adicionar ao suporte de fenolite. Usando uma frequência de 1000 KHz, a impedância real medida ficou para ambos os filmes com dispersão do CX-P na faixa de 20 Ω a 50 Ω. No caso do CX-ZnO esse valor ficou da

ordem de 20-30 KΩ para a dispersão em metanol. Para a dispersão em água esse valor ficou em torno de 200 KΩ.

A introdução de etanol na câmara (2.700 ppm) reduziu a impedância de ambos os filmes, com tempo de resposta da ordem de 20 segundos para o filme em água e de 40 segundos em metanol. Para o compósito CX-ZnO, apesar da maior resistência elétrica verificada quando o sensor foi exposto ao ar, observou-se uma maior sensibilidade à presença do etanol, com uma variação de 90% da impedância inicial. Verificou-se que a umidade e espessura do filme afetavam a reprodutibilidade das medidas, sendo necessário que estes parâmetros sejam mais estudados.

4. Conclusões

Foi produzido com sucesso o compósito de CX-ZnO, cujas partículas ficaram concentradas na superfície das esferas do carbono. Verificou-se que os CX-P e CX-ZnO têm suas propriedades elétricas modificadas na presença de etanol podendo ser potenciais materiais para utilização em sensores de vapor deste solvente.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP, INCT em Nanomateriais de Carbono, Centro de Microscopia da UFMG.

Referências

[1] GEBICKI, J. *Trends in Analytical Chemistry* 77 (2016), pag 1–13.

[2] SEKHAR, P. K., KYSARA, J., et al. Sensors and Actuators B 228 (2016), pag. 162–167.

[3] CHESLER, P., HORNOIU, C., et al. *Beilstein J. Nanotechnol*. 7 (2016), pag. 2045–2056.

[4] D.S. VLACHOS, P.D. SKAFIDAS, J.N. AVARITSIOTIS. *Sensors and Actuators B 25*(1995), pag . 491-494.

TANINO DE FOLHAS DE GOIABEIRA (PSIDIUM GUAJAVA) COMO PRECURSOR DE CARBONOS NANOESTRUTURADOS

I.A. Carvalho[1*];H.F. Gorgulho[1], P.B. Martelli[1], L.G.L. Guimarães[1]
[1] *Universidade Federal de São João del-Rei*
**iaraamorimc@yahoo.com.br*

Resumo

Folhas de goiabeiras são caracterizadas por possuírem alto teor de polifenóis hidrossolúveis e condensados (taninos), os quais apresentam alta reatividade com o formaldeído. Essa reação é a base para a produção dos géis de carbono, os quais após pirolise geram os "xerogéis de carbono" (CXs). Estes são materiais nanoestruturados, onde nanoesferas de carbono se arranjam em estruturas micro-mesoporososas. Neste trabalho foi estudado o uso de extrato de tanino (ET) de folhas de goiabeira para a produção de carbonos nanoestruturados. O processo envolveu a extração em meio alcoólico e posterior condensação com solução aquosa de formaldeído. Mantendo-se o pH = 3 e usando a relação em massa de ET/formaldeído = 50, o gel de carbono foi obtido após 8 dias em equilíbrio a 80°C. CXs foram obtidos com rendimento da ordem de 20-40% para extratos com diferentes proporções de etanol.

Palavras chave: goiabeira, géis de carbono, taninos, folhas.

Abstract

Leaves of PsidiumGuajava have been characterized by high content of polyphenols (tannins), hydrolyzed and condensates, which pronounced formaldehyde reactivity. The reaction is the basis for carbon gels production, which after pyrolysis generate the "carbon xerogels" (CXs). These are nanostructured materials, whith carbon nanospheres arranged in a porous structures. This work investigated the use of tannin extract (ET) of guava leaves for the production of CX. The process involved the extraction in alcoholic medium and subsequent condensation with aqueous solution of formaldehyde. Keeping pH = 3 and using the mass ratio of ET / formaldehyde = 50, the carbon gel was obtained after 8 days in equilibrium at 80°C. CXs were obtained with about 20-40% of yield for extracts with different proportions of ethanol.

Keywords: Psidium Guajava, carbon xerogel, tannins, leaves.

1. Introdução

Em 1989 Pekala e colaboradores sintetizaram o primeiro gel de carbono, que gerou o denominado carbono xerogel (CX). Estes são carbonos nanoestruturados caracterizados por uma rede de poros interconectadas. O processo básico de obtenção destes carbonos envolve a produção do gel pela polimerização do resorcinol (R) com formaldeído (F)[1]. A estrutura porosa e composição química do CX pode ser controlada pela escolha das condições de síntese, de forma que estas podem ser adaptadas e utilizadas em aplicações específicas[2,3]. Embora o resorcinol e o formaldeído sejam os precursores mais estudados para a produção de géis de carbono, estes representam 80% do custo total dos xerogéis. Dessa forma substituir tais precursores por fontes renováveis e de baixo custo tem sido foco de várias pesquisas[4]. Mais recentemente, a substituição do resorcinol pelo tanino (T) foi provada ser uma alternativa promissora para o desenvolvimento de géis de carbono, visando a produção de aerogéis e xerogéis. Taninos são polifenóis de origem vegetal que podem ser extraídos de folhas, galhos e principalmente da casca de várias árvores[5].

Neste trabalho foi explorado o uso dos taninos extraídos de Psidium Guajava da família Myrtaceae, conhecida como "goiabeira", nativa América tropical. Diferentes partes da planta são usadas na produção do gel de carbono[6, 7]. Estudos fitoquímicos em diferentes partes dessa planta resultaram no isolamento e identificação de vários terpenóides, flavonóides e taninos[6]. Os compostos polifenólicos que dominam as folhas de goiaba são flavonóides (> 1,4%)[8].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Alcool etílico (Synth) 95%, acetona (Synth) 99,5%, formaldeído (Synth) 36,5-38% e ácido clorídrico(Synth) 36,8-38%.

2.2. Metodologia

2.2.1 Extração

As folhas de Psidium Guajava foram colocadas em uma estufa de circulação de ar, à temperatura de 40°C, durante 72 horas. Em seguida foram retirados o pecíolo e a bainha das folhas e estas foram trituradas em um moinho de facas. Os taninos foram extraídos das folhas através de solução alcoólica, nas proporções água/etanol de 90:10; 70:30; 50:50 e 30:70 (v/v). As extrações foram feitas por decocção, usando 7 g de folhas secas por 100 ml de solvente.

2.2.2 Caracterização dos extratos

2.2.2.1 - Determinação do teor de sólidos totais (TST)

Após realizadas as extrações, o teor de sólidos totais foi determinado pela evaporação de 25 ml do extrato em estufa a 100 ± 2 ºC por 24 horas. A equação 1 indica como foi calculado o TST.

$$TST = \left(\frac{Ps}{Pu}\right) \times 100 \qquad (1)$$

Onde:
TST é o teor de sólidos totais;
Ps é o peso da amostra seca;
Pu é o peso inicial da amostra.

2.2.2.2 Determinação do Índice de Stiasny

Em uma amostra de 25 mL de extrato foram adicionados 2 ml de formaldeído (37%m/m) e 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi sujeita à refluxo por 30 minutos. Em seguida esta foi colocada em um béquer deixando em repouso por um período de 24 horas. Este material foi filtrado e seco em estufa 100ºC ± 2 e após, pesado em balança analítica obtendo-se o índice de Stiasny. Esta reação pode ser calculada da seguinte forma:

$$IS = \left(\frac{M2}{M1}\right) \times 100 \qquad (2)$$

Onde:
IS é o indice de Stiasny;
M1 é a massa de sólidos em 25 mL de extrato;
M2 é a massa do preciptado de tanino - formaldeído.

2.2.2.3 - Determinação do teor de sólidos totais

O teor de sólidos totais foi calculado da seguinte forma:

$$\eta = (m \div f) \times 100 \qquad (3)$$

Onde:
η é o rendimento de extração de taninos condensados nas folhas;
m é massa de precipitado de taninos - formaldeído em 25 mL do extrato;
f é a massa de folha utilizada na extração de 25 mL de extrato.

2.2.3. Síntese do CX

CXs foram preparados usando 100 ml de cada extrato e 2 ml de formaldeído. O pH do extrato foi ajustado para 3. Estes

foram vedados e colocados em banho maria com agitação na temperatura de 70°C durante 8 dias. Em seguida estes foram filtrados e lavados com acetona e posteriormente colocados em estufa a vácuo à 100ºC durante 24 horas. Realizou-se a pirólise durante um intervalo de 4 horas e 40 minutos.

3. Resultados e Discussões

A caracterização dos extratos obtidos das folhas de goiabeira está resumida na Tabela-1. Observa-se que o rendimento na extração é maior com a proporção de etanol no solvente. Entretanto a proporção de sólidos no extrato também aumenta, o que não é favorável pois indica que a presença de outros componentes insolúveis no extrato. O índice de Stiasny indica a proporção reativa no extrato, a qual cresce até o valor de 59% de etanol.

Tabela 1. Resultados da caracterização dos extratos

Solvente	Sólidos totais (%)	Índice Stiasny (%)	Rendimento em relação as folhas (%)
Água	1,00	16,42	1,45
Et. 10%	1,36	30,56	3,65
Et. 30%	1,80	36,69	5,67
Et. 50%	2,03	57,89	9,76
Et. 70%	2,33	58,02	10,64

Et=Etanol

Para a síntese do CX os parâmetros pH e proporção de formaldeído foram mantidos constantes, apesar de terem efeito significativo na produção dos carbonos. Isso foi feito para testar apenas o extrato obtido. Os extratos obtidos até 50% de etanol geraram géis após 8 dias de maturação a 80°C. Os CXs foram obtidos com rendimento variando de 20 a 40%. As características morfológicas e texturais estão sendo investigadas.

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o tanino extraído da folha de goiabeira pode ser usado para a obtenção de géis de carbono. CXs foram obtidos com rendimento máximo de 40%.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP, INCT em Nanomateriais de Carbono, Centro de Microscopia da UFMG

Referências

[1] PEKALA, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Journal Of Materials Science.** California, 24. p. 3221-3227. 1989.

[2] REY-RAAP, N. et al. Towards a feasible and scalable production of bio-xerogels. **Journal Of Colloid And Interface Science**. Espanha, v. 456, p. 138-144. 2015. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/jcis>. Acesso em: 19 jul. 2017.

[3] ROJAS-CERVANTES, M. L. Some strategies to lower the production cost of carbon gels. **Journal of Materials Science.** p. 1017-1040. fev. 2015.

[4] SZCZUREK A. et al. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carboncryogels. **Carbon.** France, p. 2785-2795. jul. 2011. Disponível em:< http://www.elsevier.com/locate/carbon>. Acesso em: 18 jul. 2017.

[5] AMARAL-LABAT, G. et al. Systematic studies of tannin–formaldehyde aerogels: preparation and properties. **Science And Technology Of Advanced Materials,** France, v. 14, p.1-13, fev. 2013.

[6] BEGUM S. et al. Chemical constituents from the leaves of Psidium guajava. **Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters**.v. 2, n. 18, p.135-140, 15 ago. 2006.

[7] IHA S. M. et al. Estudo fitoquímico de goiaba (*Psidium guajava* L.) com potencial antioxidante para o desenvolvimento de formulação fitocosmética. **Revista Brasileira de Farmacognosia,** v. 3, n. 18, p.387-393, jul. 2008.

[8] MAILOA M. N. et al. Tannin Extract Of Guava Leaves (Psidium Guajava L) Variation With Concentration Organic Solvents. **International Journal Of Scientific & Technology Research**, p. 106-110. set. 2013.

UMA NOVA ROTA NA PRODUÇÃO DE GÉIS DE CARBONO UTILIZANDO BIOMASSA COMO PRECURSOR.

R.C.Andrade[1]*; R.A.Fiuza-Jr[1], H.M.C.Andrade[1,2],
[1] Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.
[2] Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.
andrade_rca@hotmail.com

Resumo

Os géis de carbono (CG) são geralmente produzidos pela policondensação sol-gel entre resorcinol e formaldeído. Neste trabalho, os aerogéis de carbono foram preparados usando biomassa como precursor carbonáceo (endocarpo de sementes de frutos de manga), por tratamento hidrotermal, seguido de liofilização e pirólise. Os novos materiais continham esferas de carbono, que são preservadas após a pirólise. Os materiais preparados são essencialmente microporosos com áreas de superfície de Dubinin-Astakhov variando entre 634-667 m2 g-1, com predominância de volume de poro <2 nm.

Palavras-chave: Géis de carbono, caroços de manga, esferas de carbono.

Abstract

Carbon gels (CG) are usually produced by the sol-gel polycondensation between resorcinol and formaldehyde. In this work, carbon aerogels were prepared using biomass as carbonaceous precursor (mango fruit seed endocarp), by hydrothermal treatment, followed by lyophilization and pyrolysis. The new materials contained carbon spheres, which are preserved after pyrolysis. The prepared materials are essentially microporous with Dubinin-Astakhov surface areas varying between 634-667 m2 g-1, with a predominance of pore volume <2 nm.

Palavras-chave: Géis de carbono, caroços de manga, esferas de carbono.

1. Introdução

Géis de carbono (CG) são preparados através da policondensação de monômeros orgânicos, como o resorcinol (fenol, catecol, hidroquinona, floroglucinol) e formaldeído (furfural), na presença de carbonato de cálcio como catalisador de polimerização e solventes, que após a gelificação pode ser seco por liofilização [1,2]. A síntese destes géis normalmente utilizam diferentes percussores orgânicos sintéticos caros, aumentando o preço final. O presente trabalho visa à produção de géis de carbono, utilizando biomassa residual como fonte de carbono, gerado por uma indústria de processamento de polpa de frutas (caroços de manga). Esta é uma alternativa economicamente viável e que possui caráter sustentável, uma vez que transforma resíduos agroindustriais em materiais de maior valor agregado, como os géis de carbono.

Materiais e métodos

2.1. Preparação

Géis de carbono (CG) foram preparados utilizando o endocarpo do caroço de manga (ECM), como precursor carbonáceo. Inicialmente, os caroços foram lavados com água destilada e secos a 100°C por 24h. Em seguida, foram retiradas as amêndoas dos caroços restando o endocarpo, que foi triturado em um moinho de facas Tecnal - TE-680 e peneirado – 100-150 mesh. O material passou por três etapas antes da formação do CG: I) uma carbonização hidrotérmica (HTC), com proporção biomassa:água = 1:13 (m:m) utilizando uma autoclave de aço inoxidável com copo de teflon, seguido por aquecimento em mufla, a 180 e 250°C, por 5 e 10 h; II) Após o

arrefecimento, os HTC foram filtrados a vácuo e lavados com água deionizada até um pH≈7,0, seguido por um processo de congelamento a -30°C por um período de 48h. Posteriormente, foram liofilizados (L) por 30h e nomeados como HTCL; III) finalmente, para converter totalmente os HTCL em CG, os materiais foram pirolisados num reator em aço inox, utilizando um forno tubular em atmosfera inerte (N_2) com vazão volumétrica de 150 $mL.min^{-1}$ e taxa de aquecimento 3°C min^{-1} até 800°C, permanecendo por 1 h. Os novos materiais foram nomeados de acordo com a temperatura e tempo de residência, como por exemplo: HTCL-180ºC 5h ou CG-180ºC 5h.

2.2. Caracterização

Os materiais foram caracterizados por: análise termogravimétrica (TG-50, Shimadzu®), MEV (N-3400, Hitachi®) e adsorção de N_2 (ASAP 2020, Micromeritics®).

3. Resultados e Discussões

As curvas termogravimétricas TG-DTG dos materiais em base seca a 140°C, estão apresentadas nas Fig. 1-2. Para melhorar a identificação dos eventos de decomposição, as curvas derivadas das TG foram deconvoluídas obtendo coeficientes de correlação superiores a 0,9980.

De acordo com a Fig. 1, o processo de desvolatilização da biomassa inicia em torno de 210ºC, pela quebra das ligações químicas das moléculas que constituem a estrutura lignocelulósica da biomassa. Entre 150ºC e 250ºC, observa-se um pequeno ombro que sugere a decomposição inicial da hemicelulose entre 220-316ºC e o início da decomposição da lignina. Nessa faixa de temperatura também ocorre a decomposição térmica de extratos orgânicos presentes na biomassa. Na faixa de 329-362°C, um pico bem definido pode ser atribuído à decomposição térmica majoritária da celulose.

A decomposição da lignina em atmosfera inerte se inicia em baixas temperaturas e estende-se de forma lenta por uma grande faixa de temperatura. Após o fim da decomposição da celulose é possível observar a presença de um pequeno ombro, o qual possivelmente está relacionado à decomposição final da lignina gerando um resíduo (14,73% carvão e cinzas).

As curvas TG-DTG dos materiais produzidos pelo método hidrotérmico estão apresentadas na Fig. 2. Na Fig. 2.a-b, são observados curvas de decomposição do material carbonizado a 180°C, semelhantes às da biomassa de partida, mesmo variando o tempo de carbonização de 5 para 10h. Nota-se também que os componentes da biomassa ainda permaneceram em temperaturas muito próximas, levando a formação de resíduos entre 16,55- 19,28%. Por outro lado, Fig. 2 c-d, quando a amostra é tratada a 250°C por diferentes tempos de residência, observa-se a completa decomposição da hemicelulose. Essa observação indica que a temperatura de hidrotratamento é a principal variável para a decomposição do material lignocelulósico, levando à formação de 55,70-56,64% resíduo carbônico.

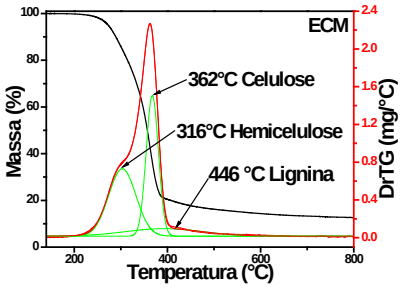


Fig. 1. Curvas TG-DTG: (ECM) Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min^{-1}, vazão volumétrica N_2 = 100 mL min^{-1}.

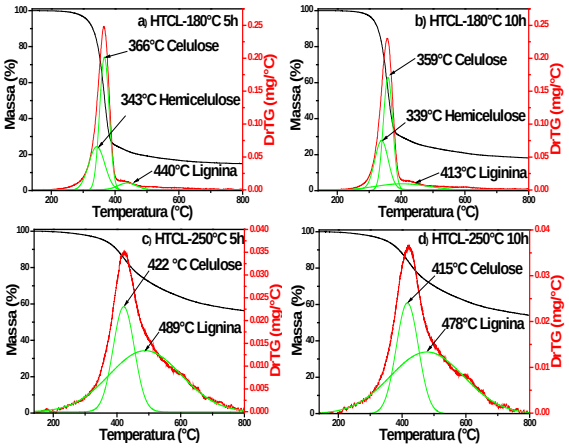


Fig. 2. a-d. Curvas TG-DTG: (HTCL).
Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min^{-1}, vazão volumétrica N_2 = 100 mL min^{-1}.

A Fig. 3. mostra as curvas TG-DTG dos géis de carbono em atmosfera inerte. Verifica-se que todos os materiais possuem perfis semelhantes, com uma perda de massa mais evidente na temperatura abaixo de 120°C, referente à água e gases adsorvidos pelo material. Até 1000°C não se observa perda de massa significativa, indicando que o processo de pirólise degradou toda matéria orgânica levando à formação de uma estrutura carbonácea mais estável termicamente, produzindo entre 94,07-96,51% de carbono fixo.

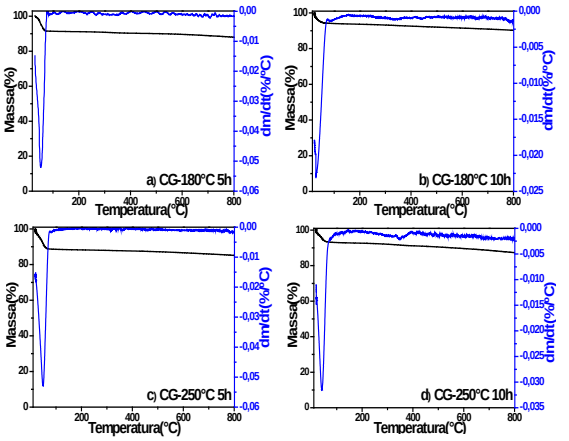
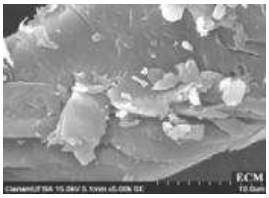


Fig. 3. a-d. Curvas TG-DTG: (CG).
Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min^{-1}, vazão volumétrica N_2 = 100 mL min^{-1}.

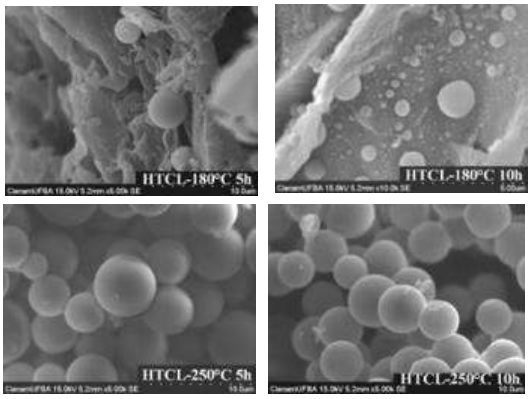
As micrografias Fig. 4 permitiram observar diferentes morfologias entre os materiais ECM, HTCL e CG ao longo do processo de produção. Observa se que o ECM possui uma superfície lisa e pouco rugosa característico de materiais lignocelulósico. Por outro lado, os HTCL e CG apresentam morfologias semelhantes com surgimentos de esferas de carbono. Ryu et al.[3] propuseram os mecanismos de formação do HTC obtido da hemiceluose (xilose e frutose). Os açucares sofrem uma desidratação transformando-se primeiro em compostos furânicos. Adicionalmente, tais compostos furânicos se auto-decompõem em ácidos orgânicos, seguido por condensação e polimerização, formando esferas de carbono, com um núcleo hidrofóbico e uma superfície hidrofílica, possuindo um grande número de grupos funcionais oxigenados. Pode-se observar ainda uma maior formação de esferas de carbono nos materiais preparados a 250°C em diferentes tempos de residência. Isso sugere que à temperatura de 250°C, a decomposição da hemicelulose é favorecida, levando à maior formação de esferas de carbono, corroborando com os dados da TG-DTG da Fig. 2. a-d, quando foi observado a ausência do evento térmico de degradação da hemicelulose. Após o processo de pirólise observou-se que a morfologia das esferas foi preservada.

As isotermas de adsorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poro das amostras são mostradas na Fig. 5-6.

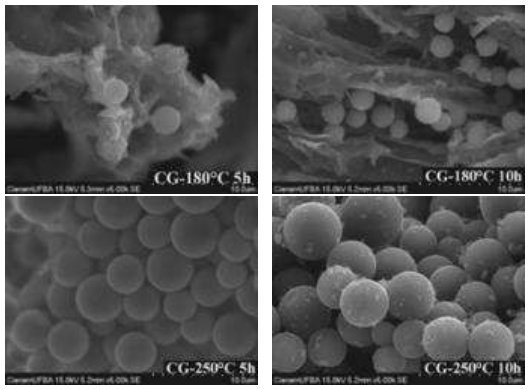
De acordo com a classificação da IUPAC, os materiais apresentaram isotermas do tipo I, atribuídas a materiais microporosos [4]. Por outro lado, o CG-250°C-10h apresentou uma isoterma de tipo I, com abertura de loop de histerese estreito em P/Po ≅ 0,5, indicando a adsorção em multicamadas e posterior inflexão até a condensação capilar, típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, Fig. 5a. Os CG apresentaram área superficial e área de microporos próximas, Tab. 1-2, indicando que a variação de temperatura e tempo de residência no tratamento hidrotérmico não influenciou de modo significativo no desenvolvimento da área superficial e de microporos. Porém, a distribuições de volume de poros calculados por NLDFT tende a poros maiores com o aumento do tempo 5 e 10h, para as duas temperaturas avaliadas.



a)



b)



c)

Fig. 4. Micrografias de MEV: (a) ECM, (b) HTCL e (c) CG.

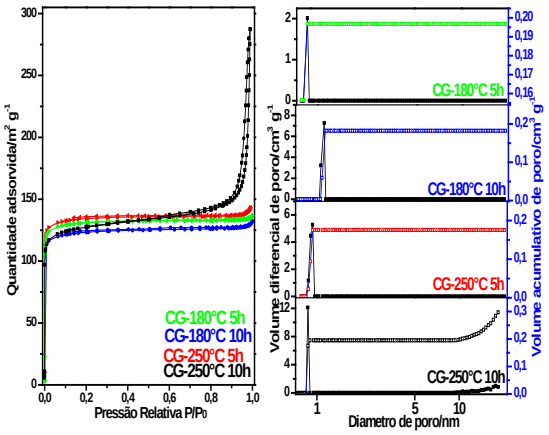


Fig. 5. a) Isotermas de adsorção de nitrogênio. b) Distribuição de poros por NLDFT.

Tab. 1. Propriedades texturas dos aerogéis de carbono.

Pirolise 800°C	S_{BET} [a] (m^2g^{-1})	S_{mic} [b] (m^2g^{-1})	Vt [c] (cm^3g^{-1})
CG-180°C 5h	449	644	0.2036
CG-180°C 10h	421	634	0.1956
CG-250°C 5h	474	667	0.2176
CG-250°C 10h	436	660	0.3610

Tab. 2. Continuação da tabela1.

	Volume de poro (%)[d] (nm)			
Pirolise 800°C	V_{1mic} 0,65-1,0	V_{2mic} 1-1,5	V_{2mic} 1,5-2	V_{meso} 2-50
CG -180°C 5h	0,1967 (100)	-	-	-
CG -180°C 10h	-	0,1822 (100)	-	-
CG -250°C 5h	0,1755 (100)	-	-	-
CG -250°C 10h	0,1952 (65,70)	-	-	0,1021 (34,30)

[a] S_{BET}: área superficial BET em P/P_0=0,05-0,3.
[b] S_{mic}: área superficial calculada pelo método DA.
[c] V_{total}: volume de poro total em P/P_0=0,98.
[d] Distribuição de volume de poro calculado pelo método NLDFT usando o modelo 'poros em fendas'.

4. Conclusões

Os resultados mostram que géis de carbono foram produzidos a partir do ECM. Os novos materiais são essencialmente microporosos, com áreas variando entre 634-667 $m^2.g^{-1}$, com predominância de volume de poros <2 nm. A temperatura de 250°C no tratamento hidrotérmico favoreceu a maior formação de carbono com morfologia esférica. Diante do exposto pode ser dizer que resíduos gerados em grande quantidade pelas indústrias de processamento de frutas podem ser utilizados na produção de géis de carbono, trazendo assim menores impactos ambientais.

Agradecimentos

Robson C. A. agradece a Capes.

Referências

[1] JOB, N., Pirard, R., Marien, J., Pirard J.-P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. **Carbon**, v. 42, p. 619–628, Dec. 2004.

[2] WU, Z-Y., Li, C., Liang, H-W., Chen, J-F., Yu, S-H. Carbon nanofiber aerogels for emergent cleanup of oil spillage and chemical leakage under harsh conditions. Scientific Reports, v. 4, p. 1-6, Feb. 2014.

[3] RYU, J. et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from monosaccharides and phenolic compounds. Carbon, v. 48, n. 7, p. 1990 – 1998, Feb. 2010.

[4] Thommes, M., Kaneko, K, Neimark, A.V., Olivier, J.P. Francisco, R-R., Rouquerol, J., Sing, K. S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution. Pure and Applied Chemistry v. 87, p 1051-1069, July. 2015.

ESTUDO COMPETITIVO DA ADSORÇÃO DE CORANTES RETIVOS EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO NOVO MATERIAL ADSORVENTE

C.de Q.O. Cavalcante[1]; R.P. Campêlo[2], P.de A. Lago[2], N. S. Gomes[2], E.O. Resende Jr.[2], C.M. M.Cardoso[2], A.R. Vasques Mendonça*[2]

[1] *Universidade de Brasília - UnB, LASIC – Instituto de Química;* [2]*Universidade de Brasília, UnB - LMC, LATEC e LDPQ – Instituto de Química – UnB.*

**andressa_vasques@hotmail.com, andressavasques@unb.br*

Resumo

A indústria têxtil caracteriza-se pela diversidade de processos utilizados e geração de altos volumes de efluentes com alta carga poluidora, assim, esse trabalho estudou a remoção e competição de misturas de corantes, em solução aquosa, por adsorção em leito fixo aplicando colunas recheadas com novo material adsorvente, visando a otimização do processo. Para isso, foram usadas para o preparo dos adsorventes, cascas do fruto do jatobá como material precursor. Ensaios cinéticos e de equilíbrio foram obtidos para os corantes RB5 e RR2, tanto isolados, como em um sistema multicomponente. Curvas de ruptura também foram obtidas em diferentes vazões de operação e todos os dados foram modelados metematicamente. De posse dos resultados, foi possível verificar que a velocidade de transferência de massa entre a fase líquida e sólida dá-se mais rápido para o RR2 em comparação com o corante RB5 e que a condição de operação da coluna mais eficiente foi a 5mL/min, já que com esta condição se consegue adsorver 13,88% a mais da mistura de corantes. Conclui-se que a remoção dos corantes reativos com o novo adsorvente pode ser empregado como alternativa para o tratamento dos efluentes aquosos da indústria têxtil.

Palavras-chave: Adsorção em leito fixo, Competição de corantes, modelagem.

1. Introdução

A indústria têxtil representa um importante setor da economia brasileira e mundial, tendo experimentado considerável crescimento nos últimos anos. No entanto, como consequência desse aumento, efluentes industriais potencialmente tóxicos também são gerados de maneira elevada, sendo assim um potencial contribuinte à degradação do meio-ambiente[1].

Existem diversos métodos já estudados para o tratamento de efluentes coloridos, dentre os métodos convencionais estão a coagulação, osmose reversa, oxidação com reagente de Fenton, processos fotoativados e adsorção em materiais diversos. Cada uma das alternativas apresenta seus próprios custos, capacidades de remoção de cor e subprodutos gerados. Dentre estas, a adsorção tem um papel importante em termos de investimento inicial, simplicidade de projeto e facilidade de operação[2].

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo[3]. Os processos de adsorção em colunas de leito fixo e fluidizado são os mais utilizados em escala industrial por permitirem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente[4].

O processo de adsorção de efluentes têxteis é estudado e descrito na literatura, na maior parte dos casos, com ensaios de cada corante separados dos demais obtendo-se os parâmetros de operação da coluna[5] e muitas vezes, utilizando carvões ativados de alto valor comercial como material adsorvente. Um desafio pode ser o estudo simultâneo de dois ou mais corantes, num sistema multicomponente para que se possa observar suas influências químicas e

a competição[2], além do estudo da produção novos materiais adsorventes com custo de produção menores, como no caso, utilizando resíduos agroindustriais como material precursor. De acordo com Bhatnagar et al. (2010)[6], a utilização de resíduos agroindustriais é uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos.

Como base nessas afirmações, este trabalho visou o desenvolvimento e avaliação do processo de remoção de cor de um sistema multicomponente, composto pela mistura dos corantes Reactive Black 5 e Reactive Red 2, por meio de processo contínuo de adsorção utilizando novo material adsorvente.

2. Materiais e métodos

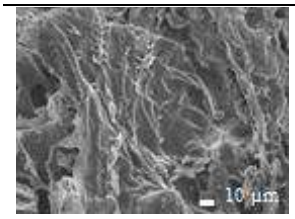
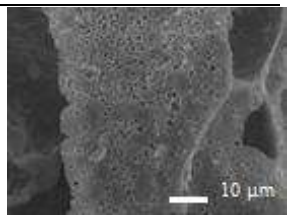
A metodologia do trabalho foi resumida e apresentada na Fig. 1.

3. Resultados e Discussões

3.1 Caracterização do adsorvente

A Tab. 1 apresenta os dados das análises de caracterização do adsorvente em estudo.

Tab. 1. Resultados da caracterização do adsorvente em estudo.

MEV	
	
Casca do fruto: Ampliação 500 X	Carvão ativado: Ampliação 1500 x
Área superficial específica (BET) 130,30 m²/g	
Ponto de carga zero (PCZ) 8,07	

Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar a presença de poros e cavidades na superfície do carvão ativado que não haviam nas cascas do jatobá, o que comprovou a eficiência do processo de ativação.

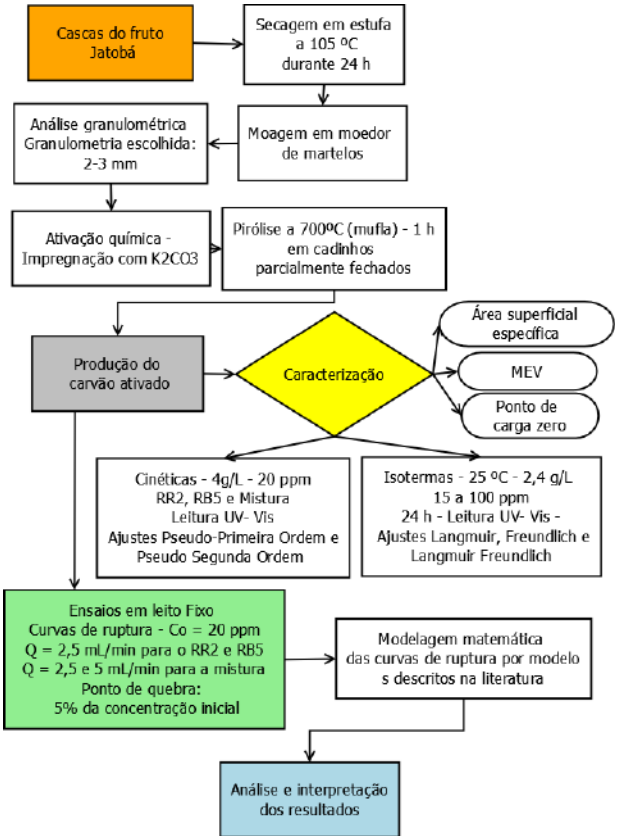


Fig. 1. Fluxograma Metodológico.

3.2 Cinéticas e Isotermas de Adsorção

A Fig. 2 apresenta os dados cinéticos e os ajustes dos modelos de Pseudo primeira e Pseudo segunda - ordem aos dados experimentais. O modelo cinético de Pseudo segunda - ordem apresentou os maiores coeficientes de correlação (R^2) representando assim, os dados experimentais.

A maior quantidade adsorvida para o corante RB5 em relação ao corante RR2 na mistura (26,54% maior), comparada com a dos corantes separados (18,11% maior) mostra que ocorre de fato uma interação entre os adsorbatos quando estes estão fazendo parte de um sistema multicomponente, onde ocorre a competição dos corantes pelos sítios ativos[2].

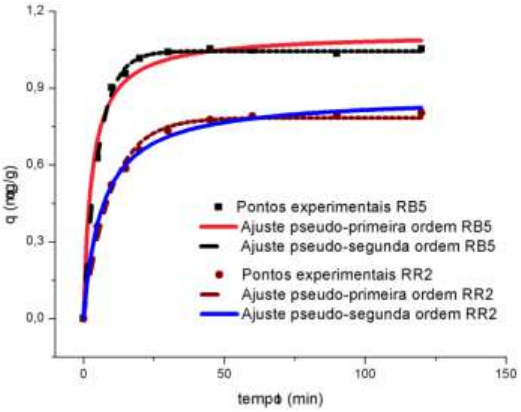


Fig. 2. Cinéticas de adsorção e ajustes para a mistura de corantes.

Já para os ajustes dos dados de equilíbrio dos corantes na mistura, o modelo de Langmuir –Freundlich é o que se ajusta melhor para o corante RB5, e o modelo de Freundlich o que se ajusta melhor para o corante RR2. Nenhum dos dois se ajusta bem para o modelo de Langmuir, porque como este modelo não considera que as moléculas interajam entre si, ele não representa a realidade da mistura dos corantes[2], conforme pode ser visualizado na Fig. 3.

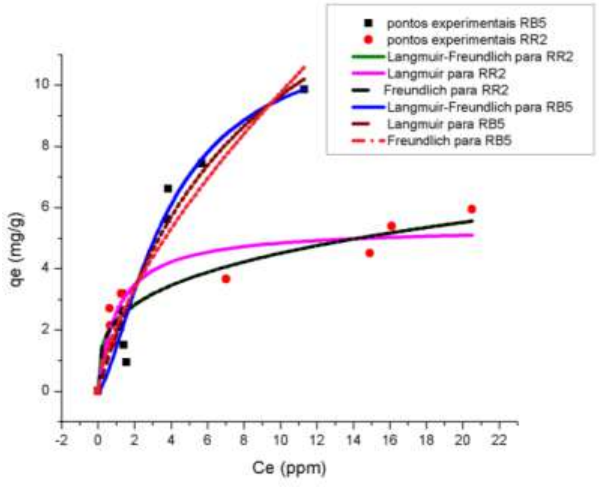


Fig. 3. Isotermas de adsorção e ajustes para a mistura de corantes.

De acordo com o modelo de Langmuir, tanto para os corantes separados como na mistura, respectivamente, pode-se observar que o valor de q_m é maior para o corante RB5 (14,473 - 18,016 mg/g) comparado com o valor obtido para o corante RR2 (6,358 - 5,368 mg/g). O mesmo comportamento é observado no modelo de Langmuir–Freundlich. A explicação está relacionada com a presença de mais grupos sulfônicos presentes na estrutura do corante RB5, que tem quatro grupos, enquanto que RR2 tem apenas dois. O maior número desses grupos permite uma maior interação com o adsorvente, como explicado no ajuste das cinéticas.

3.3 Ensaios em leito fixo

Os resultados obtidos para as curvas de ruptura (Fig. 4) mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em um menor tempo de operação para ambos os corantes estudados, ou seja, o adsorvente irá saturar mais rapidamente com o aumento da vazão e isso também foi observado por Vasques *et al.*, (2011) [5].

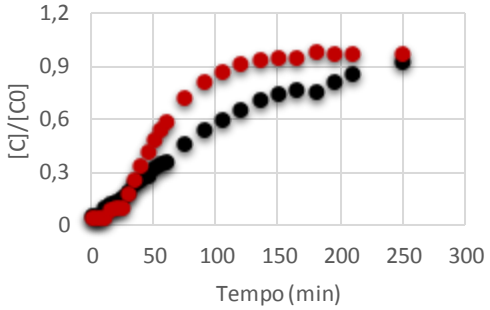
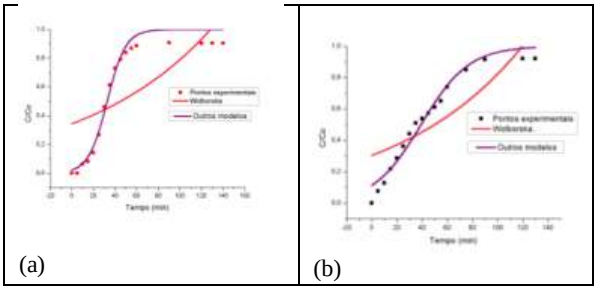


Fig. 4. Curvas de ruptura para os corantes RR2 (vermelho) e RB5 (preto) na mistura.

3.4 Modelagem das curvas de ruptura

Os dados de curva de ruptura foram modelados utilizando o programa Origin 9.0® e foram obtidos parâmetros dos modelos de Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska, modelos estes apresentados por Silva *et al.*, (2016)[7]. A Figura 5 apresenta os ajustes das curvas de ruptura para os corantes RR2 e RB5 na mistura. Vale ressaltar que os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson são representados nas imagens como "outros modelos", porque a linha de tendência é a mesma para os três.



(a) (b)

Fig. 5. Ajustes das curvas de ruptura para RR2 (a) e RB5 (b) na mistura (Q = 5 ml/min).

Pelos valores de R^2 obtidos e pela linha de tendência apresentada na Fig. 5 foi possível verificar que os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson se ajustaram aos dados ao contrário do modelo de Wolborska.

A Tab. 2 apresenta os parâmetros da constante cinética dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson. A constante cinética K_T, do modelo de Thomas[7] é maior para o corante RR2, tanto isolado, quanto na mistura. O mesmo comportamento é observado com a constante cinética do modelo de Yoon-Nelson [7], K_{YN}, o que mostra que esses modelos são matematicamente equivalentes e mostra também que a velocidade de transferência de massa entre a fase líquida e sólida dá-se mais rápido para este corante em comparação com o corante RB5.

Tab. 2: Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson.

Parâmetros cinéticos	**RR2 (Q =2,5 mL/min)**	**RB5 (Q =2,5 mL/min)**	**RR2 Mistura (Q =2,5 mL/min)**
K_T (L/mg min)	0,0018 ± 0,0002	0,0011 ± 0,0001	0,0061 ± 0,0001
K_{YN} (min^{-1})	0,0324 ± 0,0039	0,0222 ± 0,0011	0,0529 ± 0,0015
Parâmetros cinéticos	**RB5 Mistura (Q =2,5 mL/min)**	**RR2 Mistura (Q =5 mL/min)**	**RB5 Mistura (Q =5 mL/min)**
K_T (L/mg min)	0,0024 ± 0,0001	0,0131 ± 0,0014	0,0050 ± 0,0001
K_{YN} (min^{-1})	0,0212 ± 0,0013	0,1165 ± 0,0121	0,0527 ± 0,0043

4. Conclusões

A remoção dos corantes reativos com o adsorvente preparado a partir das cascas do fruto do jatobá apresentou ótimos resultados, podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento dos efluentes aquosos da indústria têxtil, sendo que o corante RB5 tem uma maior afinidade com o adsorvente que o corante RR2 no sistema multicomponente.

Agradecimentos

À FAP-DF pelo apoio financeiro. Número do processo:

Referências

[1] ZOLLINGER, H. Color chemistry - Syntheses, properties and applications of organic dyes pigments. New York, NY: VCH. 83-148 p. 1987.

[2] CAVALCANTI, E. Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

[3] MALVESTIO, A. C. Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo. **Monografia.** Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 71 p.

[4] REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering.** 2. Ed. Boston: PWS Plublishing Company, 1995.

[5] VASQUES, A. R.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; VALLE, R. de C. S. C.; SOUZA, A. A. U. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.1, 2009.

[6] BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.

[7] SILVA, R. V. C. A.; SILVA, M. A. P.; PEÇANHA, R. P. Avaliação De Modelos De Curva De Ruptura Para Troca Iônica Da Zeólita Y. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. COBEQ 2016. Fortaleza, 2016.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO EM XEROGEL DE CARBONO

N. P. Moraes[1], M. L. C. P. Silva[1], L. Chaguri, L. A. Rodrigues[1]
1- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena-EEL/USP
liana.r@usp.br

Resumo

O xerogel de carbono foi preparado pela reação de policondensação do tanino de acácia negra com formaldeído. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difratometria de raios X. O efeito da adsorção do composto azul de metileno foi determinado por espectroscopia UV-vis. O material apresenta características de carbono amorfo e é composto por aglomerados de partículas nodulares. Os elementos químicos que compõe a amostra estão homogeneamente distribuídos na superfície da mesma. O xerogel de carbono possui alta capacidade de adsorção do composto orgânico azul de metileno, atingindo adsorção completa de uma solução de 85 mg L^{-1} do contaminante em 90 min. O estudo cinético revelou que os dados se ajustam adequadamente ao modelo de pseudo segunda ordem.

Palavras-chave: Adsorção, Xerogel de carbono, azul de metileno.

Abstract

The carbon xerogel was prepared by the polycondensation reaction of the black acacia tannin with formaldehyde. The material was characterized by scanning electron microscopy, dispersive energy spectrometry and X-ray diffraction. The methylene blue adsorption was evaluated by UV-vis spectroscopy. The material presents characteristics of amorphous carbon and was composed of nodular particles agglomerates. The chemical elements are homogeneously distributed on the surface of the sample. The carbon xerogel has high adsorption capacity of the organic methylene blue compound, producing complete adsorption of a 85 mg L^{-1} contaminant solution in 90 min. The kinetic study revealed that the data fit the pseudo second order model adequately.

Keywords: Adsorption, Carbon xerogel, methylene blue.

1. Introdução

Os aerogéis de carbono são materiais únicos com elevada área e volume de poros. Contudo, os custos dos materiais de partida e da secagem supercrítica são extremamente elevados [1]. Sendo assim, alternativas têm sido avaliadas com o objetivo de reduzir o custo de produção do gel de carbono.

Uma forma de se reduzir os custos é o uso de métodos de secagem mais econômicos, tais como a secagem evaporativa [2].

Outra forma de se evitar os elevados custos de produção é o uso de materiais precursores mais baratos do que o resorcinol. Neste contexto, os taninos condensados naturais podem ser substitutos adequados para tais moléculas, uma vez que estes constituem a metade da matéria seca da casca de muitas árvores, sendo a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina [3].

Devido a suas propriedades físico-químicas, os xerogeis de carbono são amplamente aplicados na adsorção de efluentes. Assim, o objetivo principal deste

trabalho foi estudar a adsorção de azul de metileno em xerogel de carbono.

2. Materiais e métodos

O xerogel de tanino-formaldeído foi preparado a temperatura ambiente pela mistura de 14,1 g de PHENOTAN AP e 120 g de água deionizada. Após total dissolução do PHENOTAN AP na solução aquosa, foram adicionados 20 mL de HF a 40%, 16 mL de HNO_3 a 65% e 15 mL de formaldeído a 37%. Por fim, foi adicionada solução de NH_4OH (1:3 v/v) até pH 10. O material formado foi lavado até pH 7 e seco em estufa a 100ºC até peso constante.

2.1 Caracterização

A morfologia da superfície dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em um MEV HITACHI TM-3000, utilizando elétrons secundários.

A análise da composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo INCA Energy acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

A identificação das fases cristalinas presentes no material foi realizada por espectroscopia de difração de raios X. Para obtenção dos difratogramas usou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD 3060 usando radiação CuKα e operando a 45 kV e 25 mA, para valores de 2θ entre 10 e 90º.

2.2 Adsorção de azul de metileno

A adsorção de azul de metileno foi analisada por espectroscopia no UV-Visível. Os testes foram realizados a 25ºC em reator encamisado. Massa conhecida de xerogel (1 g) foi adicionada em 500 mL de solução de azul de metileno com concentração de 85 mg L^{-1}. Uma suspensão uniforme do fotocatalisador na solução foi obtida através de agitação magnética. Alíquotas de 2 mL foram coletadas em intervalos regulares e filtradas em filtros descartáveis de 0,22 µm. A concentração de corante no filtrado foi determinada espectrofotometricamente em um comprimento de onda de 673 nm. As soluções com concentração superior a detectadas espectrofotometricamente foram previamente diluídas

3. Resultados e Discussões

3.1 Difratometria de raios-X

O difratograma do material híbrido se encontra na Figura 1.

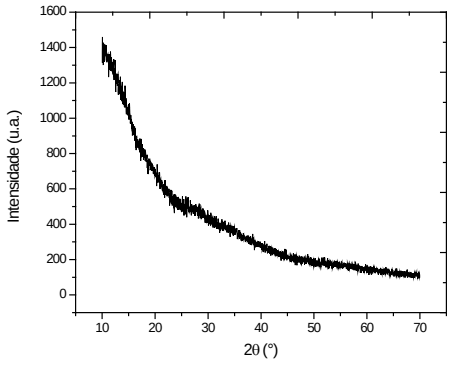


Fig.1. Difratograma do material.

A partir do perfil de difração do xerogel (Figura 1) observou-se a existência de uma banda assimétrica entre 10 e 50°, provavelmente provocada devido à convolução de picos. Isto significa que os materiais apresentam características de carbono amorfo [4].

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados das analises de MEV e EDS.

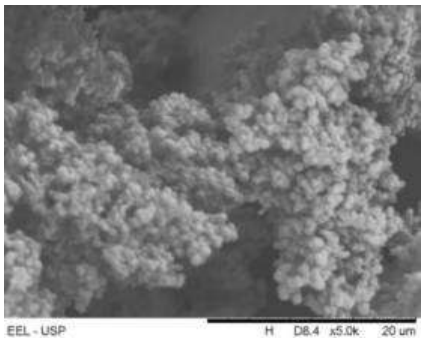
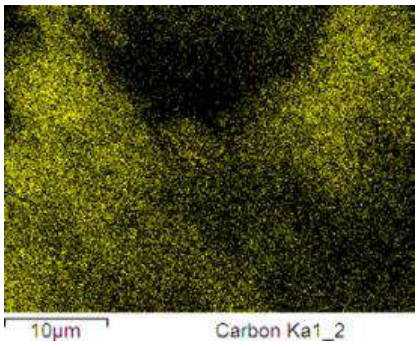


Fig.2. MEV do material.



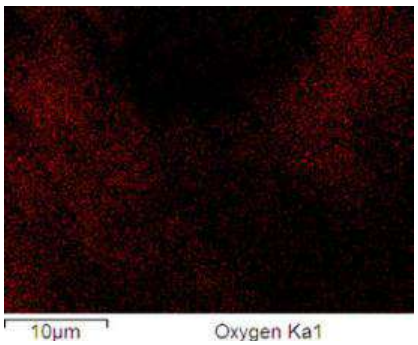


Fig.3. EDS do material.

O xerogel de carbono (Figura 2) é composta por aglomerados de partículas nodulares.

A Figura 3 apresenta a imagem de mapeamento do material preparado. Observa-se que, na região analisada, os elementos químicos que compõe a amostra estão homogeneamente distribuídos na superfície da mesma.

3.4 Adsorção de azul de metileno

A Figura 4 apresenta o estudo da cinética de adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono.

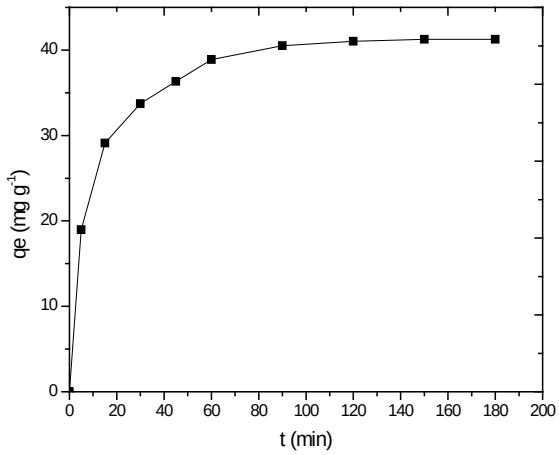


Fig.4. Cinética de adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono

Observa-se (Figura 4) que a quantidade de corante adsorvida aumenta significativamente com o tempo no início da adsorção, porém, este processo se torna cada vez mais lento quando o processo tende ao equilíbrio. A quantidade de corante adsorvida pelo xerogel de carbono é de aproximadamente 41 mg g^{-1}. O equilíbrio é atingido em 90 min.

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é comumente utilizado para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção. Este modelo pode ser matematicamente descrito como [5]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (1)$$

Sendo: k_2 a constante de velocidade do modelo de adsorção de pseudo segunda ordem e as demais constantes já foram apresentadas anteriormente. As constantes da Equação (1) podem ser determinadas graficamente pelo gráfico t versus (t/q_t). A constantes k_2 e q_e podem ser calculadas a partir da intersecção e inclinação da reta, respectivamente.

A Figura 5 mostra o resultado da aplicação do modelo cinético de pseudo segunda ordem aos dados de adsorção. O valor de q_e e da constante de velocidade calculada usando o modelo é apresentado na Tabela 1.

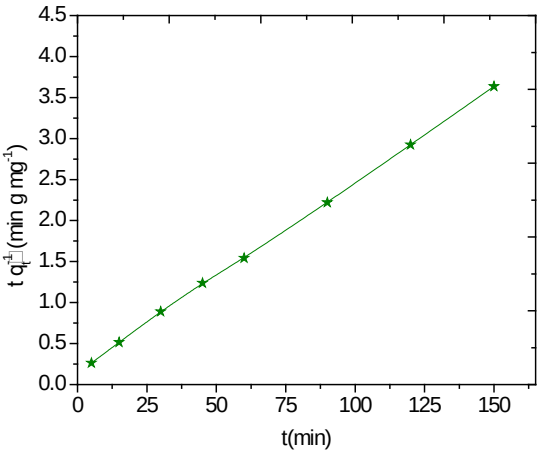


Fig.5. Modelo de pseudo segunda ordem

Tabela 1. Parâmetros cinéticos.

	Pseudo 2ª ordem		
	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
XTF	0,003	43,46	1

O resultado do estudo cinético apresentado na Figura 5 e Tabela 1 mostra que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo segunda ordem, pois o coeficiente de correlação encontrado para este modelo é próximo de uma unidade e o valor de q_e calculado é muito próximo do valor experimental.

4. Conclusões

O xerogel de carbono possui característica de carbono amorfo. O material é composto por aglomerados de partículas nodulares. A cinética de adsorção segue o modelo de pseudo segunda ordem.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (processos 2015/08995-7 e 2016/04244-0) pela assistência financeira fornecida.

Referências

[1] Tamon, H.; Ishizaka, H.; Yamamoto, T.; Suzuki, T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors, **Carbon N. Y.** 38 1099–1105, 2000.

[2] Al-Muhtaseb, S.A. ; Ritter, J.A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, **Adv. Mater.** 15 101–114, 2003.

[3] Queiroz, E.A.; Morais, C.R.A.A.Q; Nascimento, S.A.L. CARACTERIZAÇAO DOS TANINOS DA AROEIRA-PRETA, **Árvore**. 26, 485–492, 2002.

[4] Sonibare, O. O.;; Haeger, T. e Foley, S. F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 5347-5353, 2010.

[5] Singh, K.P.; Malik, A. ; Sinha, S.; Ojha, P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material., **J. Hazard. Mater.** 150, 626–41, 2008.

SÍNTESE DE CARBONOS ATIVADOS VISANDO À SEPARAÇÃO DE CO_2 A PARTIR DE MISTURAS GASOSAS

M.J. Prauchner[1*]; S. C. Oliveira[1]; F. Rodríguez-Reinoso[2]
[1] *Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF, C.P. 4478, CEP: 70904 970, Brasil;*
[2] *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, Apartado 99, E-03080, Spain*
**marcosjp@unb.br*

Resumo

A captura e armazenamento de CO_2 e o emprego de biogás como fonte de energia constituem duas importantes abordagens para a redução das emissões de gases do efeito estufa. Em ambas, a fisissorção de CO_2 pode desempenhar relevante papel. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo preparar carbonos ativados visando à adsorção seletiva de CO_2. Os adsorventes foram sintetizados a partir de casca de coco via ativação química com H_3PO_4 e $ZnCl_2$ e/ou ativação física com CO_2. Os resultados mostram que, para uma pressão de CO_2 de 1,0 bar, existe uma relação direta entre a capacidade de adsorção do gás e o volume de ultramicroporos. Já a pressões mais reduzidas, poros menores assumem maior relevância. A ativação física resultou nos carbonos ativados com as capacidades de adsorção por unidade de massa mais elevadas; não obstante, a ativação prévia com pequena proporção de $ZnCl_2$, seguida pela ativação física, permitiu a obtenção do material com maior capacidade de adsorção volumétrica.

Palavras-chave: Carbono Ativado, Adsorção, Gás Carbônico, CCS, Biogás

Abstract

The capture and sequestration of CO_2 and the employment of biogas are two important approaches to reduce the emissions of Green House Gases. In both of them, the CO_2 physisorption can carry out relevant role. In this context, the main goal of the present work was to prepare activated carbons aiming the selective adsorption of CO_2. The adsorbents were synthesized from coconut shell using chemical activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$ and/or physical activation with CO_2. The results show that, for atmospheric pressure of CO_2, there is a relationship between the CO_2 adsorption capacity and the volume of ultramicroporores. In turn, for lower pressures, smaller pores become more relevant. The physical activation led to the best CO_2 adsorption capacities in mass units; nevertheless, the previous activation with a small proportion of $ZnCl_2$, followed by physical activation, permitted to obtain a material with improved volumetric adsorption capacity.

1. Introdução

O aumento da concentração de gases do efeito estufa (GEE), com destaque para o CO_2 e o CH_4, é apontado como a principal causa do aquecimento global. A captura e armazenamento de CO_2 (CCS) e o emprego do biogás como fonte de energia constituem duas importantes abordagens para a redução das emissões de GEE.

Tanto nas plantas CCS quanto nas plantas para enriquecimento de biogás, a separação do CO_2 a partir de misturas de gases consiste em etapa-chave[1,2]. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal a preparação de carbonos ativados visando à adsorção seletiva de CO_2 a partir de misturas contendo N_2 ou CH_4.

2. Materiais e métodos

Os carbonos ativados foram preparados a partir do endocarpo seco de uma amostra

de coco de origem mexicana. Inicialmente, o precursor foi moído e a fração com granulometria de 2,0 a 2,83 mm foi empregada em todas as preparações.

Para as ativações químicas, o precursor foi impregnado com uma solução do agente ativante (H_3PO_4 ou $ZnCl_2$). O material impregnado foi então carbonizado a 450 ^oC e posteriormente lavado para remoção do agente químico. Para as ativações físicas, o precursor ou uma amostra previamente ativada quimicamente foi inicialmente carbonizada a 850 ^oC e posteriormente gaseificado com CO_2 a 750 ^oC. Maiores detalhes acerca dos procedimentos são descritos na referência [3].

Os carbonos ativados produzidos tiveram suas morfologias de poros caracterizadas a partir das isotermas de adsorção de N_2 a –196 ºC e de CO_2 a 0 ^oC, obtidas em um sistema volumétrico Omnisorp 610. A partir das isotermas de N_2 foram determinadas a área superficial específica aparente e o volume de microporos (diâmetro < 2,0 nm; V_{mic}) a partir das equações BET e DR, respectivamente; o volume de N_2 adsorvido a p/p_0 0,95 ($V_{0,95}$) foi considerado como sendo a soma dos volumes de micro e mesoporos. A partir das isotermas de CO_2 foram determinados o volume de ultramicroporos (diâmetro < 0,7 nm; V_{ult}), aplicando-se a equação DR, e as capacidades de adsorção de CO_2 a diferentes pressões. Ainda, as curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) foram obtidas a partir das isotermas empregando-se a teoria da densidade funcional não linear (NLDFT).

3. Resultados e Discussões

Inicialmente, buscou-se estabelecer relações entre as capacidades de adsorção de CO_2 dos carbonos ativados produzidos e parâmetros de morfologia de poros. As capacidades foram medidas a 1,0 e 0,15 bar, que são pressões parciais representativas para o CO_2 em processos de CCS e enriquecimento de biogás. Por exemplo, se a pressão parcial do CO_2 em uma mistura for de 15%, então 1,0 bar corresponde à pressão parcial do CO_2 em uma unidade de PSA (*pressure swing adsorption*) operando a 6,7 bar; por sua vez, 0,15 bar corresponderia à pressão parcial do CO_2 em uma unidade de VSA (*vacuum swing adsorption*) operando a 6,7 bar.

Os resultados não permitiram identificar qualquer relação entre as capacidades de adsorção de CO_2 e a área superficial, V_{mic} e $V_{0,95}$. Por sua vez, tendências de crescimento da capacidade de adsorção de CO_2 foram verificadas com o aumento de V_{ult} (Figuras 1a e 1b), sendo que uma melhor correlação (expressa por meio de R^2) foi verificada para 1,0 bar. Estes resultados mostram que, nesta pressão, os ultramicroporos são os principais responsáveis pela adsorção do CO_2. Nestes poros de tamanho reduzido, tem-se o efeito de sobreposição de potenciais de adsorção de paredes vizinhas, o que aumenta a entalpia de adsorção[4].

Por outro lado, o baixo valor de R^2 verificado para 0,15 bar sugeriu que, para pressões subatmosféricas, poros de tamanho ainda menores contribuam de maneira mais significativa. Para averiguar esta possibilidade, foram plotadas as capacidades de adsorção de CO_2 em função do volume de poros menores do que 0,5 nm ($V_{<0,5}$), obtidos a partir das curvas PSD para as isotermas de adsorção de CO_2. Os resultados (Figuras 1c e 1d) mostram que, de fato, se a capacidade de adsorção de CO_2 é plotada em função de $V_{<0,5}$, tem-se um aumento do valor de R para a pressão de 0,15 bar e uma piora para a pressão de 1,0 bar. Além disso, o valor de R verificado para a pressão de 0,15 bar é bastante superior ao verificado para 1,0 bar. Estes resultados confirmam que, para 0,15 bar, a adsorção ocorre principalmente em poros com dimensões menores do que 0,5 nm.

Uma constatação importante que pode ser feita a partir das Figuras 1a a 1d é que

os carbonos ativados fisicamente apresentam capacidades gravimétricas de adsorção de CO_2 mais elevadas do que os ativados quimicamente. À luz do que foi

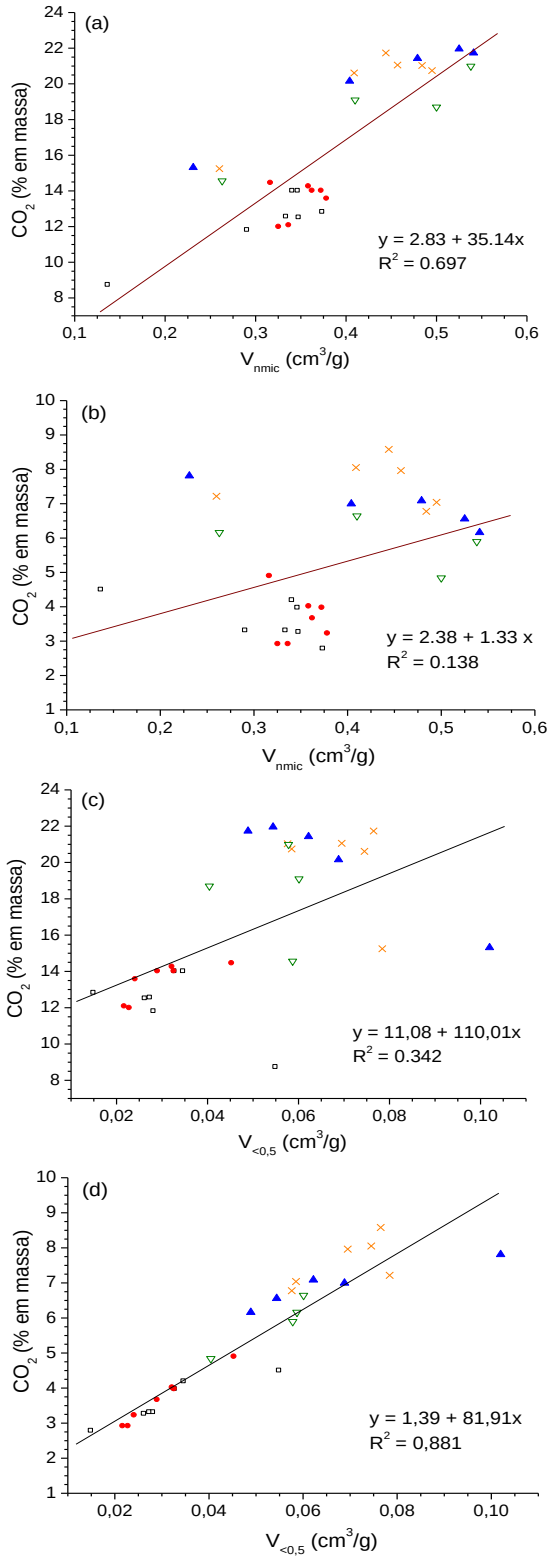


Fig. 1. Gráfico da capacidade gravimétrica de adsorção de CO_2 em função de V_{ult} e $V_{<0,5}$ para carbonos ativados produzidos a partir da ativação: química com (□) H_3PO_4 ou (●) $ZnCl_2$; (x) física com CO_2; química com (▽) H_3PO_4 ou (▲) $ZnCl_2$ seguida por ativação física com CO_2.

discutido, este comportamento foi atribuído à maior presença de poros de tamanho reduzido nos materiais ativados fisicamente. Estes poros são formados a partir do desenvolvimento, por meio da gaseificação, de uma estrutura rudimentar de poros gerada durante a carbonização do precursor e que consiste de falhas e defeitos na estrutura de carbono formada. Por outro lado, quando a carbonização é realizada em presença de H_3PO_4 ou $ZnCl_2$, tem-se uma reorganização do material[3] que faz com que a presença de falhas diminua, ao mesmo tempo em que uma estrutura de poros mais amplos, menos eficientes para a adsorção de CO_2, é gerada pelo agente químico, que age como um *template*.

As capacidades gravimétricas de adsorção de CO_2 dos carbonos ativados fisicamente atingiram valores da ordem de 22% m/m a 1,0 bar e 0 ºC. A título de comparação, Vargas et al.[5] reportaram, nas mesmas condições, valores de 13,6 e 11,9% m/m para carbonos ativados quimicamente com H_3PO_4 e $ZnCl_2$, respectivamente. É válido mencionar que valores mais elevados, de até 35,2% m/m, são reportados para materiais obtidos a partir da ativação química com KOH[6]. Entretanto, esta metodologia é pouco viável do ponto de vista industrial e causa, invariavelmente, a pulverização do material, o que inviabiliza sua aplicação em sistemas gasosos, fazendo necessário o emprego de aglomerantes em uma etapa de conformação.

Em sistemas que operam com um leito fixo de adsorção, a capacidade de adsorção por unidade de volume é um parâmetro mais importante do que a capacidade por unidade de massa do adsorvente. Nesse contexto, trabalhos paralelos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa mostraram que a presença de agentes

desidratantes tais como H_3PO_4 e $ZnCl_2$ durante a carbonização de materiais lignocelulósicos pode causar efeitos positivos sobre a capacidade de adsorção volumétrica. A saber, durante a reorganização do material causada pelos agentes em questão, tem-se a supressão de espaços vazios correspondentes aos canais condutores da estrutura botânica do precursor. Por outro lado, quando a carbonização é realizada na ausência dos agentes químicos, os canais dão origem a macroporos que, devido ao tamanho avantajado, pouco contribuem para a adsorção e reduzem a densidade aparente do material, reduzindo então sua capacidade de adsorção volumétrica.

Levando-se as considerações acima em conta, foram sintetizados carbonos ativados a partir da combinação de ativações químicas brandas com H_3PO_4 e $ZnCl_2$, apenas o suficiente para suprimir a ocorrência de macroporos, seguido por ativação física com CO_2, para gerar uma estrutura de poros com tamanho adequado. No caso em que foi empregado o $ZnCl_2$, de fato foi obtida considerável melhora nas capacidades volumétricas de adsorção de CO_2, tanto a 1,0 bar quanto a 0,15 bar (Figura 2). O mesmo não ocorreu no caso da ativação com o H_3PO_4, o que pode ser atribuído à formação de poros com dimensões maiores do que o adequado para a adsorção de CO_2.

4. Conclusões

O trabalho mostrou que, à pressão de 1,0 bar de CO_2, os ultramicroporos podem ser considerados os principais responsáveis pela adsorção do gás; para pressões mais reduzidas, poros de menores dimensões contribuem de forma mais significativa. Em comparação às ativações químicas com H_3PO_4 e $ZnCl_2$, a ativação física com CO_2 resulta nos materiais com capacidades de adsorção de CO_2 mais elevadas, de até cerca de 22% m/m a 1,0 bar e 0 °C. Por sua vez, o emprego de uma ativação química prévia branda, com $ZnCl_2$, permite a obtenção de materiais com capacidades volumétricas de adsorção mais elevadas, de até 60% V/V.

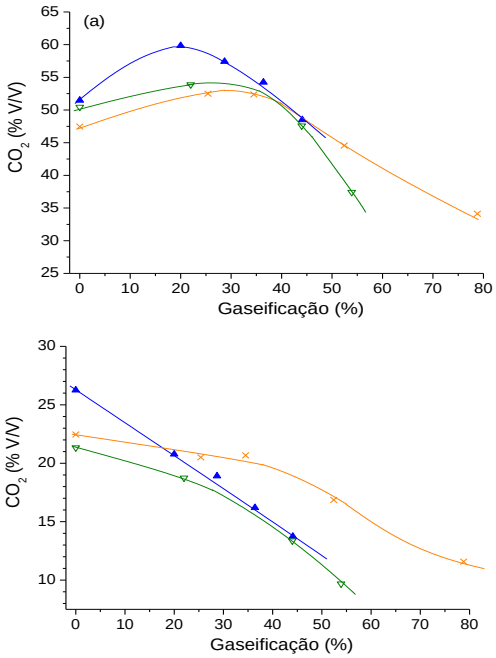


Fig. 2. Gráfico da capacidade volumétrica de adsorção de CO_2 em função da gaseificação durante a ativação física com CO_2 do (x) precursor carbonizado em ausência de agentes químicos ou em presença de (∇) H_3PO_4 ou (▲) $ZnCl_2$.

Referências

[1] LEE, S-Y.; PARK S-J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 23, p. 1-11, Set. 2015

[2] SUN, Q. et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilization, **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 51, p. 521-532, Nov. 2015.

[3] PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, **Microp. Mesop. Mat.**, v. 152, p. 163-171, Jan. 2012.

[4] RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods, in: P.A. Thrower (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 21, New YorkMarcel Dekker, 1989, p. 10.

[5] VARGAS, D. P. et al. Chemical modification of activated carbon monoliths for CO_2 adsorption, **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 114, p. 1039–1047, abr. 2013.

[6] RASHIDI, N.A.; YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture, J. CO_2 Utiliz. v. 13, p. 1-16, mar. 2016.

XEROGEL DE CARBONO/TiO_2 COMO SUPORTE PARA CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

L. A. Rodrigues*; N. P. Moraes[1], M. B. Silva[1], F.R.M. Batista[1] , M.N. Sousa[1]

[1] *Universidade de São Paulo,Escola de Engenharia de Lorena*

liana.r@usp.br

Resumo

A utilização de catalisadores heterogêneos derivados do carbono ativado vem ganhando espaço nas pesquisas científicas, principalmente por ser considerado um catalisador renovável. Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo estudar a utilização do xerogel de carbono/TiO_2 como suporte para a catálise heterogênea da transesterificação etílica do óleo de soja. O mesmo foi impregnado com KOH a diferentes temperaturas (100, 200 e 300 °C) e um planejamento experimental Taguchi ortogonal com nove ensaios foi utilizado para estudar a influência da temperatura de impregnação (TT), razão molar etanol/óleo (RM), concentração de catalisador no meio (C) e tempo de reação (t) sobre a conversão do óleo em biodiesel. Os resultados demonstraram a viabilidade da utilização do suporte, uma vez que as conversões apresentaram-se na faixa de 0 a 93,2%.

Palavras-chave: biodiesel; catalisador; heterogêneo; xerogel de carbono; óxido de titânio.

Abstract

The use of heterogeneous catalysts derived from activated carbon has been gaining ground in scientific research, mainly because it is considered a renewable catalyst. In this sense, the objective of this work was to study the use of carbon xerogel / TiO2 as a support for the heterogeneous catalysis of the ethyl transesterification of soybean oil. The Orthogonal Taguchi experimental design with nine assays was used to study the influence of impregnation temperature (TT), ethanol / oil (MRI) molar ratio, concentration of catalyst in the medium (C) and reaction time (t) on the conversion of the oil to biodiesel. The results demonstrated the feasibility of using the support, since the conversions were in the range of 0 to 93.2%.

Keywords: biodiesel; catalyst; heterogeneous; carbon xerogel; titanium oxide.

1. Introdução

O biodiesel pode ser descrito como um éster de ácido graxo produzido através da reação de transesterificação de um óleo vegetal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (homogêneo ou heterogêneo).

Um ponto de importante impacto nos custos de produção do biodiesel, esta relacionado com o tipo de catálise utilizada. Normalmente realizada por catálise homogênea (básica ou ácida), a reação de transterificação catalisada de forma heterogênea é considerada a melhor forma de se produzir biodiesel e glicerol (subproduto) de elevada qualidade (Abu-Jrai et al., 2017, Tamborini et al., 2016).

Basicamente, a catalise heterogênea apresenta como vantagens a facilidade de separação dos produtos da reação de transesterificação, especialmente devido a não necessidade de saturação aquosa, e a possibilidade de recuperação do catalisador para ser utilizado em um novo ciclo reacional (Konwar et al., 2014).

Recentemente, a utilização de catalisadores heterogêneos derivados do carbono vem ganhando espaço nas pesquisas científicas, principalmente por ser considerado um catalisador renovável.

Os xerogéis de carbono são materiais porosos com área superficial elevada. Sendo assim, podem ser empregados como catalisador ou suporte para catalisadores

heterogêneos na reação de transesterificação (Wang et al., 2017; Konwar et al., 2014).

Considerando as vantagens apresentadas pelos catalisadores heterogêneos a base de carbono, esse trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade do suporte xerogel de carbono/TiO_2 (XC-$TiO_2$80) na transesterificação etílica do óleo de soja.

2. Materiais e métodos

2.1. Metodologia

Para preparação do suporte, foi feita a dissolução do titânio. Para dissolução de 5g de titânio metálico foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido fluorídrico (HF 48%) – 10ml
- Água – 30ml
- Ácido nítrico (HNO_3 65%) – 5ml
- Solução de hidróxido de amônio ($1NH_3$:$3H_2O$) - 160ml

O primeiro passo foi a adição da água em um erlenmeyer de polipropileno. Em seguida foi adicionado o HF, lentamente. Após essa etapa adiciona-se o Ácido nítrico, também lentamente, até que ocorra a dissolução completa do metal. Caso ocorra sobra de HNO_3, esse deve ser reservado para adição posterior. A solução formada é então filtrada.

O HNO_3 restante, caso exista, deve ser adicionado ao filtrado. A partir desse momento, adiciona-se a solução de hidróxido de amônio para precipitação do óxido metálico. Para a formação do híbrido, o filtrado anterior deverá ser misturado a uma solução de 14,1 g de tanino, 15 mL de formaldeído e 120 mL de água, previamente preparada.

A adição da solução de amônia na mistura anterior irá ocasionar a precipitação do híbrido xerogel de carbono/dióxido de titânio. Esse precipitado deve ser então lavado até atingir pH neutro. O material foi seco em uma estufa a 100°C. O híbrido seco foi então separado em duas porções. Uma delas, denominada XTi, foi simplesmente armazenada. A outra, XTiC, foi calcinada a 300°C por uma hora em forno mufla.

O catalisador foi preparado por impregnação incipiente do suporte XC-$TiO_2$80 com solução de KOH para obtenção de teor final de K suportado igual a 20,9%m/m. A mistura foi seca à 100ºC por 24h. O sólido foi fracionado em três porções para calcinação por 24h à 200ºC e 300ºC, tendo sido chamados os três catalisadores de K100, K200 e K300.

Para avaliação da atividade catalítica, na transesterificação de óleo de soja com etanol à temperatura constante de 78,4ºC (temperatura de ebulição do etanol), foi utilizado um Planejamento Experimental de Taguchi ortogonal com nove ensaios experimentais.

Como fatores do planejamento (ou variáveis independentes) foram estudados: a razão molar do etanol em relação ao óleo de soja (RM), a concentração percentual do catalisador em relação à massa de óleo (C), a temperatura de calcinação do catalisador (TT) e o tempo de reação em minutos (t). Após a reação e purificação, o produto foi analisado por RMN-H^1 (equipamento VARIAN RMN-300 MHz), para a determinação da conversão da reação em ésteres etílicos, segundo metodologia descrita por Garcia (2006).

3. Resultados e Discussões

Os ensaios experimentais de transesterificação de óleo de soja com etanol, a temperatura constante de 78,4ºC, nas condições apresentadas na Tab.1 apresentaram conversões em ésteres etílicos de zero a 93,2%, como descrito na mesma tabela.

A análise estatística dos resultados dos ensaios experimentais, apresentada na Tab.2, foi realizada através do software Statistica, e mostraram que o fator RM (razão molar de etanol/óleo de soja) no nível 3 (18/1) diminuiu a conversão do óleo de soja. O mesmo fator, nos níveis 1 e 2, apresentou efeito igual sobre a conversão e maior do que o nível 3. Essa situação indica que a reação pode ser

conduzida com a menor razão molar (6/1) etanol/óleo, minimizando o consumo de etanol na otimização das condições reacionais.

Tab. 1. Resultados de conversão em ésteres etílicos

Ensaio	RM	C	TT	t	% conv
1	6	2	100	30	12,3
2	6	4	200	60	20,3
3	6	6	300	90	93,2
4	12	2	200	90	19,9
5	12	4	300	30	50,3
6	12	6	100	60	55,6
7	18	2	300	60	0
8	18	4	100	90	51,6
9	18	6	200	30	34,2

Os fatores C, TT e t apresentaram maior significância dos efeitos todos no nível 3, ou seja, C = 6, TT = K300 e t = 90 min. Esses resultados sugerem que a maior temperatura de impregnação (TT) favorece a conversão da reação de forma que o catalisador K300 se apresentou mais eficiente. Da mesma forma, uma maior concentração de catalisador no meio (C), associada a um maior tempo reacional (t) também favorece a conversão do óleo em biodiesel. Portanto, as condições reacionais otimizadas apresentaram RM em seu nível inferior (6/1) e C, TT e t em seus níveis superiores, ou seja, 6, K300 e 90 min, respectivamente.

Fig. 1-6 apresentam as superfícies de respostas para a influência dos pares de fatores estudados sobre a porcentagem de conversão de óleo de soja em biodiesel. Os fatores estão codificados de acordo o seus respectivos níveis (1-3) conforme explícito na Tab.1.

F	N	Média do Efeito	Erro Padrão
RM	1	41,9	2,93
	2	41,9	1,93
	3	28,6	2,25
C	1	10,7	1,39
	2	40,7	1,85
	3	61,0	2,40
TT	1	39,8	2,15
	2	24,8	1,25
	3	47,8	2,99
T	1	32,2	1,92
	2	25,3	2,33
	3	54,9	2,66

F= fatores; N = nível

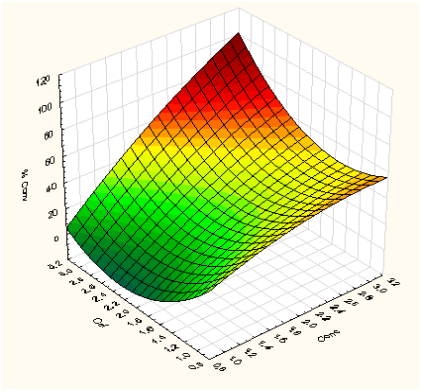


Fig. 1. Efeito de C e TT sobre a conversão

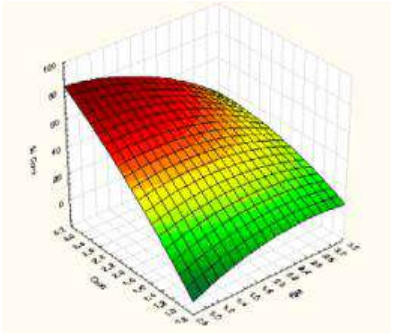


Fig. 2. Efeito de C e RM sobre a conversão

Tab. 2. Resultados da Análise Estatística

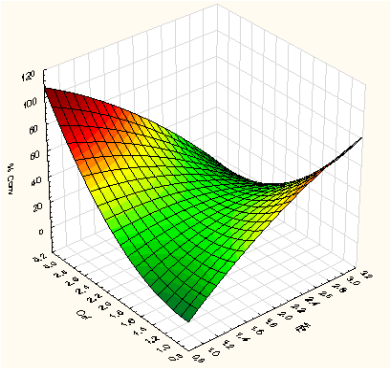


Fig. 3. Efeito de TT e RM sobre a conversão

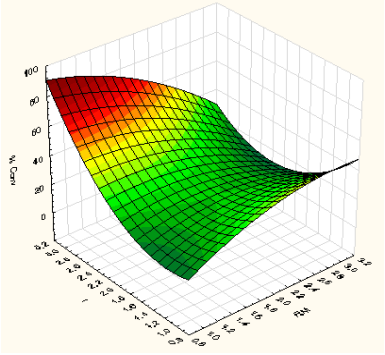


Fig. 4. Efeito de t e RM sobre a conversão

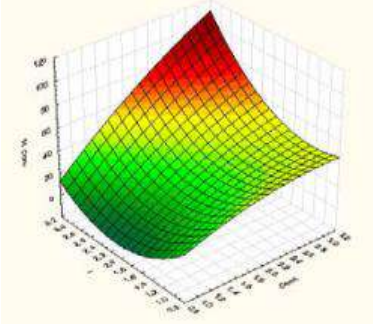


Fig. 5. Efeito de t e C sobre a conversão

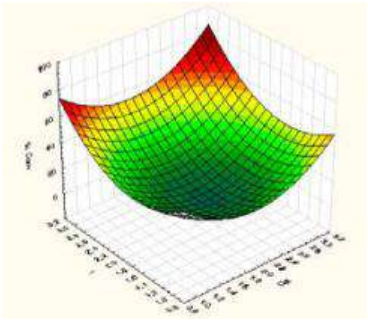


Fig. 6. Efeito de t e TT sobre a conversão

É possível observar claramente em todas as superfícies um ponto de máximo e um ponto de mínimo para a conversão, em função dos fatores estudados. A análise estatística utilizada para determinar as condições otimizadas da reação condizem perfeitamente com as superfícies de resposta, indicando que a metodologia de planejamento experimental utilizada foi altamente eficiente.

4. Conclusões

A análise dos resultados permite concluir que catalisadores heterogêneos a base de carbono, como o xerogel de carbono/TiO_2 estudado neste trabalho, quando impregnados com alguma base (KOH) apresentam atividade catalítica elevada, viabilizando seu emprego nas reações de transesterificação. Da mesma forma, a metodologia de planejamento experimental utilizada (Taguchi ortogonal) apresentou-se bastante eficiente na determinação das condições ótimas da reação, permitindo inferências com baixo número de experimentos e curto tempo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (processos 2015/08995-7, 2016/04244-0 e 2016/20920-5) pelo apoio técnico e financeiro.

Referências

Abu-Jrai, A.M.; Jamil, F.; Al-Muhtase, A.H.; Baawain, M.; Al-Haj, L.; Al-Hinai, M.; Al-Abri, M.; Rafiq, S. Valorization of waste Date pits biomass for biodiesel production in presence of green carbon catalyst, *Energy Conversion and Management* 135 (2017) 236–243

Tamborini, L.H.; Casco, M.E.; Militello, M.P.; Silvestre-Albero, J.; Barbero, C.A.; Acevedo, D.F. Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties, *Fuel Processing Technology* 149 (2016) 209–217.

Konwar, L.J.; Boro, J.; Deka, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 546–564.

Garcia, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação, Instituto de Química. UNICAMP, Campinas, SP, 2006

MATERIAL DE CARBONO NANO-MICROPOROSO DERIVADO DO LICOR DE POLPAÇÃO KRAFT

N. Alberti Guedes, G. Amaral-Labat, C.Z. Carvas, G.F.B. Lenz e Silva
Universidade de São Paulo, PMT-USP;
natalia.guedes@usp.br

Resumo

O presente trabalho apresenta o propósito de utilização do licor residual da indústria de papel e celulose de uma forma integral na produção de materiais porosos de carbono e ainda a recuperação de parte dos sais do processo. As espumas de carbono foram sintetizadas a partir do licor bruto por polimerização em meio alcalino utilizando o polímero acrílico em formato esférico com diferentes granulações, como um "modelo" para o desenvolvimento da porosidade "micro" e posterior carbonização do material. Os materiais obtidos apresentaram baixa densidade (0,36 g/mL), alta porosidade (78%), boa resistência térmica e mecânica, além de apresentar estruturas e porosidade do tipo "nano", observadas por microscopia eletrônica de varredura e ainda uma razoável capacidade adsortiva de azul de metileno, devido aos poros menores de 100 nm. O conjunto de resultados demonstra que é possível obter espumas sustentáveis de carbono com vantajosas características porosas e mecânicas.

Palavras-chave: licor negro, lignina, carbono, reaproveitamento integral.

Abstract

This work presents the purpose of using the residual liquor from the pulp and paper industry in an integral way in the production of porous carbon materials and there is still a recovery of part of the salts in the process. The carbon foams were synthesized from the raw liquor by polymerization in alkaline medium using formaldehyde as polymerizing agent and resorcinol as secondary raw material. For the development of "micro" porosity was used acrylic polymer in spherical format with different granulations, as a "template" in the development of porosity. The obtained materials presented low density (0,36 g/mL), high porosity (78%), good thermal and mechanical resistance, besides presenting structures and porosity of the type "nano", and still a reasonable adsorptive capacity of methylene blue due to pores smaller than 100 nm. The set of results demonstrates that it is possible to obtain sustainable carbon foams with advantageous porous and mechanical characteristics.

Key-words: black liquor, lignin, carbon, integral use.

1. Introdução

Cerca de 90% da polpa celulósica mundial é proveniente do processo de polpação Kraft[1]. O resíduo líquido gerado no processo é conhecido como licor negro e anualmente são gerados 130 milhões de toneladas[2] do mesmo durante a produção de polpa celulósica.

Normalmente, a fim de recuperar reagentes químicos, o resíduo é concentrado em evaporadores e então é marginalmente queimado para produção de energia em caldeiras altamente resistentes à corrosão[3], representando um custo elevado de manutenção e ainda produzindo uma quantidade substancial de poluentes.

O volume da caldeira de recuperação acaba muitas vezes limitando a quantidade de polpa produzida, pela demanda de um grande volume na etapa de evaporação[4]. Por esta razão o uso de parte deste licor em outro processo seria de grande relevância,

aumentando a produção de polpa sem gastos com a planta de produção[4,5].

A crescente preocupação em termos de sustentabilidade aumenta a pressão para a inserção de novos processos que visam o aproveitamento de resíduos e subprodutos no desenvolvimento de novas matérias-primas, buscando a diminuição do gasto energético gerado durante o ciclo de vida dos materiais e produtos desenvolvidos.

Existe uma gama de trabalhos voltados no desenvolvimento de novos materiais reutilizando a lignina presente neste resíduo[6-8]. Entretanto este biopolímero é normalmente utilizado de forma isolada, necessitando da utilização de diferentes e onerosas técnicas de isolamento, minimizando a viabilidade de sua utilização em grande escala[3].

Devido a grande quantidade de lignina no resíduo e, desta molécula possuir uma natureza fenólica, o produto da modificação térmica por carbonização é rico em carbono além de apresentar um custo extremamente baixo.

Portanto, um material de carbono poroso oriundo do licor bruto pode ser uma alternativa de grande interesse devido ao grande número de aplicações e seu baixo custo.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a confecção de todas as amostras foi utilizado o licor negro de forma bruta, sem nenhum tratamento prévio. Também foi utilizado resorcinol, um precursor secundário mais reativo; PMMA para a formação da porosidade micro e formaldeído que atua como um agente reticulante na polimerização do material.

2.2. Metodologia

Todo o processo de confecção das amostras foi realizado por homogeneização do meio líquido, através de uma placa de agitação e uma barra magnética, enquanto os reagentes eram adicionados.

Após polimerização as amostras foram submetidas à carbonização, em um forno sob atmosfera inerte de argônio. Por fim todas as amostras foram nomeadas e lavadas a fim de se retirar o excesso de sais provenientes do processo de deslignificação da madeira.

A porosidade das amostras em bloco foi observada a nível 3D através de um tomógrafo Brucker.

A micro estrutura das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a superfície avaliada por análise qualitativa via EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X). A lavagem em soxhlet foi realizada durante 24 horas, o que foi sucedido pela realocação do material em um filtro, passando-se água destilada por este para a diminuição do pH e recuperação dos sais.

Os testes de compressão mecânica foram realizados para determinar a curva tensão-deformação. A partir dela o módulo e a resistência à compressão foram calculados. O comportamento térmico das espumas após carbonização foi avaliado por análise termogravimétrica.

A determinação da densidade aparente da amostra foi realizada de acordo com a norma da ABNT NBR 12076:1991[9] enquanto a densidade real foi mensurada por um picnômetro a hélio AccuPyc II 1340 (Micromeritics).

Para a análise de capacidade de adsorção de azul de metileno foi construída uma curva de calibração com cinco soluções de azul de metileno. A solução foi analisada após realizar diluições apropriadas a fim de trazer a concentração abaixo da escala linear, na qual existe o intervalo com uma relação linear entre a absorbância e a concentração da solução.

3. Resultados e Discussões

As amostras com diferentes granulometrias foram observadas por MEV. A uma ampliação de 150x é visível estruturas porosas de tamanho micro bem desenvolvidas com cavidades porosas circulares (Fig. 1).

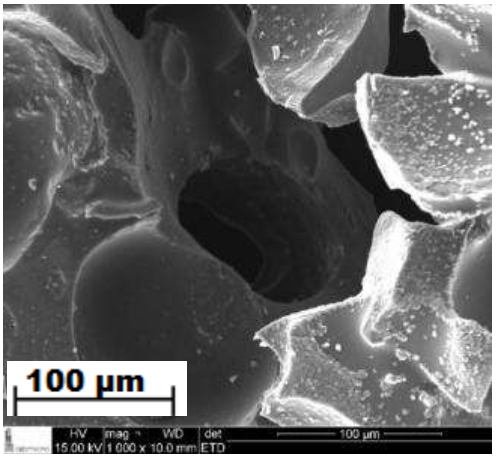


Fig. 1 Imagem (MEV) da amostra em ampliação de 150x

Uma porosidade nano parecida à de carvões ativados[10] é observada em maiores ampliações (40000x) além de estruturas nanométricas que se assemelham a estruturas de aérogeis e xerogéis de carbono[11] (Fig.2).

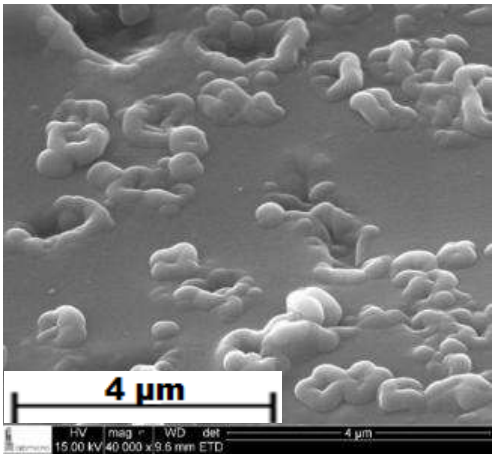


Fig. 2 Imagem (MEV) da amostra em ampliação de 40000x

A imagem de tomografia (Fig.3) comprova a alta porosidade da amostra de carbono poroso.

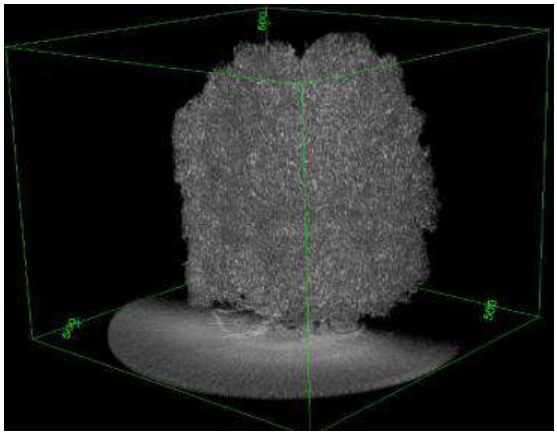


Fig. 3 Imagem de tomografia de Raio-X da amostra

As amostras apresentaram densidade aparente de 0,36 ± 0,01 g/mL, densidade real de 1,63 ± 0,01 g/cm³ e porosidade de 78%. A faixa de valores das propriedades mecânicas calculadas para as amostras porosas de carbono são de 70-80 Mpa para módulo de compressão e 0,28-0,32 Mpa em resistência a compressão.

A análise termogravimétrica (Fig. 3) da amostra após carbonização e lavagem possibilitou avaliar a característica de alta estabilidade térmica do material, mesmo em altas temperaturas.

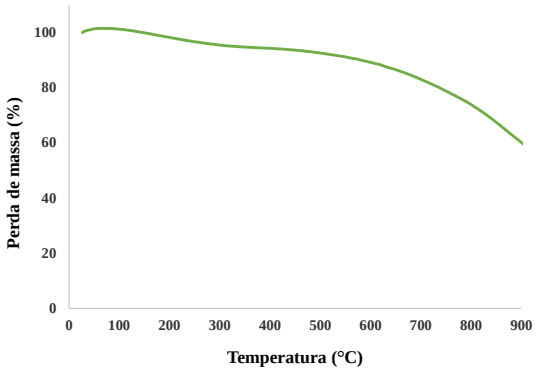


Fig. 3 Análise termogravimétrica da espuma de carbono.

Com a lavagem das amostras foi possível reduzir fortemente o teor de sódio nas amostras (uma media inicial de 14,22% e final de 8,38%), representando uma remoção deste de 28% a 50%. Consequentemente os teores de carbono se

elevaram a taxas maiores que 74%, demonstrando que a lavagem é um processo eficiente de remoção de sais de sódio.

Os testes de adsorção do material desenvolvido neste trabalho, mostra o valor de adsorção máxima de 37,63 mg/g para o azul de metileno.

4. Conclusões

Este trabalho demonstrou a viabilidade na síntese de espumas porosas de carbono utilizando licor negro bruto de forma direta, como também a possibilidade de recuperação de uma boa parte dos inorgânicos presentes no processo, por lavagem das espumas de carbono, e que eventualmente podem retornar ao processo kraft. Através de uma simples metodologia de sintetização, por polimerização química e posterior carbonização, as espumas porosas de carbono apresentaram como resultados baixa densidade (0,36 g/mL) além de alta porosidade desenvolvida (78%) e boa estabilidade térmica e mecânica. O material final pode apresentar características porosas de ordem micro distintas, de acordo com as diferentes formulações. As imagens de tomografia de raios-X e MEV mostraram a elevada porosidade do material desenvolvido e apesar das fissuras o material apresentou uma boa estabilidade mecânica. Estruturas e porosidades nanométricas, também foram observadas nas imagens de MEV. Além disso, o teste de adsorção do corante de azul de metileno, mostrou que o material possui uma razoável capacidade de adsorção, 37,63 mg/g demonstrando a existencia de poros da ordem meso. Todos os resultados comprovam que o uso deste material pode ser muito interessante para diversos campos da engenharia, além de atender a demanda atual de sustentabilidade, pois gera um produto final com a maior quantidade de resíduos renováveis e o baixo custo.

Agradecimentos

Bolsa CNPQ- processo 144290/2016-2

Referências

[1] AZADI P, INDERWILDI OR, FARNOOD R, KING DA. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 2013, 506-523.

[2] GOUVEIA S1, FERNÁNDEZ-COSTAS C, SANROMÁN MA, MOLDES D. Polymerisation of Kraft lignin from black liquors by laccase from Myceliophthora thermophila: effect of operational conditions and black liquor origin. Bioresource Technology,131, 2013, 288-294.

[3] LAURICHESSE, S.; AVÉROUS L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Progress in Polymer Science 39, 2014, 1266-1290.

[4] DIEHL BG, BROWN NR, FRANTZ CW, LUMADUE MR, CANNON F. Effects of pyrolysis temperature on the chemical composition of refined softwood and hardwood lignins. Carbon, 60, 2013, 531-537.

[5] RODRIGUEZ-MIRASOL J, CORDERO T, RODRIGUEZ JJ. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft-lignin. Carbon, 31, 1993, 87-95.

[6] GRISHECHKO LI, AMARAL-LABAT G, SZCZUREK A, FIERRO V, KUZNETSOV BN, PIZZI A, CELZARD A. New tannin–lignin aerogels. Industrial Crops and Products, 41, 2013a, 347-355.

[7] GINDL-ALTMUTTER W, FÜRST C, MAHENDRAN A, OBERSRIEBNIG M, EMSENHUBER G, KLUGE M, VEIGEL S, KECKES J, LIEBNER F. Electrically conductive kraft lignin-based carbon filler for polymers Carbon, 89, 2015, 161-168.

[8] AMARAL-LABAT G, GONÇALVES AR. Oxidation in Acidic Medium of Lignins from Agricultural Residues. Applied Biochemistry and Biotechnology, 148, 2008, 151-161.

[9] ABNT_NBR 12076: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Massa Específica Aparente. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

[10] A. SZCZUREK, G. AMARAL-LABAT, V. FIERRO, A. PIZZI, E. MASSON, A. CELZARD. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. Carbon, Volume 49, Issue 8, July 2011, Pages 2773-2784.

[11] AMARAL-LABAT G, SZCZUREK A, FIERRO V, CELZARD A. Unique bimodal carbon xerogels from soft templating of tannin. Materials Chemistry and Physics, 149–150, 2015, 193-201.

O USO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DE GLICERÓIS PRESENTES NO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE PEQUI (Caryocar brasiliense Camb)

C.M.M. Cardoso[1]*; A.R.V. Mendonça[1], N.C.V. Feitosa[2], G.E.G. Vieira[2]
[1] *Universidade de Brasília-UnB-LMC. LATEC E LDPQ-Instituto de Química - Brasília-DF, Brasil;*
[2] *Universidade Federal do Tocantins-UFT, Palmas-TO, Brasil.* **carlosmagno.quimico@gmail.com*

Resumo

Adsorção é uma alternativa ao aproveitamento de resíduos, como as cascas do fruto do pequi que na grande maioria dos casos é inutilizado. No processo de adsorção foi utilizado um planejamento experimental de 2^2 com ponto central, foi analisado o efeito das variáveis em diferentes tempos (60, 90 e 120 min), concentração da fração sólida (fs) ativada (0,5; 0,75 e 1,5 g) quanto ao fator temperatura foi mantida constante a 25ºC. O parâmetro tempo influenciou no rendimento da adsorção do glicerol livre do biocombustível de pequi de forma positiva e significativa, o rendimento máximo de adsorção foi de 89,85%. Resultados de rendimentos máximos de adsorção do glicerol livre de 89,85%, restando no biodiesel teores do glicerol livre de 0,02% na maioria dos experimentos. O emprego da adsorção na purificação do biodiesel apresentou-se como uma operação promissora, alcançando os limites de glicerol livre exigidos pela legislação vigente.

Palavras-chave: Caryocar brasiliense Camb., Resíduos agroindustriais, Pirólise, Adsorção, Glicerol livre.

Abstract

Adsorption process is an alternative to the use of residues, such as the bark of the pequi fruit, which in the vast majority of cases is rendered useless. In the adsorption process, an experimental design of 22 with center point was used, the effect of the variables at different times (60, 90 and 120 min), concentration of the solid fraction (fs) activated (0.5, 1.5 g) for the temperature factor was kept constant at 25 ° C. The time parameter influenced in the yield of the free glycerol adsorption of pequi biofuel in a positive and significant way, the maximum adsorption yield was 89.85%. Results of maximum adsorption yield of free glycerol of 89.85%, remaining in the biodiesel free glycerol contents of 0.02% in most of the experiments. The use of adsorption in the purification of biodiesel presented a promising operation, reaching the limits of free glycerol required by current legislation.

Key-words: Caryocar brasiliense Camb., Agroindustrial wastes, Pyrolysis, Adsorption, Free glycerol.

1. Introdução

A adsorção em resíduos agroindustriais é um processo relativamente novo e promissor para o tratamento de efluentes industriais, por serem materiais abundantes, biodegradáveis de baixo custo e eficientes na adsorção de íons metálicos e corantes [1].

Na produção de biodiesel a remoção das impurezas é uma etapa essencial, muito importante, tendo em vista que na fase de ésteres (sabões, glicerol livre, entre outros) são resíduos que precisam ser removidos para obtenção do produto final. Nesse sentido, a lavagem com uso de água para produção de biodiesel é o método mais comum para eliminação dos contaminantes e de grande uso na atualidade. De acordo com Leite [2] este método trás desvantagens, pois necessita de grande quantidade de água para remoção das emulsões de sabão a um processo lento, o que gera muitos efluentes passiveis de tratamento.

De acordo com os estudos de Granjeiro [3] na obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja, são necessários em média 3 litros de água para obtenção de um litro de

biodiesel. Consoante, Karaosmanoglu[4] ressalta que se faz o uso mínimo de 3 a 5 gramas de água para remover as impurezas presentes em um grama de biodiesel, à temperatura de 50°C. De acordo com a revisão feita por Vasques[5] o uso da técnica de adsorção é uma boa alternativa para redução do consumo de água no processo de produção final do biodiesel, seja ela de maneira simples ou conjugada no processo convencional de lavagem, tendo um volume de efluente gerado nesse processo diminuindo consideravelmente.

A purificação por via seca apresenta como principal vantagem a menor quantidade de efluentes gerados[5], nesse sentido, a adsorção aparece como uma técnica promissora para a adsorção dos contaminantes presentes no biodiesel. Motta[1] ressalta que os resíduos agroindustriais trazem vantagens como adsorventes por serem abundantes em vários locais onde são gerados e terem baixo custo.

No processo de ativação física o carvão fica em contato com gases contendo oxigênio que se comportam com o agente oxidante moderado na faixa de temperatura de 500ºC a 1000ºC[6], [7]. Depois de ativado o adsorvente aumenta a sua porosidade, podendo ser comparada a uma rede de túneis que se separam por canais menores, chegando a apresentar até 1800m^2/g de área superficial[7]. O carvão ativo torna-se um bom produto, proveniente da decomposição térmica de material carbonáceo que se dá através de um processo de ativação que envolve essencialmente a remoção dos produtos formados durante a pirólise, e serve para aumentar o número de poros deste material. Pretende-se com este artigo verificar a viabilidade do uso da fração sólida, a partir da pirólise da casca do pequi ativada fisicamente, na adsorção de glicerol livre presente no biodiesel de pequi. O trabalho desenvolveu-se a partir da fração sólida de pirólise obtida de todos os ensaios, homogeneizou-se a amostra e realizou a ativação física, a fim de utilizar como adsorvente do glicerol livre do biodiesel do pequi.

2. Materiais e métodos

A metodologia do trabalho foi resumida e apresentada nas Figuras 1 e 2.

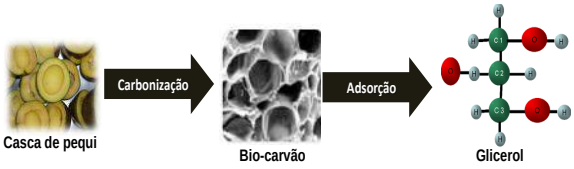


Fig. 1. Fluxograma Metodológico de adsorção do glicerol livre.

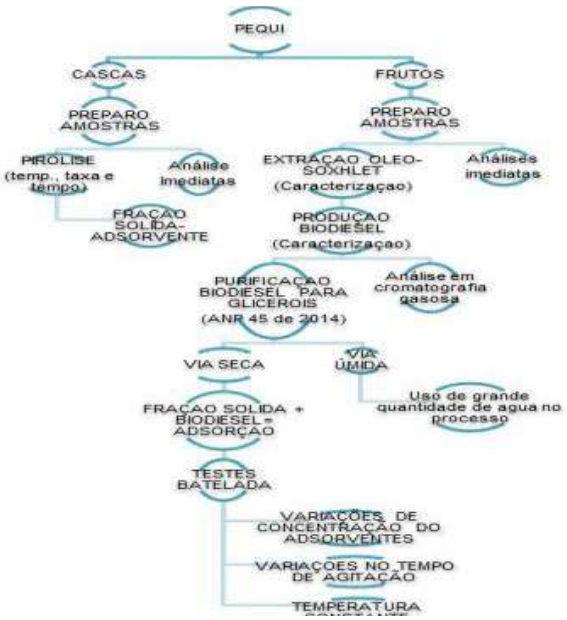


Fig. 2. Fluxograma Metodológico.

3. Resultados e Discussões

3.1 Pirólise da casca do adsorvente

A tabela 1, Figuras 3 e 4 apresentam dados das análises de rendimentos na obtenção da fração sólida a partir da pirólise das cascas do pequi.

Tab. 1. Rendimentos da f s para pirólise.

Nº	T (°C)	t (min)	Fs (%)
1	550	180	34,2628
2	450	120	40,7944
3	550	120	33,20101

Os resultados são satisfatórios nos rendimentos de fração sólida com comportamento similar à pirólise de outras biomassas de referência, os rendimentos se apresentaram maiores nas reações com menores temperaturas, alcançando rendimento máximo de 40,79% de fração sólida (Tabela 1).

De acordo com diagramas de Pareto, mostrado na Figura 3, indica que a temperatura teve efeito negativo para a fração sólida.

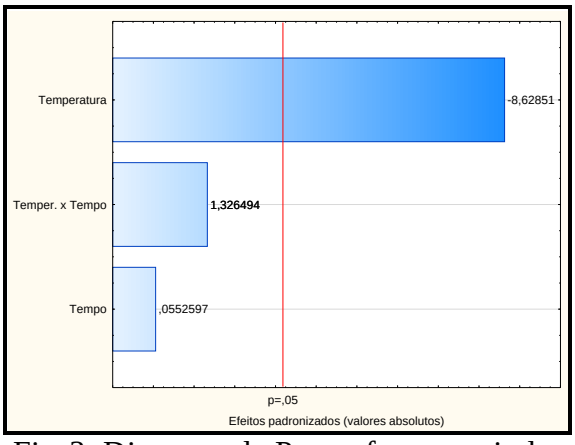


Fig. 3. Diagrama de Pareto f. s. a partir da pirólise da casca de pequi.

.

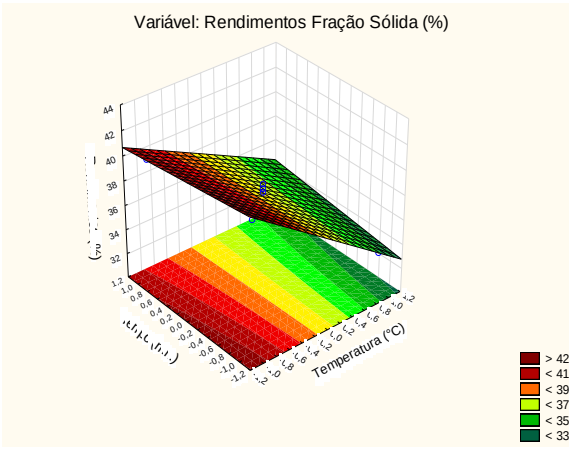


Fig. 4. Superfície de resposta para a f s a partir da pirólise da casca de pequi.

Os rendimentos máximos de fração sólida foram encontrados em condições de menor temperatura, Figura 4.

3.2 Ativação física da fração sólida

Está metodologia segue as orientações do trabalho realizado por Carvalho e Vieira[6], ilustrado na Figura 5.

Fig. 5. Esquema de ativação física com vapor d'água.

As amostras foram colocadas em reator novamente para serem ativadas com vapor d'agua conforme figura 5 e como resultado do processo pode ser visto na figura 6.

Fig. 6. Fração sólida da pirólise da casca de pequi após ativação física.

3.3 Testes do azul de metileno

O Azul de metileno é muito usado para testar a adsorção de compostos orgânicos em carvão ativo.

Tab. 2. Adsorção do azul de metileno por fração sólida de pirólise após ativação física.

Concentrações (mg/L)	Adsorção (%)		
3,33	88,93	88,77	89,81
5	89,04	89,21	88,87
10	89,41	89,68	89,95

É possível identificar, Tabela 2, que o sólido apresenta uma característica de mesoporosidade, sendo está característica uniforme em todas as amostras ativadas.

3.4 Rendimentos dos ensaios das adsorções de glicerol livre em batelada

Os rendimentos das adsorções de glicerol livre são apresentados pela Tabela 3.

Tab. 3.Rendimentos para adsorção de glicerol livre.

Nº	Conc. (g)	t (min)	GLA (%)
1	1,5	120	89,85
2	1,5	60	87,51
3	0,5	120	89,35
4	0,5	60	86,12

A capacidade de adsorção aumentou á medida que o tempo de processo aumentou, com tendência de alcançar um patamar de valores entre 86,12% a 89,85%.

De acordo com o diagrama de Pareto, mostrado na Figura 7, indicam que o tempo teve efeito positivo significativo na adsorção de glicerol livre da amostra de biodiesel.

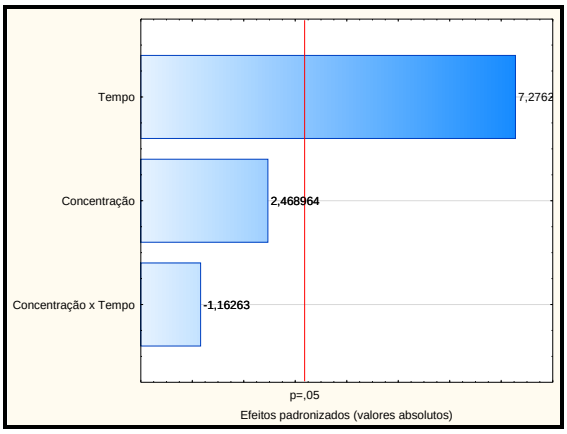


Fig. 7. Diagrama de pareto para adsorção de glicerol livre em biodiesel.

O glicerol livre está relacionado com as etapas de purificação do biodiesel, na Figura 8 verifica-se as concentrações do biodiesel de pequi produzido com boa qualidade no que diz respeito ao padrão glicerol livre da Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis nº45 de 2014[8] nos experimentos 1, 3, 5, 6 e 7.

4. Conclusões

A utilização da técnica de adsorção para purificar o biodiesel mostrou-se uma metodologia eficaz, pois foi alcançado o objetivo de reduzir os teores de glicerol livre no biodiesel exigidos pela resolução vigente.

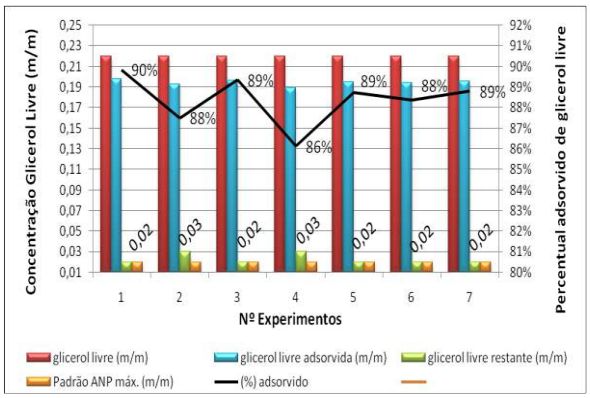


Fig. 8. Glicerol livre em biodiesel de pequi antes e após adsorção com fração sólida ativação física.

Agradecimentos

À FAP-DF pelo apoio financeiro. Número do processo:

Referências

[1] MOTTA, C. V. *et. al.*, Resíduos agroindustriais como materiais adsorventes. 2011. Disponível em: <www.uftpr.edu.br/toledo>. Acesso em: 18 jan. 2017.

[2] LEITE, T. F. Estudo das potencialidades do fruto pequi (Caryocar brasiliense Camb.) com ênfase à agronenergia. 2008. 60f. Monografia (Curso de Engenharia Ambiental) – UFT, Palmas. 2008.

[3] GRANJEIRO, R. V. T. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. 2009. 40f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraiba, Paraiba. 2009.

[4] KARAOSMANOGLU, F., CIGIZOGLU, K. B., TÜTER, M., ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. Energy & Fuels, v. 10, p. 890 - 895, 1996.

[5] VASQUEZ, É. de C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. 2010. 77f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, 2010.

[6] CARVALHO, M. B. de; VIEIRA, G. E. G. Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido domestico. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

[7] MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis. 2007. 113f. Dissertação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

[8] ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014 Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xmL>. Acesso em: 20 jan. 2017.

PREPARO DE CARVÕES ATIVADOS COM KOH DERIVADOS DE CAROÇOS DE CAJÁ PARA ADSORÇÃO DE CO_2

R.A.Fiuza-Junior[1]*; R.C.Andrade [1], H.M.C.Andrade[1,2]

[1] Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), Instituto de Química, UFBA.
[2] Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil.
raildofiuza@ufba.br

Resumo

Carbonos ativados foram produzidos usando a pedra do fruto mombin amarelo como fonte de carbono. A biomassa em bruto foi pré-carbonizada a 400 ° C, impregnada com KOH e depois queimada a 500 e 700 ° C. O grau de grafitização dos materiais diminuiu e o volume de micropores aumentou significativamente quando a temperatura foi aumentada. A temperatura de 500 ° C favoreceu a produção de materiais com altos volumes de poros na faixa de 0,85-1,0nm. Esta característica foi encontrada como uma característica importante na captura de CO2 a baixas pressões. Os carbonos activados obtidos a 500 ° C apresentaram elevada capacidade de adsorção de CO2 (10,5 mmol g-1) por modulação de pressão a 0 ° C.

Palavras-chave: carvão ativado, cajá, adsorção de CO2

Abstract

Activated carbons were produced using the stone of yellow mombin fruit as carbon source. The raw biomass was pre-carbonized at 400°C, impregnated with KOH and then burned at 500 and 700°C. The degree of graphitization of the materials decreased and the volume of micropores significantly increased when the temperature was raised. The temperature of 500°C favored the production of materials with high pore volumes in the range of 0,85-1,0nm. This characteristic was found to be a major feature in the capture of CO_2 at low pressures. The activated carbons obtained at 500°C showed high CO_2 adsorption capacity (10,5 mmol g^{-1}) by pressure modulation at 0°C.

Palavras-chave: carvão ativado, cajá, adsorção de CO_2

1. Introdução

As recentes mudanças climáticas têm motivado esforços no controle das emissões de CO_2, um dos principais gases de efeito estufa[1]. Os principais métodos para capturar o CO_2 de gases de pós-combustão, importante fonte antropogênica das emissões de CO_2, incluem absorção, adsorção ou a separação por membrana[2]. Os carvões ativados e zeólitos são adsorventes muito utilizados para a captura de CO_2, uma vez que apresentam elevada área superficial, distribuição de tamanho de poro adequado, dessorção à temperaturas moderadas, e alta resistência mecânica, proporcionando reduzidos custos no processo industrial[3]. No entanto, os carvões ativados podem ser superiores aos zeólitos devido seu carácter hidrofóbico que reduz os efeitos da umidade sobre a adsorção de CO_2[3]. Os carvões ativados são geralmente preparados a partir de resíduos agroindustriais facilmente disponíveis, tais como os caroços de frutas. Assim, o presente trabalho foi realizado com o intuito de avaliar o potencial dos caroços de cajá como matérias-primas para a produção de valiosos adsorventes de CO_2.

2. Materiais e métodos

Os carvões foram preparados a partir de caroços de cajá coletados em uma fábrica de suco de frutas localizada no estado da Bahia. Os caroços foram previamente secos, moídos, peneirados (80-100 mesh), em seguida, pirolisado sob uma vazão volumétrica de nitrogênio de 150 mL min^{-1}, a uma razão de aquecimento de 3°C min^{-1}. Dois grupos de materiais foram preparados e designados por:

BP - Biomassa pirolisadas a 500°C (BP5) e 700°C (BP7) durante 3 h.

CAK - Carvão ativado com KOH. A biomassa foi previamente pirolisadas a 400°C durante 4 horas e subsequentemente impregnado com uma solução saturada de hidróxido de potássio 1 mL g^{-1} de carvão, sob vigorosa agitação durante 2 h a 60°C. As amostras foram secas durante 24 horas num forno de circulação de ar a 120°C; logo depois, pirolisadas novamente a 500°C (CAK5) e 700°C (CAK7) por 3h. Os carvões ativados resultantes foram lavados com água deionizada até obter um pH ~ 7,0, de modo a lixiviar o potássio residual.

A natureza grafítica das amostras foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro da Shimadzu, XRD 6000. O ângulo de difração variou na faixa 2θ = 5-80°, com intervalos de 0,5° min^{-1} e 2,4s integração. O espaçamento interlamelar dos cristalitos (d_{002}) foi calculado usando a equação de Bragg. A altura de empilhamento das lamelas, Lc, foi determinada a partir da largura a meia altura do pico de difração, utilizando a equação de Scherrer e o fator de forma K = 0,9[3].

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Raman da Jasco NRS-5100. As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento MEV - Hitachi S-3400N, sem metalização prévia das amostras.

As propriedades texturais foram medidas em um equipamento da Micromeritics - ASAP 2020, numa faixa de pressão de 10^{-6}<P/Po<0,99. Antes das análises, a superfície da amostra foi desgaseificada durante 10 horas a 350°C e 4,0 μmHg de vácuo. A área superficial BET foi avaliada pelo método multiponto de adsorção de nitrogênio na faixa de 0,05 < P/Po < 0,2 e a área superficial de microporos foi calculada utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A distribuição de tamanho de poro (PSD) foi calculada usando a teoria do funcional de densidade com correção não local (NLDFT), para poros em forma de fenda.

A capacidade de adsorção de CO_2 a baixa pressão foi medida utilizando o equipamento da Micromeritics ASAP 2020, usando CO_2 de alta pureza (AGA, 99,99%), na faixa de pressão de 0,01-1,0 bar.

3. Resultados e Discussões

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Fig.1. A presença de dois halos, em torno 2θ = 23 e 42°, é atribuída a estrutura grafítica nos planos de difração 002 e 100, respectivamente[4], indicando que os carvões ativados são essencialmente amorfos. O espaço esperado entre as lamelas (d_{002}) para um carvão grafítico é 3,35 Å, de modo que os valores mais elevados de d_{002} foram interpretados como uma indicação de um menor grau de organização[5]. O aumento da temperatura de pirólise dos carvões de 500 para 700 °C afetou fortemente a organização das camadas grafênicas nos carvões ativados, causando um deslocamento do máximo da reflexão correspondente à difração (002) para posições angulares menores, com um alargamento simultâneo destes halos. Este deslocamento indicou um aumento da distância (d_{002}) entre as camadas grafênicas, com uma redução na altura de empilhamento do cristalito (Lc). A redução desses parâmetros favorece a desorganização da estrutura grafítica[6], indicando também, forte relação entre estes parâmetros com a temperatura, como mostrado adicionalmente por espectroscopia Raman.

Outra característica importante é o número de camadas empilhadas por cristalito/domínio coerente. Observou-se que o número de camadas claramente reduziu com o aumento da temperatura no precursor carbonoso (de 1,67 para 1,10) e nos materiais ativados (de 1,77 para 1,30), quando a temperatura variou 500-700°C, respectivamente. A redução do número de camadas empilhadas por cristalito/domínio coerente favoreceu também o aumento da

área superficial, Tab. 1. A desordem estrutural foi mais evidente a 700°C, devido à redução mais intensa da altura de empilhamento do cristalito (Lc) e a presença de cristalitos mal empilhados[4]. Estas observações foram igualmente relacionadas com defeitos estruturais provocados pelas interações da superfície do char com o potássio, o qual foi usado para a ativação em adição à quantidade originalmente presente na biomassa.

Os espectros Raman de primeira ordem dos carvões ativados são mostrados na Fig. 1b. Em geral, a grafitização dos carvões ativados diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise de 500 para 700 °C, Tab. 1, e os valores mais elevados de I_D/I_G a 700°C confirmaram os pressupostos anteriormente observados pelos resultados de DRX.

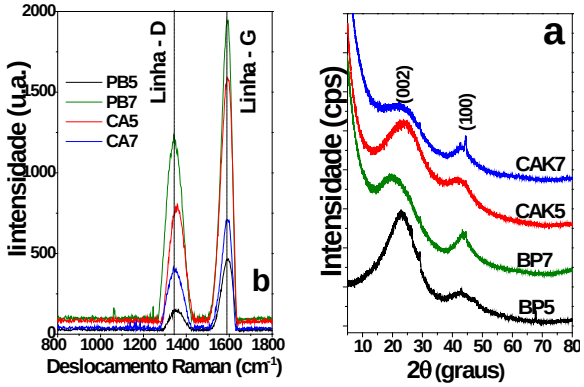


Fig.1 (a) Difratogramas e (b) Raman dos carvões.

Tab. 1 - Resultados das análises de XRD e Raman.

Carvão	[a] Ângulo (deg)	[b] d_{002} (Å)	Lc (Å)	[c] n	I_D/I_G
PB5	23,02	3,86	6,45	1,67	0,32
PB7	17,76	4,49	4,92	1,10	0,63
CAK5	23,70	3,75	6,65	1,77	0,47
CAK7	20,08	4,42	4,54	1,03	0,60

[a]Ângulo C (002) (deg). [b]Valores médios do espaçamento interlamelar (d_{002}). [d]Número de planos grafênicos por cristalito foi calculado utilizando a seguinte formula N =Lc/d_{002}.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos precursores (BP) e carvões ativados (CAK) são mostradas na Fig. 2a. Esses materiais exibiram isotermas do tipo I, característico de materiais essencialmente microporosos, de acordo com a recente classificação da IUPAC. A ativação da biomassa pirolisada com KOH promoveu o desenvolvimento da estrutura microporosa. A isoterma coletada para a amostra CAK7 apresentou uma inflexão suave entre P/P_0 = 0,0-0,4, devido à presença de poros maiores que o diâmetro médio do adsorbato, retardando assim a formação da monocamada, característico de isoterma do tipo I(b). Este aumento da largura dos poros foi atribuído ao progresso da oxidação da estrutura carbonácea causada pelo potássio, com o aumento da temperatura para 700°C. Desta forma, o aumento da temperatura de ativação, de 500 para 700°C conduziu a uma melhoria significativa da estrutura microporosa, aumentando a área superficial da mostra CAK, de 1384 para 2290 m^2 g^{-1} e o volume de poro total de 0,6260 para 1,1873 cm^3 g^{-1}.

A biomassa pirolisada a 500 °C (BP5= 252 m^2 g^{-1}) mostrou uma concentração de poros na faixa dos microporos (mic1),Tab. 2, correspondente a 0,0972 cm^3 g^{-1} (87,4%) do volume de poros, enquanto que 0,0037 cm^3 g^{-1} (3,3%) do volume de poro correspondeu aos mesoporos, caracterizando uma isoterma do tipo I(a). Por outro lado, 0,1057 cm^3 g^{-1} (71,4%) do volume de poro da amostra (BP7= 358 m^2 g^{-1}), esta exclusivamente na faixa de microporos entre 1-1,5 nm (mic1), com uma largura de pico mais estreita (pico mais intenso) quando comprado com BP5, justificando para os dois materiais uma isoterma do tipo I(b).

A investigação sobre a organização da estrutura porosa foi realizada utilizando o expoente (n) da equação de Dubinin-Astakhov, que indica o grau de heterogeneidade de um sistema de microporos[6].

A heterogeneidade da estrutura porosa diminuiu com o aumento da temperatura de 500-700 °C, tal como observado pelo aumento do expoente Dubinin-Astakhov (1,24-1,75).

A ativação com hidróxido de potássio (CAK) produziu carvões com elevada área de microporos (CAK5 = 1523 m^2 g^{-1}, CAK7 = 2731 m^2 g^{-1}), devido à oxidação[3] e vaporização das espécies de potássio superficial, quebrando as estruturas grafíticas[3] promovendo a formação de poros em fenda. Entre todas as amostras, o carvão ativado a 500 °C (CAK5) mostrou o maior volume de poro atribuído aos super-microporos (0,4418

cm^3 g^{-1} - 89,0%), que corresponde a uma distribuição de tamanho de poro altamente homogênea, tal como indicado pelo expoente da equação de Dubinin-Astakhov, n = 2,20. Após a ativação a 700 °C (CAK7), o volume de poro designado para mic1 (0,85-1,0 nm) diminuiu para 0,3661 cm^3 g^{-1} com a formação de pequenos mesoporos (2 - 4 nm), o que corresponde a 0,1484 cm^3 g^{-1} (13,8%) do volume de poros. Este fato foi relacionado com a intensificação da oxidação de carbono a carbonato de potássio, resultando na diminuição da intensidade dos picos na distribuição de poros[3], que conduz ao alargamento dos poros e uma distribuição de tamanho de poro mais heterogênea, como confirmado pelo valor de n = 1,00.

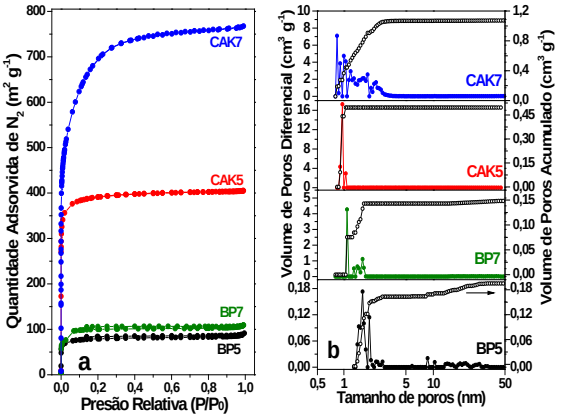


Fig. 2 - (a) Isotermas de nitrogênio sobre os carvões ativados a -196 °C. (b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado.

Tab.2 - Propriedades textural dos carvões.

	[e] Volume de poro cm^3 g^{-1} e (%)				
	V_{Smic} (0,85-1,0 nm)	V_{mic1} (1,0-1,5 nm)	V_{mic2} (1,5-2,0 nm)	$V_{total\ micro}$	V_{meso} (2,0-50,0 nm)
PB5	—	0,0972 (87,4)	0,0104 (9,3)	0,1076 (97,7)	0,0037 (3,3)
PB7	—	0,1057 (71,4)	0,0372 (25,1)	0,1429 (96,5)	0,0052 (3,5)
CAK5	0,4418 (89,0)	0,0545 (11,0)	—	0,4964 (100,0)	—
CAK7	0,3661 (34,1)	0,3328 (31,0)	0,2255 (21,0)	0,9245 (86,2)	0,1484 (13,8)

As isotermas de adsorção de CO_2 foram coletadas a 0,01-1,0 bar, como mostrado na Fig.3. A amostra CAK5 exibiu uma adsorção superior de CO_2 (10,5 mmol g^{-1}) a 0 °C, devido à maior concentração de poros na faixa de 0,85-1,0 nm, correspondendo a 0,4418 cm^3 g^{-1} ou 89,0% do volume total dos poros. Como mostrado em trabalho anterior[3], os poros na faixa de tamanho de 0,85-1,0 nm têm sido considerados uma característica chave, que influência a adsorção de CO_2 em baixas pressões.

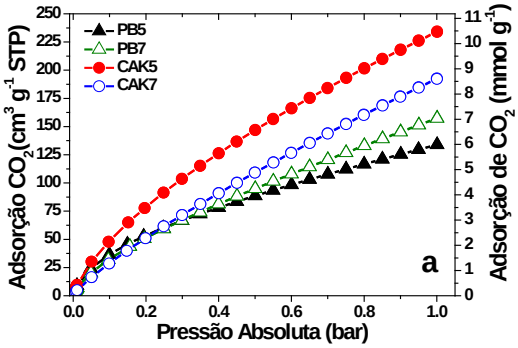


Fig.3 - Adsorção de CO_2 sobre os carvões.

4. Conclusões

Os carvões preparados a partir dos caroços de cajá mostraram-se amorfos e desorganizados. A temperatura mais baixa de pirólise (500°C) favoreceu a produção de carvões ativados com elevados volumes de poros, na faixa de 0,85-1,0 mm (0,4418 cm^3 g^{-1} - 89,0%), e uma distribuição de microporos altamente homogênea. Essas características foram significativas para obter materiais adsorventes superiores, atingindo 10,5 mmol CO_2 g^{-1}, a 0°C.

Referências

[1] PLAZA, M.G., et al.. Post-combustion CO_2 capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. Chemical Engineering Journal, v. 163, p. 41-47, 2010.

[2] DENG, S. et al.. Superior CO_2 adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. Chemical Engineering Journal, v. 253, p. 46–54, out. 2014.

[3] FIUZA Jr, R. A. et al.. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO_2 adsorption. Journal of Environmental Management, v.161, p. 198-205, set. 2015.

[4] BANSAL, R.C., GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Taylor&Francis, New York, 2005.

[5] LI, Y.Q., et al.. Ultrahigh Gas Storage both at Low and High Pressures in KOH-Activated Carbonized Porous Aromatic Frameworks. Scientific Reports. v. 3, 2420, 2013.

[6] LILLO-RÓDENASA, M.A. et al.. HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite. Carbon, v. 42, p.1305-1310, 2004.

REPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DO ENDOCARPO DO TUCUMÃ DO AMAZONAS PARA A REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO

V.L.I. Bentes[1], I.C.L. Barros*[2], P.R.C. Couceiro[1]
1 Universidade Federal do Amazonas, Manaus AM
2Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife PE
**iclbarros@gmail.com*

Resumo

O carvão ativado (CA) é um adsorvente amplamente utilizado para a remoção de poluentes orgânicos de sistemas aquosos, e estes podem ser preparados a partir de biomassas de resíduos agrícolas, agregando valor aos resíduos, produzindo materiais de baixo custo e reduzindo o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado desses resíduos sólidos no meio ambiente[1,2]. Neste trabalho foram preparados CA's a partir do endocarpo do tucumã do Amazonas moído e impregnado com H_3PO_4 na proporção 1:1, seguido de carbonização e ativação simultânea em forno mufla a 400 e 500 ºC, CA-400 e CA-500, respectivamente. Os CA's obtidos foram caracterizados por TG/DTG, FTIR, MEV, DRX e adsorção/dessorção de N_2 (BET). Ambos adsorventes apresentaram elevadas áreas superficiais que variaram entre 1104 a 1123 $m^2 g^{-1}$, com presença predominante de microporos e capacidade de remoção de 95 % da molécula do corante azul de metileno em meio aquoso após 240 min de contato.

Palavras-chave: carvão ativado, adsorção, endocapo do tucumã.

Abstract

Activated carbon (AC) is an adsorbent broadly used to the removal of organic pollutants of aqueous systems, and these can be prepared from agricultural biomass residue, bringing value together to the residue, producing low cost material and reducing environmental impact caused by the improper discard of solid waste in the environment[1,2]. In this paper AC's were prepared from Amazon *tucumã* endocarp ground and impregnated with H_3PO_4 in ratio 1:1, followed by concurrent carbonization and activation in muffle furnace at 400 and 500 ºC, AC-400 and AC-500, respectively. The AC's obtained were characterized by TG/DTG, FTIR, MEV, XRD and adsorption/desorption of N_2 (BET). Both adsorbents presented high superficial areas which varied from 1104 to 1123 $m^2 g^{-1}$, and with predominant presence of micropores and the removal capacity of 95% of the methylene blue colorant molecule in aqueous system after 240 min of contact.

Keywords: actived carbon, adsorption, tucumã endocarp

1. Introdução

O carvão ativado (CA) é considerado um excelente material adsorvente, com extensa aplicação na remoção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores, na purificação de vários compostos, dentre outras aplicações tecnológicas, devido suas propriedades especificas, tais como elevada área superficial, porosidade desenvolvida, alta estabilidade físico-química, alta capacidade de adsorção, de resistência mecânica, de reatividade superficial, devido a química de superfície do adsorvente[3-4]. Os CA's são preparados pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal, com especial atenção para os resíduos agroindustriais que são materiais com elevado teor de carbono, devido a possível presença de lignina, celulose e hemicelulose em suas estruturas. Isto permite o uso desses resíduos como

materiais precursores para a produção de carvão ativado, possibilitando a produção de materiais adsorventes alternativos, de baixo custo e promissores para a remoção de poluentes ambientais, além de agregar valor aos resíduos orgânicos, e por fim, contribuir para a redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado desses resíduos no meio ambiente[4-5]. Dentre os resíduos agroindustriais já utilizados como matéria prima para a produção de CA's, podemos citar, a casca de café[3-4], casca de avelã[6], casca de nozes [7], casca de coco [5,8], os quais apresentaram resultados satisfatórios e promissores para aplicação ambiental, como eficientes adsorventes alternativos, utilizados para a remoção de poluentes ambientais. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a preparação de carvões ativados utilizando como precursor, o endocarpo do tucumã do Amazonas, um resíduo agrícola gerado após o despolpamento do fruto maduro, caracterizar as amostras de CA's obtidas, e avaliar a capacidade adsortiva dos CA's para a remoção do corante azul de metileno, molécula de referência, em meio aquoso via processo de adsorção.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Resíduo do endocarpo do tucumã do Amazonas, ácido fosfórico P.A (H_3PO_4), moinho de facas, agitador magnético, estufa, forno mufla, cadinho com tampa, sistema de filtração a vácuo.

2.2. Metodologia

As amostras dos frutos de tucumã do Amazonas pós-beneficiamento foram coletadas no Mercado Central Adolfo Lisboa, situado no Centro da cidade de Manaus/AM. Os caroços in natura foram lavados, secos em estufa a 110 ° C por 24 h e quebrados com auxílio de um martelo para fins de separação do endocarpo e endosperma (Figura 1).

Fig. 1. (a) Amostra do resíduo do tucumã após despolpamento e (b) separação do endocarpo do caroço do fruto – destaque para o endocarpo (retângulo).

O endocarpo do tucumã foi moído a 30 mesh (0,6 mm) em moinho de quatro facas da SP-Labor (modelo SP-32), e as amostras moídas foram misturadas com o agente ativante H_3PO_4, na proporção 1:1 (m/m) sob agitação por 4 h em t.a.. Em seguida, as misturas foram secas a 110 ºC por 24 h, carbonizadas e ativadas simultaneamente em forno mufla até 400 °C e 500 ° C por 4h, com taxa de aquecimento de 10 ºC. min^{-1}, e depois lavadas com água destilada quente para remoção do agente ativante e de constituintes residuais até pH ~ 5, seguidas de secagem em estufa a 110 ºC por 24 h. Após peneiração, forma obtidas as amostras CA-400 e CA-500 sob forma de partículas com granulometria de 100 mesh. Os CA's preparados foram caracterizados por TG/DTG, FTIR, MEV, DRX e adsorção/dessorção de N2 (BET). O estudo da capacidade de adsorção do corante azul de metileno (AM) foi realizado pela adição de 10 mg de cada amostra de CA em 200 mL de solução de AM 10 mg L^{-1}, que permaneceu sob agitação magnética. Em intervalos de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 min foi retirada uma alíquota de cerca de 2 mL da solução do azul de metileno, a qual foi centrifugada em centrifuga Eppendorf, moldeo minSpin a 10.000 rpm por 4 min, e as concentrações remanescentes do AM foram quantificadas em espectrômetro na região do UV-visível (Genesys 10S), em λ = 665 nm, utilizando cubeta de quartzo.

3. Resultados e Discussões

As curvas TG do resíduo do endocarpo do tucumã *in natura* apresentou três eventos associados à perda de massa (Figura 2). A primeira perda de massa corresponde a umidade adsorvida, e o segundo evento à decomposição dos compostos voláteis, celulose e hemicelulose, típica da biomassa agroindustrial. Acima de 400 º C a perda é devido a decomposição da lignina, pois possui estruturas químicas mais resistentes, restando cerca de 3,5% relativo ao teor de cinzas da biomassa do resíduo do endocarpo do tucumã do Amazonas, o qual sugere apresentar as características relevantes como matéria prima promissora para a produção de carvão ativado, pois possui elevado teor de carbono e baixa quantidade de inorgânicos.

Os carvões ativados, CA-400 e CA-500, obtidos do resíduo do tucumã, apresentaram aspecto visual de pó fino, coloração preta uniforme e caráter não magnético (teste com imã de mão), além de rendimento de 53 e 47 %, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram elevada estabilidade térmica após o evento de perda de umidade, no intervalo de 100 a 500 ºC (Figura 3). A constante perda de massa em temperaturas superiores a 500 ºC, pode ser atribuída a dehidroxilação e decomposição térmica de estrutura de hidrocarbonetos de alta estabilidade térmica, grupos funcionais presentes na superfície dos materiais e gases como H_2, CO_2, NO_2 e P_2O_5.

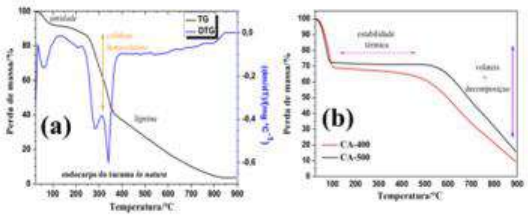


Fig. 2. Curvas TG/DTG do endocarpo do tucumã *in natura.* (a) e curvas de TG das amostras CA-400 e CA-500 (b).

Nos espectros de FTIR das amostras dos CA's foram observadas bandas de absorção em ~ 3400 cm^{-1}, atribuída ao estiramento vibracional de ligação O-H de álcool e água adsorvida na superfície do material e na região de 2923 e 2850 cm^{-1}, a vibrações de estiramento C-H de grupos metílicos e metilenos, sendo que em ~ 1600 cm^{-1}, às vibrações C=C de anéis aromáticos, típicos de material carbonáceo, CA. Os espectros de DRX de CA-400 e CA-500, apresentaram perfis gráficos semelhantes entre si, com reflexões alargadas próximos a 25 e 44,5º em 2θ característicos de estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo grafite, correspondente as reflexões nos planos *hkl* (001) e (002), respectivamente, que sugere ser compatível de material não cristalino, ou seja, carvão ativado.

As micrografias dos CA's apresentaram morfologias típica de matérias carbonáceos com porosidade desenvolvida (Figura 3).

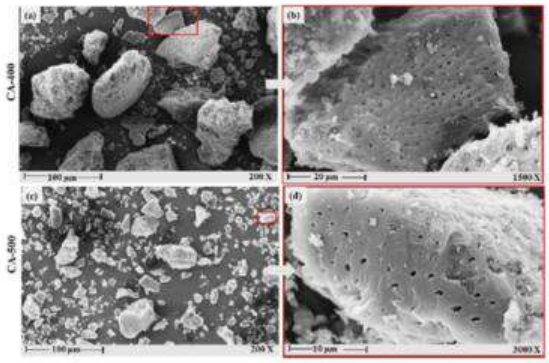


Fig. 3. Microimagens das amostras CA-400 (a) com ampliação de 1500 x (b) e CA-500 (c) com ampliação de 3000 x (d).

As imagens revelaram morfologia de estrutura de material grafítico, típico de CA, com presença de porosidade elevada em sua superfície, melhor evidenciada nas imagens ampliadas. De acordo com as isotermas de adsorção/dessorção de N_2, método BET, as amostras CA-400 e CA-500, comparadas com o carvão comercial Sigma-Aldrich (Figura 4), foram classificadas como isoterma do tipo I, que caracteriza material com microporosidade desenvolvida, também verificada pela elevada capacidade de adsorção sob pressão relativa menor que 0,1. Os CA's apresentaram áreas superficiais superiores ao do CA-comercial, sendo que a amostra CA-500, se destacou com maior área superficial, 1123 m^2g^{-1}.

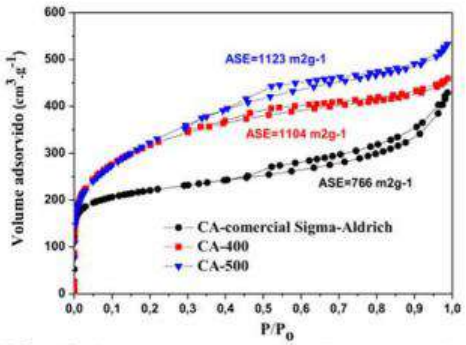


Fig. 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras CA-400, CA-500 e CA-comercial Sigma-Aldrich.

A figura 5 mostra a capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelas amostras de CA's do endocarpo de tucumã e do carvão comercial da marca Sigma-Aldrich, para comparação.

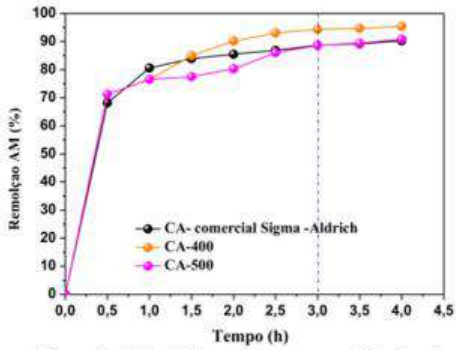


Fig. 5. Cinética da capacidade de adsorção do corante AM pelos CA's, CA-400, CA-500 e CA-comercial.

Para CA-400 e CA-500, é possível verificar que a velocidade de adsorção é maior nos primeiros 30 min, e o equilíbrio de adsorção é alcançado após 3 h de contato entre o adsorvente e adsorbato. Todos os CA's avaliados neste estudo, apresentaram elevada capacidade de adsorção do corante, AM com remoção na ordem de CA- 400 (95,4 %) > CA- 500 (90,7%) > CA- comercial (90 %) após 4 h de contato.

4. Conclusões

Os CA's preparados de resíduo do endocarpo do tucumã do Amazonas apresentaram elevada capacidade de remoção do corante AM via processo de adsorção, devido suas características identificadas, como área superficial elevada e presença de microporos, podendo serem utilizados como adsorventes alternativos, de baixo custo para aplicação na remoção de poluentes orgânicos presentes em sistemas aquosos.

Agradecimentos

A FAPEAM pelo fomento, a UFAM, ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica/INPA e a UFPA pelas análises realizadas.

Referências

[1] GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1226-1232, 2006.

[2] ABIOYE, A. M.; ANI, F. N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 52. P. 1282-1293, 2015.

[3] BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; LIANE, V.; GONÇALVES, M.; CÉSAR, M.; OLIVEIRA, C. A. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a Partir de Resíduos do Beneficiamento do Café. **Química Nova,** v.31 n.5, p.1048–1052, 2008.

[4] YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C.W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** n.46, p.218-235, 2015.

[5] DIZBAY-ONAT, M.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. **Industrial Crops and Products,** v. 95, p.583-590, 2017.

[6] KARACETIN, G.; SIVRIKAYA, S.; IMAMOGLU, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.110, p.270-276, 2014.

[7] COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. Revista Virtual de Química, v.7, n. 4, p.1272-1285, 2015.

[8] KULKARNI, S. J. ;TAPRE; R. W.; PATIL, S. V.; SAWARKAR, M. B. Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon. Procedia Engineering, v.51. p.300-307, 2013.

ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO ESFÉRICO

K. P. Lopes[1]*; S. V. Silva[1], M. B. Costa[1], V. J. Silva[1], D. Rabelo[2]
[1] *CCET-UEG;* [2] *IQ-UFG*
**klopes@outlook.com*

Resumo

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar um carvão ativado polimérico esférico (CAPE), a partir da resina Amberlyst-15 exaurida, para aplicação na adsorção de compostos fenólicos. A resina exaurida foi purificada com HCℓ, seguida de tratamento térmico a 573K, por 2h e carbonização a 1173K, na presença de gás nitrogênio, por 3h e, finalmente, ativada a 1173K, por 3h na presença de vapor d'água saturado com gás nitrogênio. O CAPE produzido foi caracterizado por medidas de área superficial, espectroscopia de FTIR, titulação de Boehm e MEV e empregado na adsorção de compostos fenólicos por meio do processo de batelada. O CAPE obtido apresentou-se no formato de esferas regulares, idênticas à Amberlyst-15, os espectros de FTIR mostraram bandas características do carvão. Já os resultados de adsorção mostraram que m-cresol teve maior adsorção que p-cresol, seguido de fenol e hidroquinona, indicando que o CAPE pode ser empregado na remoção desses compostos.

Palavras-chave: Carvão ativado, Amberlyst-15, Adsorção, Compostos fenólicos.

Abstract

The present work deals with the preparation and characterization a polymeric spherical activated carbon (SAC), from exhausted Amberlyst-15 resin, for application in the phenolic compounds adsorption. The exhausted resin was purified with HCℓ, followed by heat treatment at 573K for 2h and pyrolysis at 1173K in the presence of nitrogen gas for 3h and finally activated at 1173K for 3h in the presence of steam saturated with nitrogen gas. The SAC produced was characterized by surface area measurements, FTIR spectroscopy, Boehm titration and SEM and used in the adsorption of phenolic compounds by batch process. The SAC obtained was presented in the form of regular spheres, identical to Amberlyst-15, FTIR spectra showed bands characteristic of the activated carbon. The adsorption results showed that m-cresol had higher adsorption than p-cresol, followed by phenol and hydroquinone, indicating that SAC can be used in the removal of these compounds with good efficiency.

Key-words: Activated carbon, Amberlyst-15, Adsorption, Phenolic compounds.

1. Introdução

A preocupação com a poluição por compostos aromáticos tais como fenóis, bisfenóis, aromáticos polinucleares entre outros, vem crescendo em níveis internacionais, pois atinge solos, águas superficiais e subterrâneas. Para os poluentes orgânicos resistentes à degradação natural, os processos citados visam a um pré-tratamento para torná-los biodegradáveis ou de menor toxicidade ao meio[1].

As formas de tratamento dos efluentes industriais com estes poluentes orgânicos envolvem em sua maioria métodos de flotação, coagulação e tratamentos biológicos, tanto aeróbicos, quanto anaeróbicos. Esses métodos convencionais são eficientes na remoção de matérias orgânicas presente, porém, geram uma grande quantidade de resíduo como o lodo, o que ocasiona uma problemática nesses processos de tratamento. Nas últimas décadas, a adsorção de compostos fenólicos por carvão ativado (CA) vem

sendo extensivamente aplicada, levados a sua eficiência na remoção de substâncias orgânicas de massa molecular relativamente menor.

A produção de carvões ativados a partir das resinas de troca iônica exauridas, têm como vantagens o formato de esfera da resina que é preservada durante os processos de obtenção do carvão ativado e apresenta uma estrutura homogênea com alto teor de carbono e com elevada resistência mecânica[2].

A Amberlyst-15, é uma resina de troca iônica à base de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) fortemente ácida, contendo grupos sulfônicos em sua estrutura, que foram introduzidos por meio de reação com ácido sulfúrico. Esta resina apresenta um tempo de vida útil, a qual após o processo de exaustão é comumente descartada em aterros sanitários, ou é incinerada, gerando, nas duas situações sérios problemas para o meio ambiente. Como esse precursor se torna um passivo ambiental entre 3 a 5 anos, então produzir carvão ativado a partir de resinas de troca iônica exaurida, acaba sendo uma solução economicamente viável.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo preparar e caracterizar um carvão ativado polimérico esférico (CAPE), a partir da resina Amberlyst-15 exaurida, para aplicação na adsorção de compostos fenólicos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os principais materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: resina Amberlyst-15 exaurida, soluções aquosas de m-cresol, p-cresol, fenol e hidroquinona, nas concentrações de 40 gL^{-1}.

2.2. Metodologia

Inicialmente, a resina Amberlyst-15 exaurida foi purificada por percolação com solução aquosa de ácidoclorídrico (HCℓ) a 5% (m/m). Após o processo de purificação, cerca de 42 g da resina exaurida, foi transferida para uma cápsula de porcelana, a qual foi colocada em um forno elétrico do tipo mufla (marca CHINO), acoplado a um controlador de temperatura. Em seguida, promoveu-se o aquecimento do material a 573 K, por 2 horas, em atmosfera oxidante.

O material resultante da etapa anterior foi resfriado e transferido parauma cela de quartzo em formato de U, a qual foi colocada na mufla e carbonizado a 1173 K, por 3 horas, sob fluxo de gás nitrogênio.

O carvão polimérico esférico (CPE), produzido na etapa anterior foi novamentetransferido para a cela de quartzo em formato de U, sob leito de quartzo e foi ativado a 1173 K, por 3horas, sob fluxo de nitrogênio gasoso, saturado com vapor de água.

A caracterização física dos carvões ativados é determinada normalmente por suas propriedades texturais, que são determinadas por meio das isotermas de BET de adsorção e dessorção de N_2 a temperatura de 77 K, utilizando o aparelho ASAP 2010. Já a caracterização química foi feita pela determinação das características ácido-base da superfície do carvão ativado, por meio da técnica de titulação potenciométrica, seguindo o método de Boehm e pela determinação do PCZ, que é o ponto de carga zero, que é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. O CAPE também foi caracterizado por espectroscopia FTIR-ATR e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em testes na forma de bateladas por meio da adição de 50 mL de solução de cada um dos compostos fenólicos analisados em uma determinada massa de CAPE. Para a realização do experimento de adsorção, fez-se a pesagem de 0,02 g de CAPE e a transferiu para um Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se, em seguida, 50 mL da solução de cada um dos compostos fenólicos, na concentração de 40 gL^{-1} e fez-se a vedação com parafilme

para evitar o processo de evaporação. Posteriormente, os Erlenmeyers foram fixados em um banho ultratermostatizado do tipo *shaker*, e promoveu-se a agitação das amostras com uma velocidade de 250 rpm. Após um intervalo de tempo de 12 horas, cada um dos frascos foi retirado do banho e seu conteúdo filtrado e os compostos fenólicos residuais analisados por espectrofotometria de absorção na região do UV-Visível em um aparelho da marca BIOESPECTRO modelo TE-053 PC.

3. Resultados e Discussões

O CAPE obtido, após os processos de carbonização e ativação, ambos realizados a 1173 K, sob atmosfera de nitrogênio, manteve a forma esférica original da resina Amberlyst-15 exaurida, que foi utilizado como material precursor, com tamanhos variando de 650 a 800 μm. Os resultados indicaram que tais processos não interferiram na forma esférica do carvão ativado polimérico esférico, entretanto, as esferas apresentaram um tamanho menor que o da resina de troca iônica exaurida, como consequência da contração de volume causada pelos sucessivos tratamentos térmicos, que provocaram a evolução de gases e levaram a diminuição do tamanho inicial, conforme pode ser visto na Fig. 1.

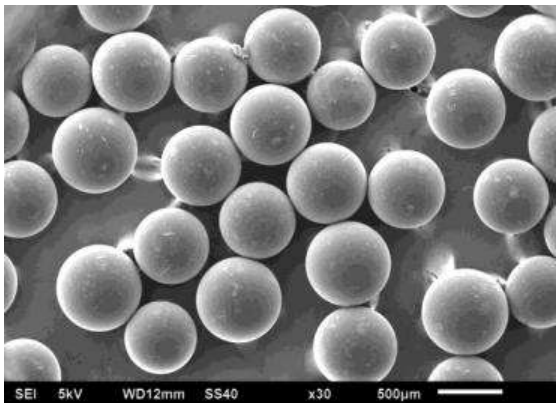


Fig. 1. Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CAPE obtido a partir da resina Amberlyst-15 exaurida, com ampliação de 30 vezes.

Por meio dos dados da Tabela 1 foi possível observar que após o processo de carbonização da resina Amberlyst-15 exaurida (amostra CPE) houve uma redução na área superficial específica (S_{BET}) e um pequeno aumento na área de microporos (S_{MIC}) em relação à resina exaurida original. Entretanto, após o processo de ativação (CAPE), pode-se observar que houve um aumento considerável na área superficial específica (S_{BET}) e na área de microporos (S_{MIC}) para tal amostra. O volume total de meso e macroporos (V) diminuíram, com a carbonização, mas praticamente não se alteraram após o processo de ativação, para ambas as amostras.

Tab. 1. Propriedades texturais da resina Amberlyst-15, do CPE e do CAPE.

Amostras	S_{BET} (m^2g^{-1})	V (cm^3g^{-1})	D (nm)
Amberlyst	242	0,90	50
CPE	130	0,12	25
CAPE	795	0,16	35

Os resultados obtidos da titulação de Boehm e o valor do mostram que a superfície do CAPE não se caracteriza por grupos ácidos fortes como os carboxílicos, mas especialmente por grupos fenólicos e lactonas. Praticamente não foram detectados sítios ácidos para a faixa de pKa< 5,0 (ácidos carboxílicos) e apenas 7,5% do total de centros ácidos correspondem à faixa de pKa de lactonas. Ou seja, 92,5% dos sítios ácidos referem-se à faixa de pKa do fenol. Os grupos fenólicos são extremamente fracos e sua desprotonação ocorre apenas em pH maior que 10.

A concentração total de sítios básicos, 0,40 $mmolg^{-1}$, reflete a contribuição dos planos grafíticos para o comportamento ácido-base da superfície.

De forma geral, esses resultados são concordantes com uma superfície levemente básica, PCZ ≈ 7,5, em que grupos ácidos e básicos são afetados de maneira diferente pelo pH do meio.

De acordo com os resultados obtidos, mostrado na Fig. 2, pode-se observar que a

adsorção, dos compostos fenólicos no CAPE é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao ponto de equilíbrio, mostrando que, as variações da concentração dos compostos fenólicos se relacionam diretamente com a velocidade na etapa de adsorção. Outro fator, resultante do comportamento, ocorre devido ao fato de que, no início da adsorção, há uma grande quantidade de sítios ativos vazios para a adsorção, e que, com o decorrer do tempo, este número de sítios ativos vazios vai diminuindo e começa a haver também a presença de forças repulsivas das moléculas dos compostos fenólicos já adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes [3].

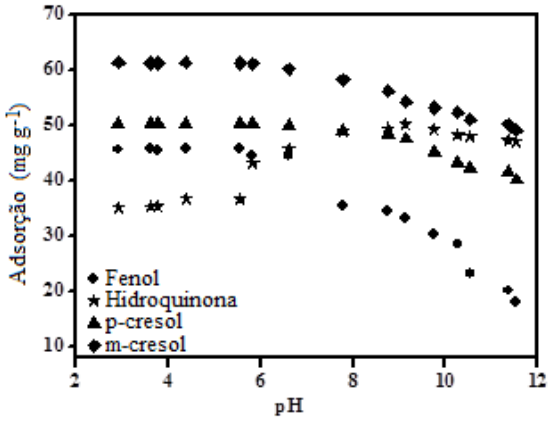


Fig. 2. Adsorção de compostos fenólicos no CAPE, em função do pH.

O pH da solução é um fator que influencia fortemente na adsorção, pois na superfície do carvão há a presença de grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas na superfície do carvão. O pH da solução afeta as cargas na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, ou seja interfere nos íons presentes. Uma observação comum, é que a superfície adsorve favoravelmente ânions com baixo pH na presença de H^+, ao passo que é mais favorável a cátions em elevados valores de pH, na presença de OH^- [3, 4]

Ao avaliar a variação do pH da solução no intervalo entre 2 a 12, pode-se concluir que, em valores de pH mais ácidos, resultou em uma menor eficiência de remoção para da hidroquinona e uma maior eficiência na remoção do fenol, principalmente nos valores de pH próximo ao 6, ao passo que, em condições básicas, a adsorção do fenol foi altamente afetada, favorecendo neste caso, a adsorção da hidroquinona, principalmente nos valores de pH próximo ao 8, conforme mostrado na Fig. 2. Estes resultados mostram que, mesmo com a oxidação rápida da hidroquinona a 1,4-benzoquinona em meio básico, o que provoca a diminuição da adsorção, os resultados apresentados resultaram numa alta concentração residual para a mesma, o queintensifica ainda mais, a baixa adsorção do CAPE em relação a hidroquinona em condições básicas [3].

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o CAPE produzido apresentou formato idêntico ao material precursor, no entanto com tamanho de esferas menores. O material produzido apresentou uma elevada área superficial específica e uma boa capacidade de adsorção dos compostos fenólicos, indicando que tal material apresenta boa características para ser empregado na remoção desses materiais, provenientes de efluentes contendo esses compostos.

Agradecimentos

Os Autores agradecem ao BIT/UEG, EDITAL CCB 002/2016, pelo apoio financeiro, ao IQ-UFG pelas medidas de área superficial, ao LabMic pelas análises de MEV e a BRASKEM Petroquímica pela doação da resina Amberlyst-15 exaurida.

Referências

[1] BARBOSA, C. S. et al. Remoção de Compostos Fenólicos de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado Preparado a partir do Aguapé (*Eichhorniacrassipes*): Estudo Cinético e de Equilíbrio Termodinâmico. Química Nova, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

[2] BRATEK, W.; BRATEK, K.; KUŁAŻYŃSKI, M. Properties and Structure of Spherical Sorbents From Waste Ion Exchange Resin. **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 87-102, 2003.

[3] WANG, H. L.; DONG, JIN.; JIANG, W. F. Study on the treatment of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) wastewater by ClO_2 in the presence of aluminum oxide as catalyst. **JournalofHazardousMaterials**, v. 01, n. 04, p. 347-348, 2010.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINA FENÓLICA OBTIDA A PARTIR DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO TANINO E DO LICOR NEGRO KRAFT INTEGRAL

W. M. Moreira[1]*; M.H.N.O. Scaliante[1]; M.L.Gimenes[1]; P.V. Viotti[1]
[1] *Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá*
**wardleison@gmail.com*

Resumo

Precursores alternativos de compostos fenólicos, a saber, licor negro kraft integral e tanino, foram submetidos à uma reação de polimerização por condensação em meio básico, visando a produção de resina fenólica. Por meio da análise textural e morfológica, verificou-se que a quantidade de licor negro e tanino influenciaram na distribuição de poros do material. No entanto, as resinas obtidas foram predominantemente macroporosas. Já o teor de formaldeído, assim como a quantidade de catalisador, influenciam diretamente na viscosidade do meio reacional e, consequentemente, na mobilidade molecular, no entrecruzamento da cadeia polimérica e na formação de porosidade. A análise química estruturalindicou a presença de estiramento dashidroxilas resultantes de associações poliméricas e mostrou a semelhança da resina fenólica com a estrutura dos seus materiais precursores, uma vez que há a predominância da deformação das ligações de carbonos insaturados, característicos de substâncias aromáticas.

Palavras-chave: Resina fenólica, licor negro, tanino, formaldeído.

Abstract

Alternative precursors of phenolic compounds, as the *Kraft* black liquor and tannin, were used for phenolic resin production by poly-condensation reaction with aldehyde in base medium. By the textural and morphological analysis, it was verified that the amount of black liquor and tannin influenced directly the material pores distribution. The obtained resins were predominantly macroporous. Moreover, the formaldehyde content, as well as the amount of catalyst, directly influencedthe reaction medium viscosity. As a result, it modifies the pores formation, once the viscosity promotes a change on molecular mobility and polymer chain crosslinking. The structuralanalysis indicated the presence of hydroxyl groups bonds stretching that results from polymeric associations. In addition, the presence ofunsaturated carbon bonds deformation, characteristic of aromatic substances,showedthe similarity between the phenolic resin and its precursor's materials.

Keywords: Phenolic resin, black liquor, tannin, formaldehyde.

1. Introdução

As resinas fenólicas são obtidas pela reação de polimerização por condensação de monômeros fenólicos com um aldeído[1]. Os compostos fenólicos comumentes utilizados são o resorcinol e o fenol, os quais possuem um custo elevado. Dessa forma, novos materiais fenólicos têm sido sugeridos por pesquisadores em busca de diminuir o custo de produção das resinas[2].

O licor negro é um composto rico em lignina, a qual possui natureza fenólica, e de baixo custo. O licor é um subproduto da indústria de papel e celulose, resultante da etapa de digestão dos cavacos de madeira que, atualmente, é usado como fonte energética nas indústrias. No entanto, uma parcela do licor negro pode ser desviada do processo e ser eficientemente aproveitada como aditivos e matéria-prima de produtos

de alto valor agregado[3]. Além da lignina, o tanino é outro composto fenólico em abundância na natureza e presente nas cascas das árvores.

Essas resinas, uma vez produzidas, podem ser utilizadas como precursores de óxido de grafeno, suportes de catalisador, fibras de carbono, adsorventes, eletrodos, supercapacitorese em isolamentos acústicos[4,5,6,7].

Diante do exposto, o presente trabalho objetiva a produção de resina fenólica a partir de um blend de licor negro integral e tanino.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O tanino utilizado em substituição ao fenol é do tipo condensado extraído de árvores Mimosa e comercializado pela empresa TANAC.

O licor negro *Kraft*, utilizado juntamente com o tanino como fonte de composto de natureza fenólica, foi doado pela empresa Klabin S/A.

Os demais reagentes utilizados para a síntese da resina foram obtidos da empresa Synth, sendo a solução de formaldéido 37% sem adição de metanol e o hidróxido de sódio com pureza superior a 97%.

2.2. Metodologia

As resinas foram produzidas pela reação de polimerização, a qual ocorre em três etapas.Na etapa da hidroximetilação do anel aromático, o licor negro é colocado em um balão de 3 bocas, sob refluxo, e aquecido até 70°C. Em seguida, adiciona-se, sob agitação, o formaldeído 37%. Na etapa de polimerização, o catalisador (NaOH) e o tanino são adicionados ao meio reacional. Ao término da reação, a mistura reacional é colocada em autoclaves seladas e mantidas em uma estufa, a 85 °C por 5 dias. Por fim, a etapa do tratamento térmico de cura da resina se dá ao acondicioná-las em uma estufa, a 100ºC por 30 min e 170 ºC por 2 horas, a fim de reforçar o entrecruzamento da cadeia polimérica.

As morfologias das resinas foram detectadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV)Bruker QUANTAX 200, as análises de espectrometria de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento Bruker VERTEX 70V e a análise textural das resinas foram obtidas por meio de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K empregando um equipamento Quantachrome NOVA-1200.

3. Resultados e Discussões

A síntese da resina fenólica foi realizada buscando investigar e analisar a influência dos parâmetros reacionais na produção e nas propriedades morfológicas e estruturais. Os fatores investigados foram as quantidades relativas de tanino (T), licor negro (L), formaldeído (F) e catalisador (C), conforme mostrado na Tabela 1.

Tab. 1. Quantidades relativas dos fatores investigados na síntese da resina fenólica.

	T/L	(T+L)/F	(T+L)/C
BBB	0,48	0,36	28,75
DBB	1,03	0,36	28,75
BDB	0,48	0,79	28,75
BBD	0,48	0,36	76,25

A Tabela 2 representa a resposta obtida pela análise textural das resinas pela adsorção e dessorção de nitrogênio. As variáveis de resposta analisadas foram a área BET e o volume de poros pelo método NLDFT.

Tab. 2. Influência da composição da resina fenólica nas respostas da análise textural.

	S_{BET}(m^2/g)	V_{MICRO}(cm^3/g)	V_{MESO}(cm^3/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)
BBB	2,8130	0,0010	0,0011	0,0021

DB				0,004
B	3,1350	0,0040	0,0009	9
BD				0,003
B	2,3470	0,0030	0,0008	8
BB				0,005
D	3,7580	0,0050	0,0007	7

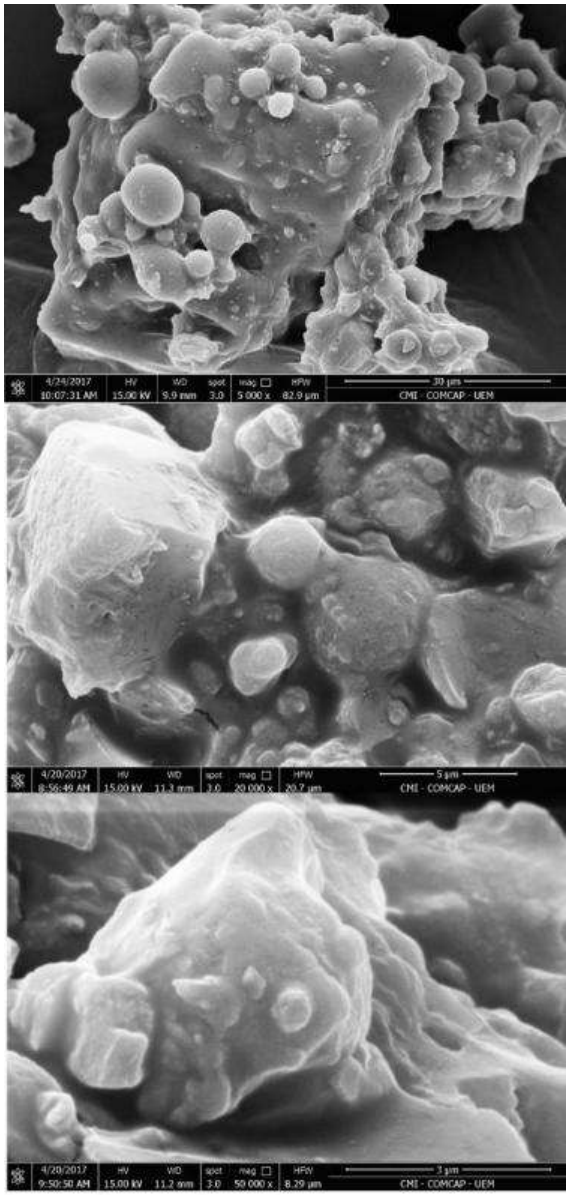


Fig. 1. Imagens da resina BBB observadas no MEV. (a) aumento de 5000X e escala de 30µm; (b) aumento de 20000X e escala de 5µm; (c) aumento de 50000X e escala de 3µm.

A lignina e o tanino são compostos fenólicos de diferentes tamanhos moleculares, sendo o tanino uma molécula menor (0,5 – 3 kDa) quando comparada com a molécula de lignina (1 – 100 kDa) [8,9]. Em decorrência dessa diferença, a lignina (menor razão T/L) favorece a formação de meso e macroporos, o que acaba por conferir uma menor área específica à resina. Por outro lado, o formaldeído tem como principal função promover o entrecruzamento das estruturas fenólicas. Sendo assim, o aumento do teor de formaldeído no meio reacional acarreta uma diminuição da viscosidade, facilitando a mobilidade molecular e favorecendo a formação de porosidade. Por fim, o aumento da quantidade de catalisador promove uma maior velocidade da reação, a qual é acompanhada por um aumento da viscosidade, o que acaba por dificultar a mobilidade molecular e no desenvolvimento de porosidade e crescimento do polímero.

A morfologia da resina também foi investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas, ilustradas na Figura 1, mostram a predominância da macroporosidade nas resinas sintetizadas, confirmadas pela baixa área específicaBET.

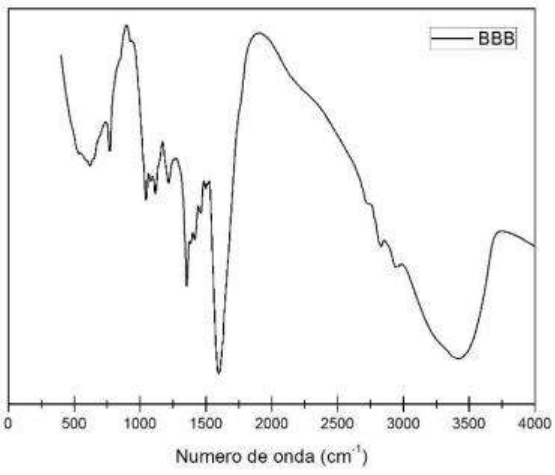


Fig. 2. Espectrograma FTIR obtido para a resina BBB.

As análises estruturais físicas e químicas para as resinas de diferentes composições não mostraram uma diferença estrutural significativa.

A análise por espectroscopia de FTIR, representada na Figura 2,apresentou uma banda intensa alargadaem 3050-3600 cm^{-1}, referente à vibração e estiramento da

ligação O-H dos grupos hidroxilas resultantes das associações poliméricas.As bandas observadas em2940 e 2830 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações C-H dos grupos alifáticos e dos aldeídos, respectivamente. Fracas bandas em 1600, 1500 e 1450 cm^{-1} são atribuídas às vibraçõesdos grupamentos C=C dos núcleos aromáticos presentes na lignina e no tanino. Em 1410 cm^{-1} tem-se a banda que corresponde à deformação e cisalhamentodas ligações C-H assimétricas dos grupos metila e em 1350 cm^{-1} a banda indicativa dapresença de ligação C=O de ácidos carboxílicos se faz presente. Abanda em 1215 cm^{-1}está associada ao estiramentodas ligações C-O presentes nos grupamentos fenólicos da estruturasda lignina e do tanino. A estrutura do tanino também pode ser evidenciada na resina nas bandas de 1115 e 1045 cm^{-1}, em que há o estiramento das ligações C-O-C assimétricos e simétricos, respectivamente. A região espectral compreendida abaixo de850 cm^{-1} é resultante da deformação das ligações C-H do anel aromático fora do plano [2,3,7,8,9].

4. Conclusões

O presente trabalho visa a produção de resina fenólica a partir de tanino e licor negro Kraft integral, como precursores baratos de compostos fenólicos. As condições de síntese da resina mostrou que os parâmetros reacionais influenciam diretamente na morfologia da resina. O licor negro, devido ao maior tamanho molecular da lignina, acarreta em uma diminuição da área BET e do volume de microporos. O formaldeído, por sua vez, favorece o entrecruzamento da cadeia polimérica, aumentando a porosidade e área específica da resina fenólica. Já o catalisador, por outro lado, só favorece a polimerização e a morfologia da resina quando presenteem quantidades ótimas, em torno de 2% (m/m). Independente das condições de síntese, a análise estrutural das resinas não mostraram uma diferença estrutural significativa. No entanto,as resinas apresentram uma baixa área específica. Logo, as suas propriedades podem ser melhoradas mediante a aplicação de um tratamento fisico ou químico, como a carbonização e a ativação química.

Referências

[1] THAKURA, V.K.; THAKURB, M.K..Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2014.

[2] AMARAL-LABAT, G. et al.Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels**. Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 274-282, 2012.

[3] RENDAL, C.G. et al.Compósitos de matriz poliméricacontendo nanografite expandido e negro de fumo condutivo. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN, Brasil.XXII CBECIMAT 2016.

.

[4] NASEEM, A. et al.Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016.

[5] DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano structured materials. **Reactive & Functional Polymers**, v. 85, p. 78–96, 2014.

[6] POPOVA, O.V.; SERBINOVSKII, M.Y. Graphite from hydrolysis lignin: preparation procedure, structure, properties, and application. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, p. 818−823, 2014.

[7]DIOSSA, G.; ZAPATA-BENABITHEA, Z.; CASTROB, C.D. Activated carbon bio-xerogels as electrodes for super capacitors applications. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 18 – 24, 2016.

[8] MONTEIRO, J. M.; DE ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

[9] SALIBA, E. O. S. et al.. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

ESTUDO DO POTENCIAL DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO

W.M. Moreira[1]*; P.V. Viotti[1], M.F. Vieira[1], O.A.A.dos Santos[1]
[1] *Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá*
**wardleison@gmail.com*

Resumo

O diclofenaco (DCF)é um fármaco pertencente à classe dos antinflamatórios que tem sido frequentemente detectado em ambientes aquáticos. Esse cenário tem acarretado crescente preocupação devido aos efeitos adversos à saúde causados pela exposição constante a esse micropoluente. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a adsorção de DCF em três diferentes carvões ativados, além de determinar o efeito do pH no processo. Para todos os pHs avaliados, o carvão ativado de babaçú obteve os maiores percentuais de remoção do fármaco, sendo a remoção máxima encontrada em pH ácido (71,21%). Devido às maiores remoções, o carvão de babaçú foi caracterizado morfologicamente, por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, e também pela determinação do ponto de carga zero. A caracterização indicou uma superfície altamente porosa em que as cargas elétricas se anulam em pH 7,3. Dessa maneira, o carvão de babaçú apresenta-se como um adsorvente com características promissoras na remoção de DCF.

Palavras-chave:Fármacos,Tratamento de água, Caracterização.

Abstract

Diclofenac (DCF) is a drug belonging to the class of anti-inflammatories that has beenfrequently detected in aquatic environments.This scenario has been calling attention due to the adverse health effects caused by the exposure to this micropollutant. This work aims to evaluate the diclofenac adsorption on three different activated carbons, as well as study the effect of pH on the process. For all the evaluated pHs, the babassu activated carbon showed the best drug removal parameter, with a maximum removal of 71.21 % at acid pH. Due to the greater removals, babassu activated carbon was morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy analysis and its point of zero charge was also determined. The activated carbon characterization indicated that babassu activated has highly porous surface in which the electrical charges cancel out at pH 7.3. Thus, CB shows as an adsorbent with promising characteristics in the removal of DCF.

Keywords: Pharmaceuticals; Water Treatment; Characterization.

1. Introdução

Nas últimas décadas, a contaminação dos ambientes aquáticos por contaminantes emergentes tem sido um alvo de crescente preocupação[1]. Os fármacos são micropoluentes que fazem parte desses contaminantes emergentes frequentemente detectados nesses ambientes, cujas principais fontes são os efluentes hospitalares e das indústrias farmacêuticas, e também do extensivo uso na medicina humana e veterinária[2].Cerca de 30-90% da dose consumida pode ser excretada como metabólitos ativos[3], os quais podem ser mais prejudiciais do que o composto original[2,3].

Devido ao fato dos fármacos não serem completamente eliminados pelo tratamento convencional de água, os compostos ativos

são encontrados em águas superficiais em baixas concentrações, na ordem de µm/L ou até ng/L[4], e a sua persistência no ambiente está relacionada, entre outros efeitos, ao desenvolvimento de superbactérias, deturpação endócrina[5] e resistência microbiana[6].

A demanda de tecnologias eficientes na remoção desses contaminantes tem aumentado constantemente. Dentre os métodos disponíveis,a adsorçãoem carvão ativado é comumente utilizada no tratamento de água devido à elevada área superficial do adsorvente (geralmente superior a 400 m²/g) e eficiência na remoção de compostos orgânicos[2].

O DCF é um fármaco antinflamatorio não esteróide considerado um dos 10 compostos mais comumente encontrados em ambientes aquáticos[7], e os riscos inerentes ao seu uso tem sido evidenciados na literatura[8,9].

Nesse contexto, objetivo do trabalho foi avaliar o potencial de adsorção de três diferentes carvões ativados na remoção de DCF de águas contaminadas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a ensaios foram utilizados carvão de dendê, carvão de babaçú e carvão de osso, fornecidos pela empresa Purific (Maringá - PR). O fármaco foi usado na sua forma salina (diclofenaco de potássio com pureza superior a 98%). Os reagentes utilizados na correção do pH foram HCl (Nuclear®, concentração de 36,5 - 40%) e NaOH (Synth®, 97% de pureza) ambos a 0,1 mol L^{-1}.

2.2. Metodologia

Para a preparação dos adsorventes, os carvões foram lavados com água sucessivas vezes, a fim de remover sujidades e o carvão de menor densidade. Posteriormente os carvões foram secos em estufa a 110 °C durante 24 horas.

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata e em sistema batelada a partir do contato de 50 mL de solução de diclofenaco 50 mg L^{-1} com 0,1 g de adsorvente. Para cada carvão testado, a solução do fármaco foi ajustada em pHs iniciais de 5, 7 e 10. As amostras foram agitadas em banho termostático a 25 °C, 150 rpm durante 6 horas, e, posteriormente filtradas em papel filtro. As concentrações foram mensuradas em um espectofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000) a um comprimento de onda de 276 nm, segundocurva de calibração.

As eficiências de remoção de diclofenaco, R%, e as capacidades de adsorção, q_t (mg g^{-1}) foram calculadas de acordo com a Eq. 1 e 2, respectivamente.

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)\,V}{m} \quad (2)$$

Em que C_0 e C_t são a concentração inicial e final de diclofenaco (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

O adsorvente com a maior eficiência de remoção foi caracterizado morfologicamente e determinado seu ponto de carga zero (PCZ). A caracterização morfológica foi realizada por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O PCZ foi determinado segundo metodologia chamada "experimento dos 11 pontos"[10].

3. Resultados e Discussões

A fim de avaliar o potencial dos carvões ativados na remoção de DCF, os mesmos foram avaliados nas mesmas condições em três diferentes pHs (5, 7 e 10). As eficiências de remoção determinadas após 6 horas de adsorção para cada adsorvente estão apresentadas na Figura 1.

Por meio da Figura 1, observa-se que o carvão de babaçú apresentou as maiores eficiências de remoção para os três pHs

avaliados, sendo a maior remoção encontrada em pH 5 (71,21%). Nessa condição, o carvão de babaçú apresentou uma capacidade de adsorção de 18,76 mg g^{-1}.

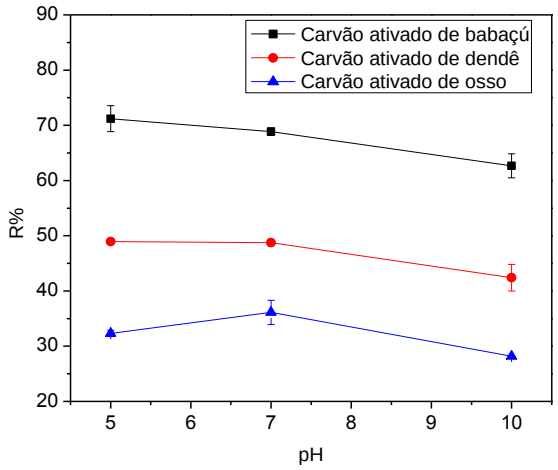


Fig. 1. Remoção de diclofenaco por adsorção em carvão ativado de dendê, carvão de babaçu e carvão de osso em diferentes pHs.

A análise do ponto de carga zero tem grande importância na caracterização, pois mostra como a superfície do adsorvente se comporta com a variação do pH do meio, auxiliando no estudo do mecanismo da adsorção. O PCZ determinado para o carvão de babaçú indicou que, em soluções com pH igual a 7,3, a superfície do adsorvente se tornaeletricamente neutra.

O DCF é um fármaco com características ácidas e apresenta um pka de 4,15[11].Por meio da análise do PCZ encontrado e do pka do DCF, é possível analisar as interações entre o fármaco e o carvão.Em soluções cujo pH é superior a 4,15, o DCF apresenta cargas negativas inerente à sua dissociação. Dessa forma, em pH10, o carvão ativado se encontra carregado negativamente e o DCF apresenta cargas negativas, acarretando em uma repulsão eletrostática, diminuindo a afinidade adsorvente-adsorvato[12].Já em soluções com pH 5, a superfície do carvão apresenta-se carregada positivamente, o que acarreta em uma atração eletrostática entre o carvão e o fármaco, favorecendo a adsorção. Dessa maneira, as interações eletrostáticas podem justificar o aumento da remoção de DCF com a diminuição do pH do meio.

Para um maior conhecimento do adsorvente, a análise de MEV foi realizada para o carvão de babaçu.A microscopia obtida a uma magnitude de 500x é apresentada na Figura 2.

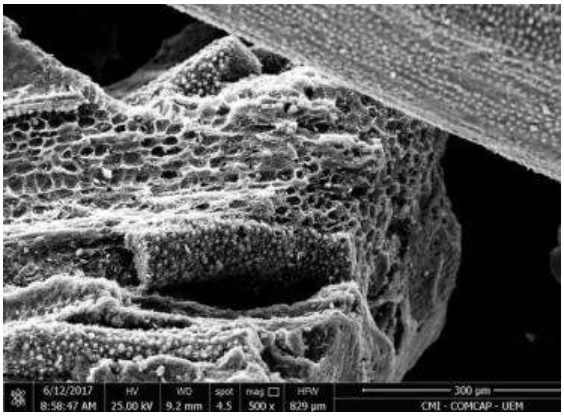


Fig. 2. Micrografia obtida por MEV a uma magnitude de 500 x para o carvão de babaçu.

Ao analisar a Figura 2 é possível visualizar claramente uma superfície altamente porosa e com poros relativamente homogêneos. Essa característica deve proporcionar elevada área específica ao carvão, o que auxilia na adsorção do fármaco.

4. Conclusões

Nesse estudo, foram avaliados três diferentes carvões ativados na remoção de DCF. O carvão de babaçú foi o adsorvente com o maior potencial de adsorção nas condições avaliadas, na qual apresentou uma eficiência de remoção significativa do fármaco. Os resultados obtidos e a caracterização realizada para o carvão de babaçú mostram que este se mostra como um adsorvente eficiente na remoção de DCF de águas contaminadas.

Agradecimentos

À Capes.

Referências

[1] NAM, S-W. et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphemeoxide in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 136, p. 20-26, 2015.

[2] ALVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal,** v. 283, p. 936-947, 2016.

[3] POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering,** v. 1, p. 64-73, 2014.

[4] LAROUS, S.; MENIAI, A.-H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 41, n. 24, p. 10380-10390, 2016.

[5] LI, Z. et al. Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** v. 119, p. 74-80, 2015.

[6] RODRIGUEZ-MOZAZ, S. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. **Water Research,** v. 69, p. 234-242, 2015.

[7] SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal,** v. 240, p. 443-453, 2014.

[8] DAS, D. et al. Diclofenac is toxic to the Himalayan Vulture Gyps himalayensis. **Bird Conservation International,** v. 21, n. 1, p. 72-75, 2011.

[9] MCGETTIGAN, P; HENRY, D. Cardiovascular Risk with Non-Steroidal AntiInflammatory Drugs: Systematic Review of Population Based Controlled Observational Studies. **Plos Med, v. 8,** e1001098, 2011.

[10] REGALBUTO, J.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, 2004.

[11] NAM, S-W. et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144-152, 2014.

[12] ZHAO, H. et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols,sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walledcarbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 235-245, 2016.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA MODIFICADOS COM CARVÃO ATIVADO PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

J. M. T. Souza[1,2,3]*; S. M. Z. Sebrão[1]; F. L. P. Pessoa[1]; R. Pfeifer[2,3]; P. Tamiasso-Martinhon[2]; C. Sousa[3]

[1]*Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB/ EQ/ UFRJ. Av.Athos da Silveira Ramos, nº 149, RJ, Brasil.* [2]*Laboratório de Físico-Química de Materiais e Eletroquímica – LFQME/ DFQ/ IQ/UFRJ. Av.Athos da Silveira Ramos, nº 149, bl. A, lab. 411-B, RJ, Brasil.* [3]*Laboratório Teórico e Experimental de Interfaces e Interfases – LATEXPII/ DFQ/ IQ/UFRJ. Av.Athos da Silveira Ramos, nº 149, bl. A, lab. 411-C, RJ, Brasil.*

**jmts.ufma@gmail.com*

Resumo

O tratamento de efluentes industriais figura entre as grandes preocupações de uma sociedade sustentável. Nessa perspectiva a quitosana (QT) vem sendo utilizada com grande sucesso. A QT é um biopolímero de baixo custo, renovável, biodegradável e de grande importância socioeconômica e ambiental. No presente trabalho, filmes poliméricos de QT modificados com carvão ativado foram obtidos pela técnica de *spin-coating*. As membranas obtidas foram caracterizadas pela técnica de Energia dispersiva de raios X (EDS). Através dos resultados obtidos empregando EDS foi possível otimizar a composição elementar que conferisse melhores características ao material desenvolvido. Os resultados obtidos sugerem que esses filmes poderão ser utilizados em aplicações eletroquímicas.

Palavras-chave: Quitosana, Carvão Ativado, Tratamento de Efluentes.

Abstract

The treatment of industrial effluents is among the major concerns of a sustainable society. In this perspective, chitosan has been used with great success. Chitosan is a bio-polymer of low cost, renewable, biodegradable and of great socioeconomic and environmental importance. In the present work, polymeric films of chitosan modified with activated carbon were obtained by the technique of spin-coating. The obtained membranes were characterized by EDS. Through the EDS results it was possible to optimize the elemental composition that gave better characteristics to the material developed. The results suggest that these films can be used in electrochemical applications.

Keywords: Chitosan, Activated charcoal, Wastewater treatment.

1. Introdução

A quitosana (QT) é um biopolímero natural proveniente da desacetilação da quitina. Além de características como a de ser renovável, biodegradável e de baixo custo, também apresenta um grande interesse industrial[1-4], podendo ser largamente aplicada a questões socioambientais[1], pois a QT possui baixa toxicidade.

Outro atributo muito útil da QT é sua capacidade de formar filmes por processos simples, que geralmente implicam na sua solubilização em um ácido fraco. Tal processo envolve a formação de um polímero catiônico - devido à protonação de seus grupos amino – que seguido de uma secagem apropriada, origina filmes com características mecânicas

interessantes. A modificação desses filmes tem sido estudada visando, por exemplo, tanto a sua aplicação no tratamento de efluentes industriais como nos tratamentos de água[5,9].

Nesse contexto, atualmente é estudada a associação de carvão ativado e compostos poliméricos para atuarem como adsorventes para o tratamento de efluentes industriais. De fato, o grande número de pesquisas científicas ao longo dos anos fez com que a adsorção em carvão ativado pudesse ser amplamente conhecida. Seu uso é considerado muito eficiente no tratamento de águas residuais, apresentando resultados satisfatórios em termos da eficácia da remoção de sabor, odor e cor, bem como de compostos orgânicos recalcitrantes[5-6].

Dentre as inúmeras técnicas de produção de filmes, foi adotada a técnica de *spin-coating*. A grande vantagem desse processo é a possibilidade da obtenção controlada de membranas com diferentes espessuras. O processo consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do material no centro do substrato. O substrato é sucessivamente colocado em altas rotações. A aceleração centrífuga faz o fluido se espalhar para as bordas do substrato, deixando um filme do fluído na superfície. A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do material, como viscosidade, taxa de secagem, percentual sólido, tensão superficial, etc.[7].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica (PA Vetec), sendo a água deionizada através do equipamento Milli-Q Gradiente da Millipore. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25 ± 1) ºC.

2.2. Metodologia

Os compósitos poliméricos foram obtidos em uma proporção 10,0 mg de QT (GD = 87,4% e MM= 10^4-10^6 g mol^{-1}) para 1,0 mL de ácido acético 1% (V/V). Dessa forma, pesou-se 2,0034g de QT e solubilizou em 200 mL de solução de ácido acético 1% (V/V), sob agitação contínua por 24h. Duas alíquotas da solução polimérica - (i) não-filtrada (30 mL) e, (ii) filtrada (15 mL) - foram neutralizadas com NaOH, 5 mol dm^{-3}, como ilustrado na Figura 1.

Fig. 1. QT em ácido acético (1% V/V).

A primeira modificação foi realizada na proporção 1:10 (mL/mg) de solução não-filtrada de QT e carvão ativado, sob agitação contínua por 3h, em temperatura ambiente, (25 ± 1) ^oC, como apresentado na Figura 2. A segunda modificação foi realizada nas mesmas condições experimentais, utilizando a solução de QT filtrada.

Fig. 2. QT em ácido acético (1% V/V) modificada com carvão ativado (1:10).

Os filmes foram obtidos pela técnica *spin-coating* utilizando um equipamento da marca Laurell WS 650. Os resultados da composição elementar, tanto do substrato, quanto dos compósitos de QT:Carvão ativado foram obtidos por Energia dispersiva de raios X (EDS), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Phenom, modelo ProX, acoplado ao EDS.

3. Resultados e Discussões

O compósito de QT e carvão ativo obtido a partir da amostra filtrada apresentou uma resistência mecânica superior àquela proveniente da solução de QT não filtrada. A resistência elétrica dos dois filmes obtidos foram praticamente a mesma. A solução polimérica de QT modificada com carvão ativado não-filtrada apresentou variação na resistência elétrica (Ôhmica) na faixa de 29 a 195 Ω e a solução filtrada entre 28 a 196 Ω (Figura 3).

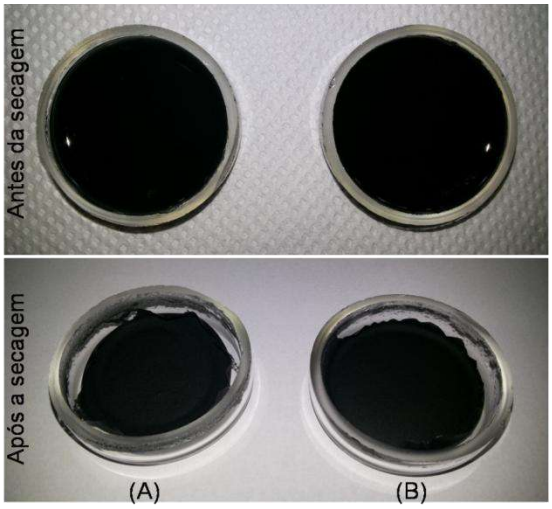


Fig. 3. Compósito de QT e carvão ativado após secagem sob temperatura ambiente. (A) QT Filtrada (B) QT não-filtrada.

Foram feitas análises apenas com o aço (branco) que denominaremos como L1 e L2 e no total confeccionou-se um total de 10 eletrodos.

As massas das amostras das soluções poliméricas filtrada e não-filtrada depositada pela técnica de obtenção de filmes finos, *spin-coating*, no substrato de aço inoxidável variaram entre 1,1 mg e 7,40 mg. Nesse trabalho serão apresentados os resultados obtidos para os eletrodos L4 e L5, referentes aos dois extremos de massa utilizada para a confecção do eletrodo.

Por meio da análise de EDS foi possível conhecer a composição elementar do aço utilizado: 44% de Ferro, 11% de cromo e 8,1% de níquel. O resultado caracteriza que o substrato utilizado se trata de uma liga Fe-Cr-Ni, no limite de ser um aço inoxidável austenítico, uma vez que temos uma percentagem de Cr superior a 10,50 %, e a presença de Ni.

Os resultados de EDS para as composições elementares da amostra L4 mostrou a presença de ferro, cromo e níquel (44,2%; 11,3% e 8,10%, respectivamente) referente à composição do substrato utilizado.

A Figura 4, ilustra a composição de L4, e apresenta as concentrações de carbono e oxigênio (26,6% e 9,77%) devido ao compósito carvão ativado e da QT.

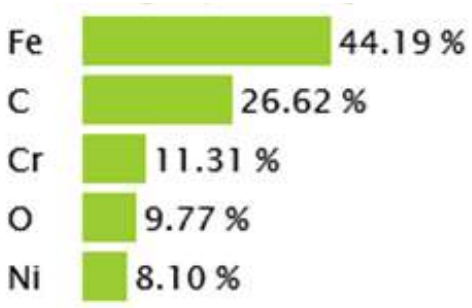


Fig. 4. Composição elementar do eletrodo L4 obtido por EDS.

A análise da composição percentual em massa de L5, relativa ao compósito QT:Carvão ativado, obtido a partir da solução de QT bruta (não-filtrada) modificada com carvão ativado, apresenta respectivamente as composições de 49,16 %, 44,16 % e 6,68 % de carbono, oxigênio e sódio respectivamente (Figura 5).

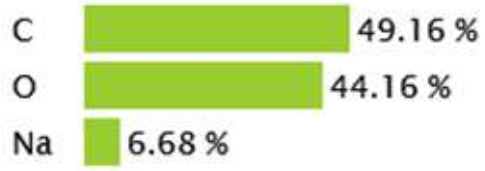


Fig. 5. Composição elementar do eletrodo L5 obtido por EDS.

A presença do carbono e do oxigênio nestas concentrações é devido ao carvão ativado e a quitosana. Já a presença do sódio é devido a utilização do hidróxido de sódio (NaOH 5 mol dm^{-3}) para neutralizar a solução.

4. Conclusões

A modificação da solução polimérica de QT com carvão ativado obteve resultados satisfatórios quanto à resistência mecânica. É possível obter filmes finos de boa qualidade pela técnica *spin-coating*. A composição elementar obtida por EDS foi essencial para direcionar os estudos desses filmes como adsorventes. De acordo, com esses resultados, foram obtidos filmes de QT modificada com carvão ativado para aplicação no tratamento de efluentes industriais, que já estão sendo testadas pelo grupo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio e financiamento do Grupo Interdisciplinar de Educação, Eletroquímica, Saúde, Ambiente e Arte (GIEESAA), a CAPES pela bolsa de doutorado concedida e ao Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR), do pólo de Xistoquímica do IQ/UFRJ.

Referências

[1] TAMIASSO-MARTINHON, P.; SOUZA, J. M. T.; SILVA, S. M. C.; PESSOA, F. L. P. P.; SOUSA, C. Water treatment: Chitosan associated with electrochemical methods. **Mat. Scienc. and Eng.** 10.1088/1757-899X/191/1/012008, 2017.

[2] MENDES, A. A; OLIVEIRA, P. C; CASTRO, H. F; GIORDANO, R. L. C. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, n. 5, 2011.

[3] SOUZA, J. M. T.; SILVA, S. M. C.; PESSOA, F. L. P. P.; TAMIASSO-MARTINHON, P. SOUSA, C. Avalição qualitativa e exploratória da viabilidade biotecnológica da quitosana. In: III Jornada Fluminense de Produtos Naturais, 2016, Niterói - RJ. III JFPN 2016.

[4] ALEXANDRE, S. A.; PEREIRA, F. V. P.; LAVALL, R. L. Nanocompósitos poliméricos preparados com quitosanas de diferentes massas molares: efeito de MWCNTs oxidados nas propriedades mecânicas. In: 6º Congresso Brasileiro de Carbono, 2015, Vitória - ES. Carbono 2015.

[5] GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

[6] MACHADO, L. M. O**. Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

[7] PRADO, D. A. **Fabricação e caracterização de uma célula solar à partir do polímero poli(n-vinilcarbazol) pvk dopado com perclorato de lítio**. Dissertação de mestrado apresentado à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

[8] SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.

[9] VIGILATO, M. A; HORN, M. M; MARTINS, V. C. A; PLEPIS, A. M. G. Preparação e caracterização de filmes de quitosana / nanotubo de carbono. In: SIICUSP, USP, São Paulo, SP, 2014.

ESTUDO POR RMN DE ^{1}H E ^{27}AL NO ESTADO SÓLIDO DE ÓXIDOS DE ALUMÍNIO NANOESTRUTURADOS SUPORTADOS EM CARVÕES ATIVADOS FISICAMENTE

Thierry R. Lopes[1,2]*, Wanderson S. Silva[1], Daniel F. Cipriano[1], Miguel A. Schettino Jr.[1], Jair C. C. Freitas[1]

[1] *Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos, Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES.*

[2] *Instituto Federal do Espírito Santo, Montanha, ES.*

**thierryrl@gmail.com*

Resumo

Carvões ativados contendo nanopartículas suportadas possuem interesse para aplicações em áreas como catálise heterogênea, eletroquímica e tratamento de água. Este trabalho descreve um estudo por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido de nanopartículas de óxidos de alumínio suportadas em um carvão ativado obtido por ativação física do endocarpo de babaçu. As amostras apresentaram área superficial específica superior a 1000 m^2/g, com valores dependendo do tempo de ativação, da massa de água utilizada na ativação e da temperatura de tratamento térmico. Os espectros de RMN de ^{1}H mostraram dois picos principais que apresentaram um deslocamento químico variável com a temperatura de ativação. Os picos mais largos foram associados aos núcleos ^{1}H em grupos aromáticos, sendo os outros associados à água adsorvida. Os espectros de RMN de ^{27}Al informaram o tipo de coordenação dos cátions Al^{3+} presentes em cada amostra, a qual foi modificada dependendo da temperatura de tratamento térmico.

Palavras-chave: Carvão ativado, Nanopartículas, Endocarpo de babaçu, RMN no estado sólido.

Abstract

Activated carbons containing nanoparticles are used for applications in fields such as heterogeneous catalysis, electrochemistry and water treatment. This work describes a solid state nuclear magnetic resonance (NMR) study of aluminum oxide nanoparticles supported on an activated carbon obtained by physical activation of the endocarp of babassu coconut. The samples had a specific surface area above 1000 m^2/g, with values depending on the activation time, the water mass used in the activation and the heat treatment temperature. ^{1}H NMR spectra showed two major peaks with chemical shift changing as a function of the activation temperature. The broader peaks were associated with aromatic groups and the other peaks were attributed to adsorbed water. The ^{27}Al NMR spectra revealed the type of coordination of the Al^{3+} cations present in each sample, which was modified depending on the temperature of the heat treatment.

Keywords: Activated carbon, Nanoparticles, Endocarp of babassu coconut, solid-state NMR.

1. Introdução

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos com importantes aplicações em processos de purificação da água, do ar e para a separação de misturas gasosas. Há diferentes tipos de carvões ativados e com diferentes distribuições de tamanhos de poros, porém todos eles apresentam uma estrutura comum formada por agregados de camadas de grafeno defeituosas. Por possuírem poros com tamanhos em muitos casos comparáveis com dimensões moleculares típicas, os processos de adsorção física na superfície

de carvões ativados são favorecidos por uma interação de van der Waals intensa para moléculas localizadas próximas das paredes dos poros[1].

Uma ferramenta útil na caracterização de carvões ativados é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido, pois é possível obter espectros informativos para materiais contendo fases cristalinas, nanocristalinas e mesmo fases amorfas, sendo assim possível a caracterização do ambiente atômico em materiais quimicamente heterogêneos e estruturalmente desordenados[2-4].

Este trabalho tem como objetivo estudar o ambiente químico de núcleos como ^{1}H e ^{27}Al em carvões ativados obtidos a partir do endocarpo de babaçu por meio de ativação física e em nanocompósitos constituídos por espécies nanoestruturadas contendo alumínio dispersas na estrutura porosa desses carvões ativados.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As amostras do endocarpo do coco do babaçu (EB) foram primeiramente cortadas em pequenos pedaços utilizando um moinho de facas, procedimento seguido por uma lavagem extensiva com uma solução aquosa de HCl (1 M). Essa lavagem foi realizada para a retirada de qualquer contaminante metálico adicionado ao pó do endocarpo de babaçu. Após esse processo, as amostras foram ativadas fisicamente utilizando um sistema de injeção de água em um forno tubular após o mesmo atingir a temperatura de 300 °C, sendo utilizadas temperaturas de ativação entre 500 e 800 °C. Todas as amostras foram preparadas nas mesmas condições experimentais. A nomenclatura dada a essas amostras foi EBF tendo como sufixo a temperatura de tratamento (em ºC). A amostra EBF800, por apresentar a maior área superficial, foi impregnada com nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)\cdot 9\,H_2O$) numa razão em massa de 1:1 e em seguida foi adicionado o hidróxido de amônio (NH_4OH) em excesso para ocorrer a precipitação das espécies contendo alumínio[5]. Essa impregnação durou 12 h em temperatura ambiente. A mistura foi então colocada para secar em uma estufa a 100 °C pelo período de 1 h. Após a impregnação e secagem, a amostra foi tratada termicamente a uma taxa de 5 °C/min, sob o fluxo de argônio, com tempo de permanência de 1 h nas temperaturas de 400, 700 e 1000 °C. Essas amostras foram então nomeadas de EBF800_Al_TX, onde o X representa a temperatura de tratamento térmico (em ºC).

2.2. Caracterização

A análise textural das amostras foi conduzida por meio do registro de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, usando o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome. Os valores da área superficial específica (ASE) foram determinados pelo método de Bunauer, Emmett e Teller (BET)[6], usando pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35.

Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Varian/Agilent VNMR 400 MHz (campo magnético de 9,4 T) e uma sonda de ressonância tripla. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro para experimentos com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) à frequência de 14 kHz. As principais condições utilizadas nos experimentos de RMN com excitação com pulso único (SPE) estão listadas na Tab. 1. As referências secundárias utilizadas para definição da escala de deslocamento em frequência (em ppm) foram adamantano e α-Al_2O_3 nos experimentos de RMN de ^{1}H e ^{27}Al, respectivamente.

Tab. 1. Condições experimentais utilizadas nos experimentos de RMN.

Núcleo	Spin	Freq. de RMN (MHz)	Pulso π/2 (μs)	Janela espectral (kHz)
^{1}H	1/2	399,73	3,0	100
^{27}Al	5/2	106,16	4,8	1250

3. Resultados e Discussões

Os resultados de análise textural, apresentados no eixo à direita do gráfico na Fig. 1, mostram que a ASE dos carvões ativados está relacionada com o tempo de ativação, a massa de água e a temperatura de tratamento térmico empregada.

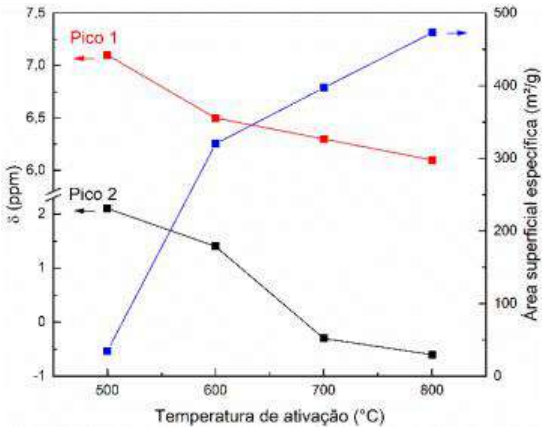


Fig. 1. Variação dos deslocamentos químicos dos dois picos observados nos espectros de RMN de ^{1}H e variação da área superficial específica com a temperatura de ativação.

No início do processo de tratamento térmico, ocorre a perda de substâncias voláteis produzidas com a pirólise da matriz lignocelulósica; a seguir, a ação do agente ativador (vapor de água) causa a perda de material menos organizado no carvão, originando uma rede de distribuição de poros[9]. Valores de ASE na faixa 1000-1300 m2/g foram obtidos aumentando o tempo de residência na temperatura de 800 ºC.

Os espectros de RMN de ^{1}H para as amostras EBF tratadas termicamente estão apresentados na Fig. 2. É possível observar dois picos principais e que apresentam um deslocamento químico variável de acordo com a temperatura de ativação de cada amostra. O pico com uma maior largura de linha (Pico 1) está associado aos núcleos ^{1}H em grupos ligados a carbonos aromáticos[6], enquanto que o pico com a menor largura de linha (Pico 2) está associado à água adsorvida com alguma mobilidade, de acordo com sua largura de linha relativamente reduzida[7,8].

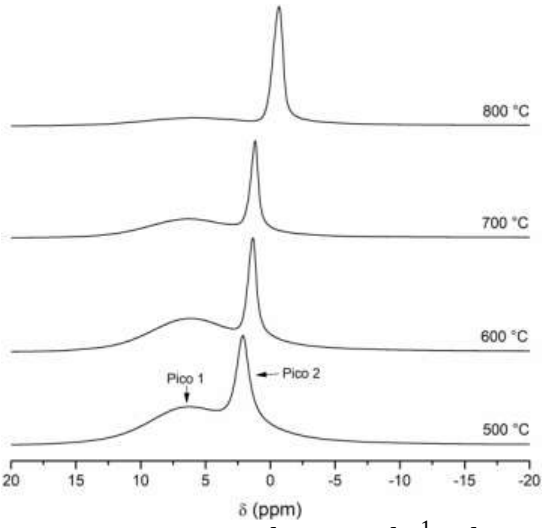


Fig. 2. Espectros de RMN de ^{1}H das amostras EBF tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

Observa-se uma tendência de migração de ambos os picos para valores menores de deslocamento químico de acordo com o aumento da temperatura de ativação da amostra, como pode indicado na Fig. 1, sendo inclusive atingidos valores negativos de deslocamento químico no caso do Pico 2 no espectro correspondente à amostra tratada a 800 ºC. Essa tendência é consistente com outros estudos sobre carvões ativados[8,10] e está associada ao o aumento dos efeitos devido às correntes eletrônicas em anéis ao longo das camadas tipo grafeno nos carvões tratados termicamente.

Os espectros de RMN de ^{27}Al SPE/MAS obtidos para a amostra EBF800_Al e para as amostras tratadas termicamente estão apresentados na Fig. 3. Os espectros confirmam a presença de compostos de alumínio em todas essas amostras, permitindo a distinção do tipo de

cátions Al^{3+} em cada uma das amostras tratadas[5]. Na amostra EBF800_Al (como preparada) pode-se observar que a fase formada é predominantemente octaédrica (unidades AlO_6), como indicado pelo pico principal em 11,9 ppm. Com o aumento da temperatura de tratamento, pode-se observar a ocorrência de alterações químicas nos compostos de alumínio presentes na matriz carbonosa, sendo detectada a presença de sítios tetraédricos (unidades AlO_4) e pentacoordenados (unidades AlO_5), com deslocamentos nas faixas em torno de 60-65 e 30-40 ppm, respectivamente.

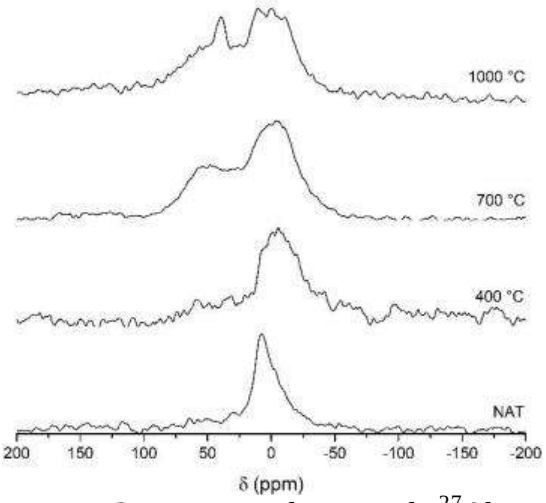


Fig. 3. Espectros de RMN de ^{27}Al SPE/MAS para as amostras EBF800_Al como sintetizada (NAT) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

4. Conclusões

O método utilizado para obtenção de carvões ativados fisicamente a partir do EB foi efetivo, sendo obtidos materiais com áreas superficiais específicas elevadas (na faixa 1000-1300 m^2/g) dependendo da temperatura e tempo de ativação. Os espectros de RMN de ^1H mostraram a presença de grupos ligados à estrutura aromática e de moléculas de água adsorvida na matriz carbonosa, enquanto que os espectros de RMN de ^{27}Al permitiram avaliar a natureza química e o grau de desordem estrutural dos compostos contendo alumínio.

Agradecimentos

NCQP/UFES, IFES, CNPq, Capes e Fapes.

Referências

[1] MARSH, H; RODRIGUEZ R. F., Activated carbon. **Elsevier**, 2006.

[2] SLICHTER, C. P., Principles of Magnetic Resonance vol. 1, Berlin, Heidelberg: **Springer**, 1990.

[3] FREITAS, J.; CUNHA, A.; EMMERICH, F., Solid-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methods Applied to the Study of Carbon Materials, **Chemistry & Physics of Carbon**, v 31, p. 85-170, 2012.

[4] KLINOWSKI, J., New Techniques in Solid-State NMR vol. 246, Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2005.

[5] LOPES, T. L. et al. Solid state ^{27}Al NMR and X-ray diffraction study of alumina–carbon composites, **Carbon**, v. 93, p. 751-761, 2015.

[6] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 2, p. 309-319, 1938.

[7] JÄGER, A.; SCHAUMANN, G. E.; BERTMER, M., Optimized NMR spectroscopic strategy to characterize water dynamics in soil samples, **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 917-925, 2011.

[8] XING, Y. Z.; LUO, Z. X.; KLEINHAMMES, A.; WU, Y., Probing carbon micropore size distribution by nucleus independent chemical shift, **Carbon**, v. 77, p. 1132-1139, 2014.

[9] KUMAR, P. B. G. et al. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (Hevea brasiliensis) and its adsorption kinetics, **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 922 – 929, 2006.

[10] HARRIS, R. K. et al. A magic-angle spinning NMR study into the adsorption of deuterated water by activated carbon, **Carbon**, v. 34, p. 1275-1279, 1996.

CARACTERIZAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS SUPERFICIAIS E DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DE BIOCARVÃO OBTIDO DA CASCA DE EUCALIPTO DA ESPÉCIE *Eucalyptusgrandis*PREPARADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

D.L.Polastreli[1]*; R.O.Alves[1], Y.R.Oliveira[1], U.G.Fávero[1]. D.Profeti[1], L.P.R.Profeti[1]

[1] *Departamento de Química e Física – CCENS – Campus Alegre - Universidade Federal do Espírito Santo*

*davilapolastreli@hotmail.com

Resumo

O biocarvão é um material constituído por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e grupos funcionais superficiais. A sua produção se baseia na pirólise de diferentes biomassas, sendo que a natureza destas e o tratamento térmico empregado conferem características distintas aos materiais. Com o intuito de avaliar o efeito da temperatura de pirólise (350°C e 600°C) nas propriedades superficiais do biocarvão oriundo de casca de eucalipto (*Eucalyptusgrandis*), neste trabalho foi determinado o Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), e foram identificados e quantificados os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e titulação de Boehm. Os resultados mostraram uma relevante diferença na proporção dos grupos lactônicos, carboxílicos e fenólicos em função da temperatura de síntese. Além disso, os valores de pH_{PCZ} do biocarvão pirolisado a 350°C e 600ºC foram 6 e 6,3, respectivamente. Esses resultados podem auxiliar na seleção de materiais adequados para adsorção de substâncias poluentes.

Palavras-chave: Eucalipto, grupos funcionais, ponto de carga zero.

ABSTRACT

Biocarbon is a material consisting of polycyclic aromatic hydrocarbons and surface functional groups. Its production is based on the pyrolysis of different biomasses, and the nature of these and the thermal treatment employed give different characteristics to the materials. In order to evaluate the effect of pyrolysis temperature (350 ° C and 600 ° C) on the surface properties of biofuel from eucalyptus bark (Eucalyptusgrandis), in this work the Zero Load Point (pHPCZ) was determined and identified and the functional groups present on the surface of the materials were quantified by Infrared Spectroscopy (FTIR) and Boehm titration. The results showed a significant difference in the proportion of the lactonic, carboxylic and phenolic groups as a function of the synthesis temperature. In addition, the pHPCZ values of the pyrolyzed biochar at 350øC and 600øC were 6 and 6.3, respectively. These results may help in the selection of suitable materials for the adsorption of pollutants.

Key words: Eucalyptus, functional groups, zero load point.

1. Introdução

Os biocarvõesconsistem em materiais obtidos através do tratamento térmico de biomassa,realizado sob baixa concentração de oxigênio e em temperaturas que variam de 350 °C a 1000°C.Os biocarvões apresentam diversas aplicações tanto no setor industrial, como adsorventes de substâncias poluentes, quanto em aplicações agrícolas, como condicionadores de solos[1].

A propriedade de adsorção é fortemente afetada pelas propriedades físicas e químicas do material, que podem conter em sua superfície elementos inorgânicos e grupos funcionais[2]. Assim, a caracterização debiocarvões é de suma importância, para avaliar a possibilidade de sua aplicação industrial[3].

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi determinar o ponto de carga zero (PCZ) e identificar os grupos funcionais presentes na superfície de biocarvão obtido pelo tratamento térmicode cascas de eucalipto da espécie *Eucalyptusgrandis*realizado em diferentes temperaturas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os reagentes (NaCl, NaOH, HCl, Na_2CO_3, $NaHCO_3$) utilizados nesse estudo foram de grau analítico.A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e a titulação de Boehm foram realizadas com o auxílio de um pHmetro (Quimis). O espectrômetro de infravermelho (Bruker, modelo Tensor 27) foi utilizado nas análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Um reator metálico hermeticamente fechado(SPPT-V60)foi utilizado para a pirólise da casca de eucalipto.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade de 18 MΩ, obtida com purificador MegaPurity.

2.2. Metodologia

O resíduo da casca de eucaliptoda espécie *Eucalyptusgrandis*foi submetido ao processo de pirólise nas temperaturas de 350 e 600 ºC. A pirólise foi conduzida em um reator metálico hermeticamente fechado com taxa de aquecimento de 6 °C min^{-1} até atingir a respectiva temperatura de síntese a qual foi mantida por uma hora.Após este processo, o reator permaneceu fechado por 24 horas até o resíduo atingir a temperatura ambiente.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material foi realizado adicionando-se 0,2 mg do biocarvão em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 $molL^{-1}$, em 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 $molL^{-1}$. Estas soluções contendo o material permaneceram em repouso por 24 horas. Posteriormente, as soluções foramfiltradas e o pH final foi mensurado.

Os grupos funcionais de caráter ácido presentes na superfície do biocarvão foram determinados segundo a adaptação da metodologia de Boehm[6]. Uma massa de 1,5 g do material pirolisado foi adicionada a 50 mL de uma das três soluções ($NaHCO_3$, Na_2HCO_3ouNaOH)devidamente padronizadas e com concentração de0,048 $molL^{-1}$. Após a adição das massas, as amostras foram agitadas em um uma mesa agitadora orbital (modeloAdamo) por 24 horas. Após agitação, as mesmas foram filtradas para remover o sólido e 10 mL da solução filtrada foi titulada sob atmosfera de N_2 para remoção de CO_2. As alíquotas das amostras foram tituladas com as soluções padrão de HCl ou NaOH. As análises de Infravermelho foram realizadas com o material diretamente sobre o acessório de ATR.

3. Resultados e Discussões

NasFiguras 1 (A) e (B) são mostrados os gráficos do comportamento do pH das soluções após 24 horas de contato entre os materiais e soluções com pH diferentes.

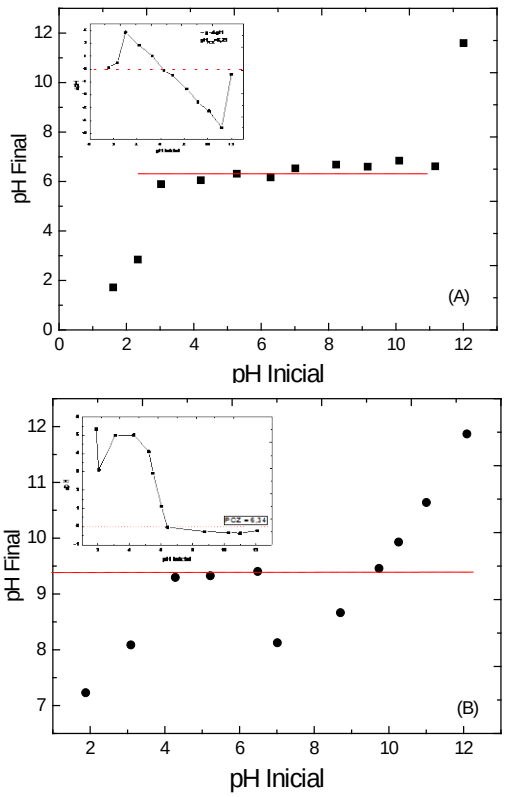


Fig.1: Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) da CEP a (A) 350ºC e (B) 600ºC.

O pH ao qual a carga da superfície do material tem um valor igual a zero é definido como o ponto de carga zero[4]. Ovalor do pH_{PCZ} fornece informações sobre as possíveis interações que a superfície do biocarvão pode sofrer quando aplicados em determinados meios reacionais[5].

Observou-se que o pH_{PCZ} da CEP pirolisada a 350º e a 600º ocorrem em 6,21 e 6,34, respectivamente. Infere-se que nestes valores de pH a carga superficial do material é neutra e, portanto, abaixo desses valores, há predominância de cargas positivas superficiais, enquanto que acima desses valores, há predominância de cargas negativas. Observa-se também que a temperatura de pirólise não influenciousignificativamente opH_{PCZ} dos materiais. Além disso, os valores de pH_{PCZ}indicam uma predominância de grupos funcionais ácidos na superfície dos materiais.

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais utilizados neste trabalho foi realizada pelas técnicas de espectroscopia na a região do infravermelho e método de Titulação de Boehm.

Normalmente, a superfície de materiais oriundos de biomassa pode ser composta por uma mistura complexa de grupos fenólicos, carboxílicos e lactônicos. Isto gera dificuldades na interpretação de espectros de Infravermelho desses materiais. Contudo, nos espectros das Figuras 2 (A) e (B) podem ser identificadas bandas relacionadas ao estiramento C=O (1550-1630 cm^{-1}) e C-O (1230-1320 cm^{-1}) bem como bandas relacionadas a deformação da O-H (1440-1395 cm^{-1}) de grupos carboxílicos/carboxilatos.

A visualização das bandas relacionadas aos grupamentos fenólicos foi dificultada por estas serem muito próximas das bandas relacionadasaos grupos carboxílicos/carboxilatos.Não foi identificada nenhuma banda relacionada à presença de grupos lactônicos.

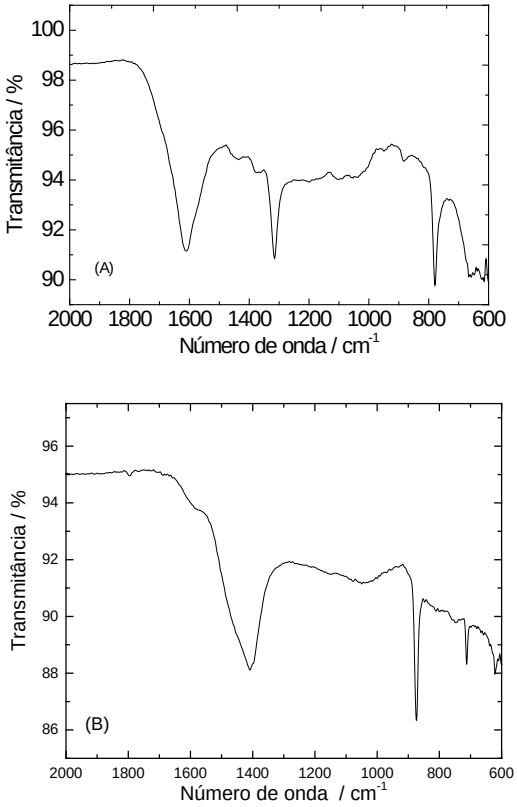


Fig.2: Espectro de infravermelho da CEP pirolisadas em (A) 350 ºC e (B) 600 ºC.

Desta forma, estes resultados indicaram que a superfície é composta majoritariamente por grupos carboxílicos/carboxilatos, não sendo possível descartar a presença dos grupos fenólicos e lactônicos com esta técnica.

No método de Titulação de Boehm, algumas soluções de compostos de caráter básico ($NaHCO_3$, Na_2HCO_3 e NaOH) são utilizadas para identificar grupamentos

específicos presentes na superfície do material. A solução de $NaHCO_3$ reage com grupos carboxílicos, a solução de Na_2HCO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos e a solução de NaOH reage com os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos[6]. Os resultados obtidos com esta análise também permitiram determinar quantitativamente a distribuição destes grupos nos materiais.

Na tabela 1 estão mostrados os valores encontrados referentes à quantidade de grupos funcionais ácidos presentes no material em estudo.

Tabela 1: Grupos ácidos presentes nos biocarvões

GruposFuncionais	**350 ºC (µmol/g)**	**600 ºC (µmol/g)**
Carboxílicos	155,0	51,2
Lactônicos	*	*
Fenólicos	124,0	*

*Abaixo do limite de detecção.

Como pode ser observado, ocorreu a formação de grupos ácidos carboxílicos, conforme já evidenciado pelas análises de FTIR. Além disso, não foram identificados grupos lactônicos em nenhum dos materiais com o método de Titulação de Boehm. Esses aspectos podem estar associadosà natureza do material de partida[7].

4. Conclusões

O estudo do pH_{PCZ} demonstrou que os materiais pirolisados em diferentes temperaturas tiveramvalores próximos e abaixo de 7,0, indicando um caráter superficial ácido. Adicionalmente, verificou-se que a temperatura de síntese não influenciou significativamente na natureza da superfície do biocarvão. Esses aspectos corroboram com a identificação dos grupos funcionais pela Titulação de Boehm e por FTIR, as quais evidenciaram a presença de grupos carboxílicos em ambos materiais. Não foram identificados grupos lactônicosnos materiais e grupos fenólicos estão presentes somente no biocarvão pirolisado em 350 ^oC.Esses aspectos podem estar associadosà natureza do material de partida.

Agradecimentos

AoPrograma de Pós-graduação em Agroquímica da Universidade Federal do Espirito Santo.

Referências

[1] CAMILOTTI, F.; ARQUES,O.M.; ANDRIOLI, I.; SILVA , A. R.; JUNIOR, L. C. T .; NOBILE, F.O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça**. Eng. Agríc.,** v.27, n.1, p.284-293, 2007.

[2] KODAMA,S.; SEKIGUCHI, H. Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmospheric pressure non-thermal oxygen plasmas. **ThinSolidFilms**,v. 506–507, p. 327– 330, 2006.

[3] CARVALHO, D. S; Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, 2013.

[4] DEOLIN, M.H.S.; FAGNANI, H.M.C.; ARROYO, P.A.; BARROS, M.S.A.D. Obtenção do Ponto de carga zero de materiais adsorventes. **Materials**, v. 174, p. 740–745, 2010.

[5] FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ. Chem. Lett.**v. 7,p.79–84, 2009.

[6] BOEHM HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**,v. 32, p. 759-769, 1994.

[7] FRANCISHETTI, J. Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. Tese (tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) Universidade de Brasília. UNB, Brasília-DF, 182.p.

SÍNTESE DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS UTILIZADO PARA DESCONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

S.L.Bazana[1]; C. Silveira[1]; B. A. A. Filho[2]; R.G.Gomes[3]; R. Bergamasco[1]*

[1] Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química 1;[2] Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Ciências Básicas da Saúde 2;[3] Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos 3

**ro.bergamasco@hotmail.com*

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar OG (óxido de grafeno), OGR (óxido de grafeno reduzido) e funcionalizar o OGR com nanopartículas metálicas de prata e cobre (OGR-AgCuO) para inativação de *Escherichia coli*. Mudanças físico-químicas significativas ocorreram durante a conversão química de OG para OGR, os materiais foram avaliados utilizando várias técnicas. A caracterização estrutural foi realizada por análise de Difração de Raio-X (DRX) e caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao EDS. A presença de nanopartículas de prata e cobre na superfície de OGR pode ser confirmada a partir do DRX. Os materiais OG e OGR não mostraram uma atividade bacteriana satisfatória, no entanto, no material funcionalizado com nanopartículas metálicas de (OGR-AgCuO) a inativação foi superior a 9 log de redução de bactérias, melhorando a qualidade antibacteriana da água. Portanto, pode ser considerado como um material potencial para purificação de água destinada ao consumo humano.

Palavras-chave: Grafeno, atividade antibacteriana, nanopartículas metálicas.

Abstract

The aim of the study is to synthesize GO (graphene oxide), reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide functionalized with metallic silver and copper nanoparticles (RGO-AgCuO) for the inactivation of *Escherichia coli*. Significant physico – chemical changes took place during the chemical conversion from GO to RGO, and the RGO composites were evaluated using various techniques. The structural characterization was performed by Diffraction X-Ray analysis (XRD) and morphological characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled to EDS. The presence of silver and copper nanoparticles on the surface of RGO can be confirmed from the XRD. The OG and OGR materials did not show satisfactory bacterial activity however, in the functionalized material with metal nanoparticles of (RGO-AgCuO) the inactivation was superior to 9 log reduction of bacteria, improving the antibacterial quality of the water. Therefore, it can be considered as a potential material for the purification of water intended for human consumption.

Keywords: Graphene, Antibacterial activity, metal nanoparticles.

1. Introdução

Com a industrialização e a urbanização a carga de vários poluentes nas águas naturais aumentou. Este aumento da poluição cria novos desafios para a proteção da qualidade da água das influências de diferentes atividades antropogênicas. Muitas tecnologias de

tratamento de água foram desenvolvidas para remover contaminantes químicos e patógenos [1].

As superfícies de grafeno funcionalizadas com metal e óxido de metal receberam grande interesse para a remoção de íons de metais pesados e outros poluentes como bactérias[2].

No presente trabalho foram sintetizados e funcionalizados os compostos de óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGR) e óxido de grafeno funcionalizado com nanopartículas metálicas (OGR-AgCuO), objetivando a inativação bacteriana mais especificamente *Escherichia coli* considerada um dos mais importantes indicadores biológicos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a síntese do grafeno foram utilizados flocos de grafite (100 mesh), ácido sulfúrico (95,0-98,0%), pentóxido de fósforo, persulfato de potássio, grafite pré oxidado, acido clorídrico (10%) permanganato de potássio peróxido de hidrogênio (30,0%), nitrato de prata, nitrato cúprico, nitrato de sódio, boro-hidreto de sódio, sorbato de sódio, etileno glicol e água deionizada. Todos os produtos de vidro foram lavados com água deionizada esterilizados, usando uma autoclave à 121 °C durante 15 min antes da utilização. A cepa *E.coli* (ATCC 11229) foi obtida no departamento de Ciências Básicas da Saúde da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

2.2. Metodologia

Para síntese do grafeno foi utilizado o método de Hummers modificado[3]. O método consiste em duas etapas a pré-oxidação e oxidação do grafite. Para a síntese de OGR- AgCu, foi utilizado o método de Dubey[2].

A caracterização estrutural foi realizada em Difratômetro de Raio-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu). Os difratogramas de Raio-X das amostras foram obtidos com ângulos de difração variando na faixa dos valores de 2θ entre 5° a 80º a uma taxa de 2°/min.

A caracterização morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (modelo Quanta 250, FEI Company) acoplado ao EDS.

Os ensaios foram realizados em batelada foi utilizada uma concentração de 0,5mg/mL dos materiais desenvolvidos para uma solução de *E. coli* 10^9 UFC, pH das soluções próximo a 7, as amostras foram deixadas em rotação orbital de 140 rpm à temperatura de 25 °C, nos tempos de pré - determinados para cada amostra. A cada tempo, foi retirada 1 mL da amostra , as amostras retiradas foram colocadas em placas de petrifilm individuais contendo meio de cultura, específico para *E. coli*, e posteriormente colocadas em estufa a 35°C. Após 24h, foram realizadas as contagens das bactérias em placas.

3. Resultados e Discussões

A presença de OG foi confirmada no espectro de DRX como mostra a Figura 1 por um forte pico de difração em 9,64 ° o que corresponde ao plano (0 0 1), a redução de OG foi confirmada por um pico fraco e largo a 25,78° (OGR) que corresponde ao plano (0 0 2), o que indica a oxidação completa de grafite e a formação de óxido de grafeno reduzido (OGR)[2].

A presença de nanopartículas de prata e cobre na superfície de OGR-AgCuO foi confirmada a partir do espectro de DRX. Os picos acentuados encontrados em 38,11°, 38,23°, 44,31°, 64,44° e 77,39º representam os planos cristalográficos de (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) respectivamente da prata. O CuO localizados no ângulo de 43,34 ° e 50,43° e atribuído à característica (1 1 1) e (2 0 0),

planos da estrutura de cristais cúbicos da fase de CuO[2, 4, 5].

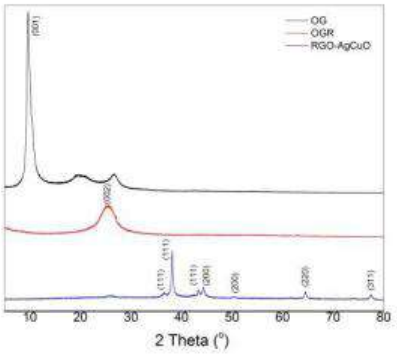


Figura 1-Difratometria de Raios-X de OG, OGR e OGR-AgCuO

O estudo morfológico como mostra a Figura 2, apresentam distintas morfologias entre OG e OGR Fig 2-A e 2-B respectivamente.

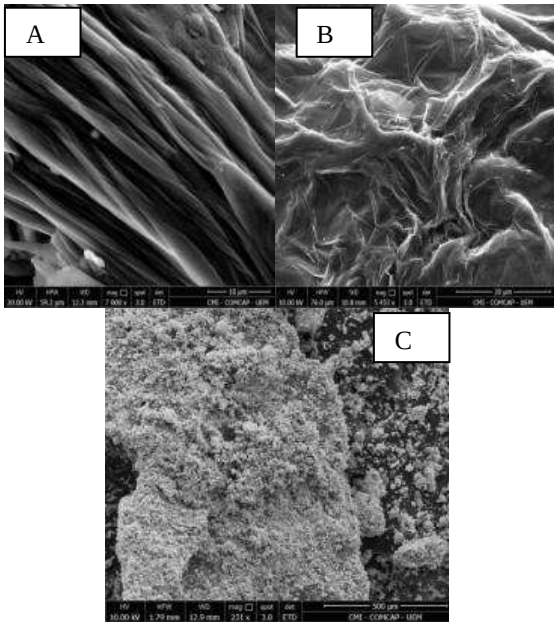


Figura 2-Imagens de MEV de (A) OG, (B) OGR, C (OGR-AgCuO)

A estrutura em camadas de OG como mostra a Figura 2-A indica a oxidação completa e a subsequente esfoliação de grafite. As imagens microscópicas de OGR revelaram uma estrutura enrugada resultante da deformação durante o processo de redução[2, 6].

Na micrografia de OGR-AgCuO como mostra a figura 2-C é notável que as partículas de Ag e CuO, estão fortemente ligadas na superfície do grafeno, estando distribuídas por toda folha de OGR sugerindo que existe uma forte interação entre as nanopartículas e o grafeno [2, 7]. Além disso, as análises de EDS confirmaram a presença de nanopartículas de Ag e CuO como mostra a Figura 3-C.

Os compostos de OG e OGR como mostrado na figura 3-(A) (B), apresentam carbono 53,3% e oxigênio 46,7% para OG e carbono 80,7% e oxigênio 19,3% para OGR.

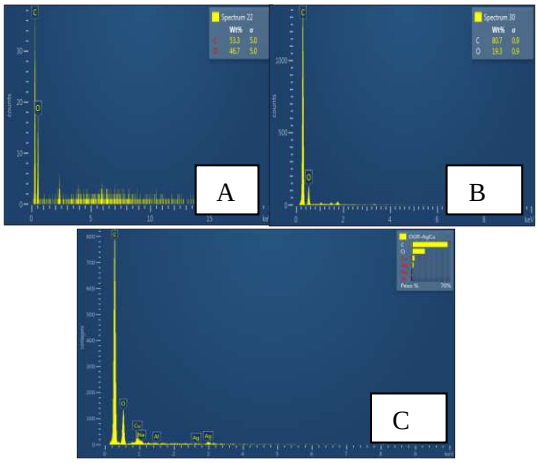


Figura 3-Análise de EDS de OG (A), OGR (B) e OGR AgCu(C)

As eficiências da inativação de *Escherichia coli* da água avaliada com OG, OGR e OGR-AgCu são mostradas na Figura 4, em termos de redução em log.

A eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água foi consideravelmente superior com OGR-AgCuO quando comparada à eficiência dos outros materiais sem a presença de nanopartículas. OGR-AgCuO, inativou completamente a bactéria em um tempo de 10 min.

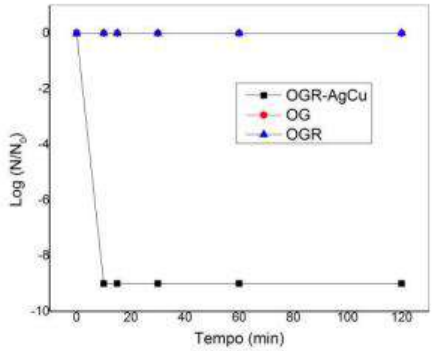


Figura 4-Inativação bacteriana de OG, OGR e OGR-AgCu expressa em LOG

A elevada eficiência obtida na amostra modificada OGR –AgCuO, pode ser explicada devido à pontencialização do efeito oligodinâmico da ação sinérgica da prata e cobre[8].

4. Conclusões

Mudanças físico-químicas significativas ocorreram durante a conversão química de OG para OGR. O OGR mostrou que é um material precursor a ser funcionalizado com nanoparticulas metálicas. Foi avaliada elevada atividade antibacteriana em relação à inativação de *Escherichia coli*, para OGR-AgCu.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil, pelo incentivo financeiro.

Referências

[1] SHANNON, M.A., et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature,** v.452, n. 7185, p. 301-310, 2008.

[2] DUBEY, S.P., et al. Synthesis and characterization of metal-doped reduced graphene oxide composites, and their application in removal of Escherichia coli, arsenic and 4-nitrophenol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v.29, p. 282-288, 2015.

[3] HUMMERS, W.S. and R.E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society,** v.80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

[4] DUBEY, R.K., et al. Synthesis and characterization of lanthanum(III) and neodymium(III) complexes containing various Schiff bases. **Journal of the Indian Chemical Society,** v.87, n. 9, p. 1047-1052, 2010.

[5] WANG, H., et al. Silver nanoparticles selectively deposited on graphene-colloidal carbon sphere composites and their application for hydrogen peroxide sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v.239, p. 1205-1212, 2017.

[6] GUERRERO-CONTRERAS, J. and F. CABALLERO-BRIONES. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics,** v.153, p. 209-220, 2015.

[7] YAO, Y., et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe3O4@graphene nanocomposite. **Chemical Engineering Journal,** v.184, p. 326-332, 2012.

[8] ZHAO, Y., et al. Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation. **Applied Surface Science,** v.266, p. 67-72, 2013.

MODELAGEM DA REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM DIFERENTES MATERIAIS ADSORVENTES

A.R. Vasques Mendonça[1]*; R.P. Campelo[2], N.S. Gomes[2], P.A. Lago[2], E.Resende Júnior[2]

[1,2]*Universidade de Brasília, UnB - LMC, LATEC e LDPQ – Instituto de Química – UnB.*

**andressa_vasques@hotmail.com, andressavasques@unb.br*

Resumo

O projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto deste processo de separação, pois estes reduzem os custos de implantação de tal operação. Assim, o estudo objetivou modelar o processo de adsorção de corante em coluna de leito fixo empacotada com diferentes materiais adsorventes como o carvão ativado comercial, adsorvente têxtil e adsorvente proveniente de lodo da estação de tratamento de água (ETA). Colunas de adsorção foram operadas na vazão de 2,5 mL/min contendo uma massa de adsorvente de 8,2 g e concentração de entrada de 50 mg/L e curvas de ruptura foram obtidas. Todos os dados foram modelados matematicamente por meio de modelos descritos na literatura e parâmetros importantes do processo de transferência de massa foram interpretados. Dados de porcentagem de remoção apontam que o adsorvente de ETA obteve um tempo de ruptura de 47,5 h, tempo 5,25 vezes superior ao carvão ativado e 47,5 vezes maior que o têxtil.

Palavras-chave: Adsorção, coluna de leito fixo, modelagem matemática.

Abstract

The design of a fixed-bed column is rather complex, thus verifying the importance of mathematical models in the design of this separation process, since these reduce the implementation costs of such an operation. Thus, the study aimed to model the adsorption process of dye in a fixed bed column packed with different adsorbent materials such as commercial activated carbon, textile adsorbent and adsorbent from sludge from the water treatment plant (ETA). Adsorption columns were operated at 2.5 mL flow containing an adsorbent mass of 8.2 g and an inlet concentration of 50 mg / L and rupture curves were obtained. All data were mathematically modeled using models described in the literature and important parameters of the mass transfer process were interpreted. Removal percentage data indicate that the adsorbent of ETA obtained a rupture time of 47.5 h, time 5.25 times higher than activated carbon and 47.5 times higher than the textile.

Keywords: Adsorption, fixed bed column, mathematical modeling

1. Introdução

A indústria têxtil brasileira é fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial. Porém, os efluentes líquidos das indústrias têxteis contêm alto teor de corantes e compostos orgânicos que causam sérios problemas de poluição à vida aquática em lagos, rios e mares, sendo que esses mesmos corantes são difíceis de remover dos efluentes por serem estáveis a luz, ao calor e biologicamente não-degradáveis. Assim, torna-se necessário o tratamento do efluente gerado. Neste sentido, processos de adsorção em leito fixo têm sido empregados [1] [2].

A coluna de adsorção de leito fixo é formada por uma coluna que contêm sólido adsorvente que irá remover a

substância desejada diluída em um fluído[3].

Em geral, não se opera uma coluna até o esgotamento, mas até um ponto de saturação onde o efluente tem uma concentração permissível. Essa concentração pode ser observada na curva de ruptura, ou breakthrough, sendo referida como concentração de breakthrough. As curvas de breaktrough são expressas em termos de concentração normalizada (definida como sendo a razão entre a concentração de soluto à saída da coluna e a concentração de soluto à entrada) em função do tempo, da vazão ou em função do volume de efluente [1] [4] [5].

Para a predição e compreensão das curvas de breakthrough, ou curva de ruptura, têm sido propostos diversos modelos matemáticos, como o de Thomas (Eq. 1) e Bohart-Adams (Eq. 2) [4].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp(\frac{k_{Th} q_0 m_c}{Q} - k_{Th} C_0 t)} \quad (1)$$

Onde, k_{Th}é a constante de Thomas, em L/min.mg;q_0 é a quantidade máxima de soluto adsorvida, em mg/g;m_c é a massa de adsorvente na coluna, em g; C é a concentração e C_0é a concentração inicial em mg/L e Q é a vazão em L/min[5].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp(kN_0\frac{Z}{u} - kC_0 t)} \quad (2)$$

Onde, *k* é a constante cinética de Bohart-Adams, em L/min.mg; N_0 é a capacidade de adsorção por unidade de volume do leito, em mg/L; *Z* é a altura do leito em cm; e *u* é a velocidade superficial em m/min[5].

Assim, esse trabalho teve como principal objetivo modelar o processo de adsorção de corante em coluna de leito fixo empacotada com diferentes materiais adsorventes visando predizer o funcionamento e condições ideais de operação.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados uma coluna de adsorção com 1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, alimentada por uma bomba peristáltica com uma solução de corante reativo RR2. Para a produção do adsorvente ETA, coletou-se lodo da estação de tratamento de água da CAESB-DF. Para a ativação química do material, utilizou-se solução de K_2CO_3 (2:1 m/m) e para a funcionalização do adsorvente, utilizou-se ácido acético 1M. A pirólise do material foi realizada em um forno do tipo mufla e a funcionalização foi realizada em batelada utilizando um shaker com controle de temperatura. Além disso, foram utilizados no empacotamento da coluna, adsorvente obtidode lodo residual de ETE de uma indústria têxtil, fornecido pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) (AT) e Carvão Ativado granular comercial (CC).

2.2. Metodologia

O lodo residual de ETA após coletado foi seco ao sol, a fim de estabilizá-lo microbiologicamente. Em seguida, moído e peneirado para selecionar uma granulometria de 400µm.Então, o material foi ativado quimicamente por impregnação com carbonato de potássio e pirolisado em cadinhos fechados em forno mufla durante duas horas a 600 ºC. Depois o material foi funcionalizado sendo colocado em contato com uma solução de ácido acético 1M por 2h. Finalmente, o material foi filtrado com água destilada até pH próximo da neutralidade. Foi realizada a análise de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de todos os adsorventes utilizados no empacotamento da coluna. Para a realização dos ensaios em coluna, a mesma foi empacotada com 8,2 g dos materiais adsorventes separadamente e utilizou-se uma solução de corante reativo RR2 na concentração de 50mg/L (pH 4,4) alimentada numa vazão

de 2,5mL/min. As curvas de ruptura foram modeladas com os modelos de Thomas e Yoon Nelson, como descrito por Oliveira (2009).

3. Resultados e Discussões

3.1. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero foi calculado para os adsorventes e os dados obtidos são apresentados na Tab.1.

Tab. 1.Ponto de carga zero dos adsorventes.

	ETA	CC	AT
pH_{PCZ}	6,41	6,22	6,29

Os resultados obtidos mostram que ambos adsorventes possuem carga de superfície levemente básica. O fator da carga de superfície pode ser determinante para a compreensão do fenômeno da adsorção de corantes reativos. Uma maior presença de óxidos e heteroátomos na superfície do adsorvente, levam a um desvio maior da neutralidade da carga. Por esse motivo, adsorventes dos lodos de ETA e Têxtil possuem carga mais básica em comparação ao carvão comercial, mais próximo de 6,0. Quanto mais básico o ponto de carga zero da superfície, maior sua afinidade com cátion, enquanto superfícies ácidas possuem afinidade com ânions. O corante RR2 é formado por 2 grupos SO_3^-. Para a adsorção desse corante por adsorventes de superfície básica, o pH da solução cumpre papel fundamental, pois os íons H^+ em solução são adsorvidos à superfície do sólido e por sua vez, aproximam os íons do corante reativo por balanceamento das cargas. Esse fenômeno é conhecido como "fenômeno da dupla camada elétrica" [6].

3.2. Curvas de Rupturae modelagem matemática

As Fig. 1, 2 e 3 apresentam as curvas de ruptura do Carvão Comercial (CC), Têxtil (AT) e ETA, respectivamente.

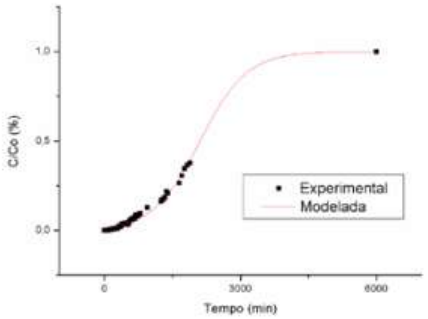


Fig. 1. Curva de Ruptura do CC.

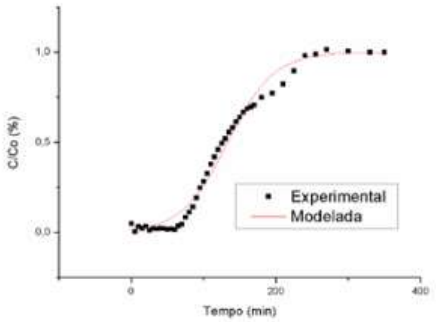


Fig. 2. Curva de Ruptura do AT.

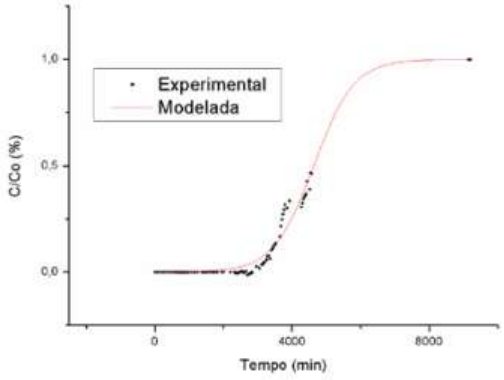


Fig. 1. Curva de Ruptura do ETA.

Ambos os modelos de Thomas e Bohart-Adams convergiram de maneira satisfatória. Isso aconteceu devido à semelhança dos modelos e à boa adequação aos pontos experimentais. O último ponto das curvas de ETA e CC foram estimados para que fosse possível a modelagem. Os parâmetros dos modelos de Thomas e Bohart-Adams são apresentados nas Tab. 2 e 3.

Tab. 2.Parâmetros dos modelos de Thomas.

Parâmetros	ETA	CC	AT
k_{Th}	3,41e-5	3,89e-5	6,27e-4
Q_0	86,74	39,06	2,47
R^2	0,96	0,98	0,98

Tab. 3.Parâmetros dos modelos de Bohart-Adams.

Parâmetros	ETA	CC	AT
k	3,41e-5	3,89e-5	6,27e-4
N_0	1.156,5	420,82	32,94
R^2	0,96	0,98	0,98

Nota-se que os valores para os parâmetros cinéticos, com o mesmo sentido físico, convergem para ambos os modelos. Para o modelo de Thomas, a quantidade adsorvida Q_0 foi superior para o ETA. No caso do modelo de Bohart-Adams, o parâmetro N_0 refere-se à capacidade de adsorção por unidade de volume de leito, em mg de corante por litro de coluna empacotada, sendo extremamente útil para um possível dimensionamento, também apontando a superioridade do ETA,como já apresentado nas Fig. 1, 2 e 3, que mostram que o tempo de ruptura também foi superior para ETA, seguido por CC e AT.A concentração de ruptura da coluna foi definida em 1ppm. Os respectivos tempos de ruptura são apresentados na Tab. 4.

Tab. 4. Pontos de Ruptura.

	ETA	CC	AT
Tempo (min)	2.960	320	62

4. Conclusões

O adsorvente ETA apresentou capacidade superior de adsorção em relação ao têxtil e ao carvão comercial, apontando a eficácia do processo de ativação e preparação desse adsorvente a partir do lodo residual. Os modelos matemáticos possibilitaram um bom entendimento das curvas de ruptura, apresentando parâmetros plausíveis e com boa capacidade de predição para as curvas descritas, a partir dos quais torna-se possível a compreensão do fenômeno e seu dimensionamento para escala industrial. A capacidade adsortiva foi verificada positivamente para todos os adsorventes.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química (IQ-UnB), Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Laboratório de Tecnologias Químicas (LATEC), Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB).

Referências

[1]VASQUES, A.R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes deEfluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. **Dissertação de mestrado**. Florianópolis,2008.

[2] SOARES, J.L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. **Dissertação de mestrado**. Florianópolis, 1998.

[3] ALMEIDA, A.M. Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo. **Dissertação de mestrado**. Curitiba, 2012.

[4] OLIVEIRA, P. Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada. **Tese de Mestrado**. Porto, 2009.

[5] OLIVEIRA, R. Adsorção de aluminio em sistema contínuo por coluna de leito fixo utilizando carvãoativado. **Dissertação de Mestrado**. Uberlândia, 2014.

[6] VASQUES, A.R; SOUZA, S.M.G.U.; VALLE, J.A.B.; SOUZA, A.A.U. Aplication of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile efluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.84 p.1146-1155. 2009.

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO BIOCARVÃO PROVENIENTE DA PALHA DE CAFÉ (*Coffea canephora p.*)

Y.R. Oliveira[1]*; U.G. Fávero[1], D.L. Polastreli[1], R. O. Alves[1], D. Profeti[1], L. P. R. Profeti[1]
[1]*Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, s/n -Guararema Alegre- ES*
**yagordeoliveira@gmail.com*

Resumo

Biocarvões obtidos a partir da pirólise da biomassa possui propriedades influenciadas pelas características da matéria-prima e condições térmicas empregadas na preparação. Desta forma, a caracterização superficial é de extrema importância na avaliação das propriedades de biocarvões, principalmente para aplicações destes materiais na remoção de íons metálicos contidos em efluentes. Assim, a influência da temperatura de pirólise da palha de café (*Coffea canephora P*) na formação de grupos funcionais e cargas superficiais foi investigada utilizando a metodologia proposta por Boehm, Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) e determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ). Os resultados indicaram a presença de grupos superficiais fenólicos, carboxílicos e lactônicos em diferentes proporções de acordo com a temperatura empregada no tratamento térmico (350 e 600 ^{o}C). Além disso, as cargas superficiais foram significativamente influenciadas pela temperatura de pirólise, sendo o PCZ ocorrendo em pH 7,0 e 9,0 para os biocarvões sintetizados em 350 e 600 ^{o}C, respectivamente.
Palavras-chave: Biocarvão, Ponto de carga zero, pirólise, grupos funcionais.

]

Abstract

Biocarbons obtained from the pyrolysis of biomass have properties influenced by the characteristics of the raw material and thermal conditions employed in the preparation. In this way, the surface characterization is of extreme importance in the evaluation of the properties of biocarbons, mainly for applications of these materials in the removal of metallic ions contained in effluents. Thus, the influence of the pyrolysis temperature of the coffee straw (Coffea canephora P) on the formation of functional groups and surface charges was investigated using the methodology proposed by Boehm, Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Zero Load Point PCZ). The results indicated the presence of phenolic, carboxylic and lactonic surface groups in different proportions according to the temperature used in the heat treatment (350 and 600 oC). In addition, the surface loads were significantly influenced by the pyrolysis temperature, with the PCZ occurring at pH 7.0 and 9.0 for the synthesized biocarbons at 350 and 600 oC respectively
Keywords: Biocarbon, Zero load point, pyrolysis, functional groups

1. Introdução

Os biocarvões podem ser definidos como o produto do tratamento térmico de materiais carbonáceos realizado sob baixa concentração de oxigênio e em temperaturas que variam de 350 °C a 1000°C. Durante este processo, conhecido como pirólise, a degradação térmica pode ser influenciada pela temperatura, pelo tempo em que o material permanece no reator e pela velocidade de aquecimento[1]. Ao final do processo, este material podeser utilizado para diversas finalidadescomo, por exemplo, condicionador de solo e como adsorvente de íons metálicos[2].

O biocarvão possui estrutura molecular carbonácea arranjada de forma desorganizada, formada por anéis aromáticosligados aleatoriamente. A porção inorgânica é formada por metais provenientes do material de origem e é

concentrado à medida que os materiais voláteis são liberados com o aumento da temperatura de pirólise.
O processo de pirólise resulta no desenvolvimento de grupos funcionais na superfície, alcoóis, ésteres, hidroxilas, carboxilas, etc. os quais contribuem com a capacidade de adsorção de íons no biocarvão[3].
Adicionalmente, o aumento da temperatura de síntese do biocarvão ocasiona a formação de estruturas aromáticas mais ordenadas, as quaispropiciam a formação de poros e, consequentemente, maior área superficial[4]. O aumento da porosidade com a temperatura é associado à remoção progressiva de voláteis dos poros e à condensação física e química da estrutura durante o processo de pirólise[5].Outro aspecto a ser considerado seria que a elevação da temperatura de pirólise poderia enfraquecer a estrutura molecular do material, acarretando na síntese de biocarvões mais vulneráveis à quebra, o que aumentaria a quantidade de partículas de dimensões menores[6].
Visto que a temperatura de pirólise é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado no processo de produção de biocarvões, o objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tratamento térmico nas propriedades superficiais de biocarvões obtidos da palha de café (*Coffea canephora*).

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalhopossuem grau analítico. As soluções foram preparadas em água ultrapura com resistividade de 18 MΩ.cm, purificada em purificador Mega Purity.

A pirólise foi conduzida em um reator metálico hermeticamente fechado, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6º C min^{-1}.
As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro (Quimis-Q48T) e com o auxílio deum agitador magnético Diag tech DT 3120H.
Os experimentos de FTIR foram realizados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Bruker-Tensor 27).

2.2. Metodologia

A matéria prima utilizada para a produção de biocarvão, foi a palha de café (PC) conilon, proveniente do Instituto Federal do Espirito Santo - Campus de Alegre, composta pela casca, polpa, pergaminho e grãos perdidos no beneficiamento.
Utilizou-se o processo de pirólise lenta em duas temperaturas (350º e 600 ºC), com tempo de permanência de 60 minutos nessas temperaturas. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. Esse material foi armazenado em local arejado e livre de incidência solar.
O procedimento para obtenção do ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões, consistiu em fazer a mistura de 20 mg do biocarvão em 20 mL de NaCl 0,1 mol L^{-1} sob 11 diferentes condições de pH inicial, variando de 1,0 até 12 pelo ajuste com HCl e NaOH. Após 24 horas em repouso, mediu-se o pH das soluções. O valor de pH onde ΔpH=0 é chamado de ponto de carga zero.
A caracterização dos grupos funcionais da superfície dos biocarvões foi realizada segundo a titulação de Boehm que identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de materiais carbonáceos, como grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR)[7].

3. Resultados e Discussões

O estudo do comportamento ácido-básico da superfície dos biocarvões provenientes da palha de café, em meio aquoso, foi feito através da determinação da PCZ. Os

resultados podem ser observados nas Figuras 1 e 2.

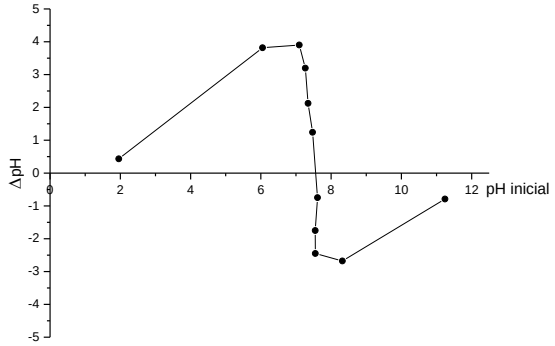


Fig. 1. Ponto de carga zero dos biocarvões pirolisados à 350ºC.

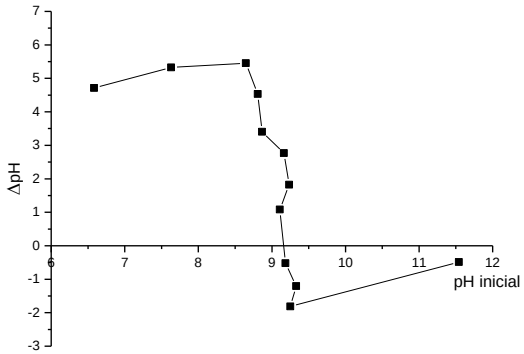


Fig. 2. Ponto de carga zero dos biocarvões pirolisados à 600ºC.

A determinação do PCZ dos biocarvões fornece uma significante contribuição para a caracterização dos mesmos, pois é uma informação útil sobre o comportamento das cargas na superfície em função do pH do meio.

O PCZ dos biocarvões pirolisados à 350ºC, encontra-se no valor de pH de 7,5. Já para os biocarvões pirolisádos à 600ºC, o PCZ encontra-se em pH próximo de 9. Estes valores indicam que a superfície dos biocarvões preparados em 350º é protonada em pH menor que 7,5, enquanto que a superfícies dos biocarvões preparados 600ºC protona-se abaixo do pH 9,0. Em valores de pH acima do PCZ, a carga superficial do biocarvão será negativa.Observou-se o aumento do PCZ conforme elevou-se a temperatura de pirólise.

Com o objetivo de investigar a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, utilizou-se a metodologia de titulação proposta por Boehm[7].De acordo com os resultados mostrados na tabela 1, os biocarvões apresentaram diferentes percentagens relativas aos grupos superficiais, conforme aumenta-se a temperatura de pirólise.

Foi possível comprovar que os biocarvões sintetizados a 350ºC apresentam os grupos carboxilicos e lactônicos, porémos grupamentos fenólicos estão ausentes. Por outro lado, os biocarvões pirolisados a 600ºC apresentaram apenas os grupos lactônicos. Estes resultados corroboram com os valores obtidos de PCZ, o qual foi mais elevado para o material preparado a 600 ^{o}C, indicando o caráter mais básico, uma vez que a elevação da temperatura tende a diminuir a quantidade de grupamentos de caráter mais ácido[8].

Tabela 1. Grupos ácidos da superfície dos biocarvão pirolisados.

Grupos superficiais ácidos	**Concentração (µmol g^{-1})**	
	350 °C	**600 °C**
Carboxílicos	98,6	0
Lactônicos	120,0	127,0
Fenólicos	0	0

O espectro de infravermelho dos biocarvões estão apresentados na Figura 3. De acordo com a Figura 3(A), as bandas localizadas entre 3700 e 3200 cm^{-1} podem ser associadas à presença de grupos OH intermoleculares provenientes de umidade ou de grupos fenólicos. Contudo, a presença de grupos fenólicos superficiais não foi detectada durante a titulação de Boehm. Bandas localizadas na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações N-H e O-H presentes em aminas e ácidos carboxílicos, respectivamente. Nesta região também podem ser observados picos atribuídos ao estiramento da ligação C-H provenientes de alcanos.

Grupos aminas também podem ser comprovados pelos picos presentes na região entre 1650 e 1580 cm^{-1},os quais correspondem à deformação da ligação N-H. Além disso, o estiramento da ligação C-N pode ser observado na região de 1250-1020 cm^{-1}, também referente à presença de aminas na estrutura.

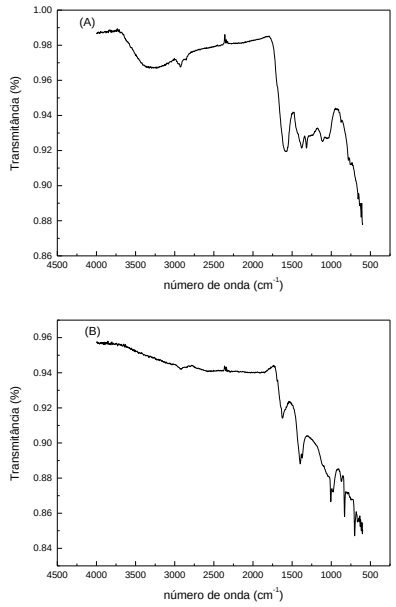


Fig. 3. Espectros de FTIR dos biocarvões pirolisados a(A) 350ºC e (B)600ºC.

A presença de grupos lactônicos pode ser evidenciada pelos picos nas regiões próximas a 1600 e a 1040cm^{-1}, referentes ao estiramento das ligaçõesC=O e C-O respectivamente. Estes grupamentos ocorrem nos espectros de FTIRdos biocarvões preparados nas duas temperaturas.
Esses resultados indicaram uma significativa influência da temperatura empregada no tratamento térmico do material de partida nas cargas superficiais, proporcionada pela presença ou ausência de grupos funcionaisna estrutura do biocarvão.

4. Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que a temperatura do processo de pirólise influencia diretamente as características superficiais dos biocarvões provenientes da palha de café. Observou-se o aumento no valor do PCZ e a eliminação dos grupos funcionais superficiais de caráter ácido conforme aumentou-se a temperatura de pirólise do material de partida.

Agradecimentos

AoPrograma de Pós-graduação em Agroquímica daUniversidade Federal do Espirito Santoe à Capes.

Referências

[1] SOHI, S. P. et al.A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47-82, 2010.

[2] TANG, J. et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, p. 653–659, 2013.

[3] LEHMANN, J. et al. Biochar for environmental management: an introduction. Biochar for environmental management science and technology. p. 1–9, 2009.

[4] SONG, W. et al. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 138–145, 2012.

[5] SHI, K. et al. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 102–108, 2015.

[6] ZORNOZA, R. et al. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. **Chemosphere**, v. 144, p. 122–130, 2016.

[7] BOEHM HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

[8] KIM, K.H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida). **Bioresource Technology**, Oxford, v. 118, p. 158–162, 2012.

CARBONOS ATIVADOS PREPARADOS ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS FLORESTAIS DA ESPÉCIE *MAGONIA PUBESCENS* (TINGUI) E ATIVAÇÃO FÍSICA EMPREGANDO-SE BAIXAS TEMPERATURAS PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.

R.V.P. Antero[1]*; S.S. Brum[1], A. R.Vasquez[1], S. B. de Oliveira[2], S. Ojala[3]

[1] *1Instituto de Química, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Universidade de Brasília;* [2] *Instituto Federal de Goiás, Campus Goiânia. Departamento de Química.* [3] *University of Oulu. PenttiKaiteranKatu 1, 90014 Oulu, Finlândia*

**victor.halle@yahoo.com.br*

Resumo

A carbonização hidrotermal (HTC) da biomassa tem recebido atenção nos últimos anos devido à sua capacidade de produção de materiais com diversas aplicabilidades. Neste contexto, hidrochars produzidos via HTC são agora de interesse como precursores de carbonos ativados. Dessa forma, relata-se uma nova metodologia para o desenvolvimento de materiais de carbono ativo com estrutura porosa desenvolvida e área superficial superior a 400 m^2/g, produzidos por uma combinação de carbonização hidrotermal como substituta à etapa preliminar de pirólise e, ativação física com vapor d'agua em baixas temperaturas. Os materiais desenvolvidos a partir de resíduos florestais da biomassa *Magonia pubences* (Tingui) oriunda do cerrado se mostraram eficientes para remoção do poluente orgânico Bisfenol A (BPA). Os resultados observados demonstraram o carbono ativo preparado em baixas temperaturas como um adsorvente promissor e superior ao carbono ativado comercial (CAC) para a remoção de BPA e MB em solução aquosa.

Palavras-chave: Carbonização hidrotermal. Hydrochar. Magonia pubences. Carbono Ativado

Abstract

The hydrothermal carbonization (HMT) of biomass has received attention in recent years due to its ability to produce materials with different applications. In this context, hydrochars produced via HTC are now of interest as precursors of activated carbons. Thus, a new methodology for the development of active carbon materials with a porous structure developed and a surface area of more than 400 m2 / g, produced by a combination of hydrothermal carbonization as a substitute for the preliminary pyrolysis step and physical activation with water vapor at low temperatures. The materials developed from forest residues from the biomass Magonia pubences (Tingui) from the cerrado were efficient for removal of the organic pollutant Bisphenol A (BPA). The observed results demonstrated the active carbon prepared at low temperatures as a promising adsorbent and superior to commercial activated carbon (CAC) for the removal of BPA and MB in aqueous solution.

Key words Hydrothermal carbonization. Hydrochar. Magonia pubences. Activated Carbon

1. Introdução

Os carbonos ativados (CAs) encontram muitas aplicações no tratamento da água, em uma variedade de indústrias como alimentos, farmacêutica; petrolífera; automobilística, nuclear, armazenamento de gases, etc[1]. Esses materiais são geralmente sintetizados a partir de biomassa utilizando agentes físicos (CO_2, vapor, etc.) e ativadores químicos (tipicamente, $ZnCl_2$ e H_3PO_4) ou uma combinação de ambos[1,2]. As duas rotas são impulsionadas pela energia. Além disso, o alto custo das CAs obtidos tem estimulado o interesse por pesquisas a partir de precursores mais baratos e através de um processo eficiente em termos energéticos[3], o que tem levado à introduçãoda carbonização hidrotermal (HTC).

A biomassa no processo HTC é aquecida em suspensão aquosa entre 150-250 ° C num sistema fechado para produzir o hydrochar sólido, rico em carbono[4,5]. A síntese CAs altamente porosos com base nos produtos da HTC é de grande importância, uma vez que hydrochar exibe propriedades especiais - particularmente a presença de grupos funcionais oxigenados (GFO) que tendem a promover os processos de ativação[6]. Além desses fatores, condições leves de processamento e simplicidade do processo hidrotérmico tornam ainda mais atraente o uso da HTC no desenvolvimento de carbonos ativados[7,8].

Nesse aspecto, o trabalho em desenvolvimento enfatiza o emprego das

cascas da *Magonia pubesces* (MP) como precursor para a preparação de hidrochar e posteriormente ativado por ativação física com vapor d'água para remover Bisfenol-A (BPA)- compostos orgânico tóxico incluído na classe dos contaminantes emergentes[9]. A espécie vegetal em análise foi escolhida porque é altamente abundante e pouca explorada cientificamente, além de possuir estrutura lignocelulósica adequadas, componentes amplamente abordados como responsáveis pelas potencialidades estruturais dos carbonos ativados.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As cascas do fruto da espécie *Magonia pubescens* (Tingui) utilizadas foram coletadas em região de cerrado localizada no estado de Goiás.

2.2. Ensaios de carbonização hidrotermal

Os hydrochars (HT) foram obtidos a partir das reações hidrotermais desenvolvidas empregando-se uma autoclave de aço inoxidável e temperaturas de 170 (HT1) e 180 ºC (HT2).

2.3. Preparação dos carbonos ativados

Os hydrochars (HT) obtido conforme descrito anteriormente foram ativados com vapor d'água. Para os testes utilizou-se um fluxo de 50 ml/min., aquecendo a 10 ° C/min até 700 °, com tempo de ativação de 3h. Ao final do processo obtiveram-se as amostraCarbono Ativado Fisicamente (CAF-HT): CAF-HT1 (carbono ativado fisicamente a partir do hydrochar obtido a 170 ºC) e CAF-HT2 (carbono ativado fisicamente a partir do hydrochar obtido a 180 ºC).

2.3. Métodos de caracterização

Os materiais foram caracterizados quanto às composições elementares (C, H, N e O), área superficial específica (BET) e estrutura porosa (BJH).

2.4. Avaliação da capacidade de adsorção de Bisfenol A (BPA)

As isotermas de adsorção de BPA em CAF-HT e a capacidade máxima de adsorção foram conduzidas analisando os dados através dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme metodologia consolidada na literatura(9,10).

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização química da biomassa, hydrochar e do hydrochar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio da biomassa *in natura* foram de 43.04%, 5.46%, 0.54% e 50.96%, respectivamente, como se observa na Tab. 1.A ativação dos hydrochars resultou em um acréscimo adicional no conteúdo de C e uma diminuição no resto dos elementos, sugerindo que a temperatura HTC exerce influência significativa sobre as composições elementares dos carbonos derivados da ativação dos hydrochars HT

Tab. 1. Análise para biomassa Magonia pubences (MP), hydrochars (HT) e carbonos ativados fisicamente (CAF)

Amostras	**Composição elementar (%)**			
	C	H	N	O*
MP	43.0	5.4	0.5	50.9
HT1	64.1	4.6	0.7	30.4
HT2	61.8	4.3	0.6	33.2
CAF-HT1	83.9	1.4	0.4	14.3
CAF-HT2	84.2	1.2	0.1	14.5

*Calculado por diferença.

3.2. Análise da área superficial e mesoporosidade.

As propriedades texturais dos CAF-HTs estão listadas na Tab. 2. A medida que se aumentou a temperatura de 170 para 180 ºC observou-se um aumento de 80.91 m^2/g na área superficial BET, sugerindo que o aumento da temperatura afetou positivamente a área superficial e a estrutura porosa do material desenvolvido. Dado que a largura média dos poros se apresentou maior do que 20 Å e com base na classificação IUPAC, os carbonos

ativados produzidos podem ser descritos como mesoporosos. Embora empregando vapor d'água como agente físico de ativação e baixas temperaturas, ambas as amostras apresentaram áreas superficiais promissoras (370 e 455 m^2/g) quando comparadas uma variedade de carbonos ativados obtidos a partir HTC e metodologias de ativação apontados na literatura, os quais empregam altas temperaturas de ativação física com CO_2 e as tradicionais etapas de ativação químicas[3,8,11], que geralmente levam a áreas superficiais altas.

Tab. 2. Porosidade e área superficial dos materiais obtidos a partir da ativação física dos hydrochars HT

Propriedades Texturais	Amostras	
	CAF-HT1	CAF-HT2
Single point surface area (m^2/g)	370.79	455.72
Área superficial BET (m^2/g)	359.74	440.65
Área de superfície Langmuir (m^2/g)	478.71	584.88
Área superficial externa (m^2/g)	87.41	90.37
Área superficial de microporos (m^2/g)	272.33	350.29
Volume total de poros (cm^3/g)	0.25	0.31
Volume cumulativo dos poros (cm^3/g)	0.18	0.20
Volume de microporos (cm^3/g)	0.13	0.16
Largura média dos poros (Å)	27.52	27.77

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as duas amostras de CAF-HT são ilustradas na Fig. 1, que podem ser classificadas como isoterma Tipo IV[3]com loop de histerese a alta pressão relativa, sugerindo a estrutura mesoporosa de todos os carbonos desenvolvidos. A principal diferença entre os materiais se deu por intermédio da quantidade máxima de adsorção em altas temperaturas demonstrada pela amostra CAF-HT2, o que se deve à maior área superficial como discutido anteriormente.

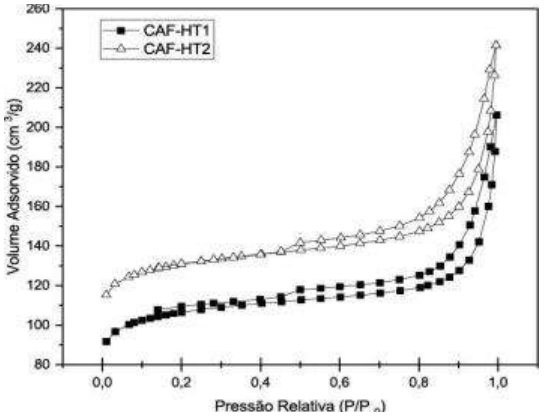


Fig. 1. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as amostras de CAFs obtidos.

3.6. Avaliação da capacidade de adsorção de Bisfenol A.

As isotermas de adsorção de BPA nos carbonos desenvolvidos (CAF-HT) e em carbono ativo comercial (CAC) são mostradas na Fig. 2. As isotermas obtidas podem ser classificadas segundo a IUPAC como tipo I.

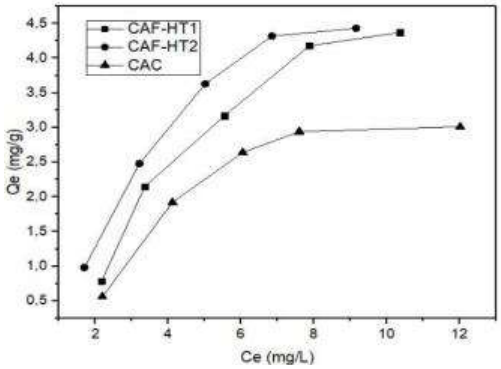


Fig. 2. Isotermas de adsorção de BPA em carbono ativado comercial (CAC) e nos carbonos desenvolvidos (CAF-HT1 eCAF-HT2).

A partir da Fig.2 é possível observar que os CAFs apresentaram melhor comportamento adsortivo para o BPA do que CAC, tendo a amostra CAF-HT2 demonstrado a maior adsorção. No entanto, em todas as amostras observou-se um melhor comportamento adsortivo em baixas concentrações, os quais predizem que a massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio na fase líquida.

O desempenho de todos os materiais está exposto na Tab. 3 e foram confirmados pela aplicação dos modelos

de adsorção de Langmuir, Freudlich e a isoterma de Langmuir-Freundlich, também conhecida como equação de Sip, tendo essa melhor representado o modelo adsortivo. A partir da Tab. 3 possível verificar que que o carbono CAH-HT2 apresentou a maior capacidade de adsorção, seguido da amostra CAF-HT1 e CAC (CAF-HT2>CAF-HT1>CAC), valores satisfatórios se comparados com dados da literatura para remocao do mesmo contaminante[9].

Tab. 3. Valores de adsorção de Bisfenol Apara os carbonos obtidos (CAF) e o carbono ativado comercial (CAC).

Modelos	**Parâmetros**	**Amostras**		
		CAF-HT1	CAF-HT2	CAC
Freundlich	Kf	0,75	1.07	0.74
	N	1,27	1.46	1.64
	R^2	0,89	0.87	0.71
Langmuir	Qmax	12.68	9.62	5.71
	B	0.06	0.10	0.11
	R^2	0.91	0.94	0.80
Sips	Qm	4,79	4,88	3,10
	N	2,45	2,32	3,26
	Ka	0,035	0,07	0,01
	R^2	0,97	0,99	0,99

4. Conclusões

A utilização conjunta entre a metodologia HTC e a ativação física em baixas temperaturas com vapor d'agua se mostraram eficazes na obtenção de um material com elava área superficial e capacidade de adsorção superior para o contaminante emergente Bisfenol A. Entre as amostras analisadas, CAF-HT2 foi a que apresentou a maior área superficial BET e melhor capacidade de adsorção,superando os valores adsorvidos demonstrados pelo carbono ativado comercialmente. De maneira geral, os resultados observados permitem destacar a eficiência da metodologia HTC associada a uma ativação em baixa temperatura, utilizando-se um agente ativante alternativo para a remoção de Bisfenol A, como uma rota alternativa e mais barata.

5. Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado. À Fundação de Amparo à Pesquisa no Distrito Federal (FAP-DF) pelo financiamento da pesquisa, ao Instituto Federal de Goiás (Campus Goiânia) pelos testes de ativação e à Universidade de Oulu (Finlândia) pelo intercambio e análises de área superficial.

Referencias

[1] Jain, A.; Balasubramanian, R.; et al. Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 203, p. 178–185, 2015.

[2] Islam, A.; Tan, I.A.W.; et al. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 270, p. 187–195, 2015.

[3] Islam, M.A.; Benhouria, A.; et al. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 57–64, 2015.

[4] Petrović, J.T.; Stojanović, M.D.; et al. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb2+ from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 292–300, 2016.

[5] Kabadayi Catalkopru, A.; Kantarli, I.C.; et al. Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 89–93, 2017.

[6] Sevilla, M.; Ferrero, G.A.; et al. Beyond KOH activation for the synthesis of superactivated carbons from hydrochar. **Carbon**, v. 114, p. 50–58, 2017.

[7] Román, S.; Valente Nabais, J.M.; et al. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127–133, 2013.

[8] Fernandez, M.E.; Ledesma, B.; et al. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 221–228, 2015.

[9] Machado, C.R.A.; Leite e Silva, Y.G.; et al. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados de diferentes matrizes carbonáceas. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, n. 4, p. 915–927, 2015.

[10] Jeppu, G.P.; Clement, T.P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129–130, p. 46–53, 2012.

[11] Laginhas, C.; Nabais, J.M.V.; et al. Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 125–132, 2016.

ADSORÇÃO DE FÁRMACO PRESENTE EM ÁGUA

A.C.O. Plens[1]*; E.R. Tardelli[1], D.L.G. Monaro[1], A.R. Coutinho[1]
[1] *Universidade Metodista de Piracicaba*
**arcoutin@unimep.br*

Resumo

A presença de fármacos em ecossistemas aquáticos foi constatada na década de 1970, mas somente nos anos 1990 que novas tecnologias foram desenvolvidas para a remoção desse contaminante, uma vez que o tratamento de efluentes existente não garante a remoção dos compostos farmacológicos. Nesse sentido, destaca-se a adsorção de poluentes com a utilização de carvão ativado e fibras de carbono ativadas, uma vez que possuem elevada área superficial e distribuição uniforme de poros, proporcionando condições apropriadas para aplicação em processos de remoção de contaminantes ambientais. No presente trabalho, as fibras de viscose ativadas (FVA) foram preparadas em diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de ativação. Posteriormente, as amostras foram aplicadas em ensaios de adsorção de amoxicilina. Os materiais produzidos apresentaram desempenho satisfatório na remoção do antibiótico, constatando que a FVA possui potencial para aplicação na remoção do fármaco.

Palavras-chave: Adsorção, Fibras de Carbono, Viscose Ativada, Fármacos, Amoxicilina.

Abstract

The drugs presence in aquatic ecosystems was observed in the 1970s, but it was only in the 1990s that new technologies were developed to remove this contaminant, such that the existing effluent treatment does not guarantee the removal of the pharmacological compounds. In this sense, the pollutants adsorption with the use of activated carbon and activated carbon fibers is the aims o this study, since they have a high surface area and uniform distribution of pores, providing appropriate conditions for application in the removal processes of environmental contaminants. In the present work, activated viscose fibers (FVA) were prepared at different heating rates and activation temperatures. Subsequently, the samples were applied in amoxicillin adsorption assays. The materials produced presented satisfactory performance in the removal of the antibiotic, noting that the FVA has potential for application in the removal of the drug.

Keywords*: Adsorption, Carbon Fibers, Activated Viscose, Drugs, Amoxicillin.*

1. Introdução

As fibras de origem natural, sintética e artificial são utilizadas como matérias primas para a produção de fibras de carbono ativadas com alta capacidade de adsorção.

As fibras de viscose apresentam como principais propriedades a retenção de até 150% de água em relação ao seu peso seco com forte dilatação, resistência ao calor até 190°C sem alteração de cor ou degradação, além de recuperação de umidade de 14%, corpo macroscopicamente homogêneo, baixo custo e serem resistentes a deterioração na presença de agentes oxidantes e redutores[1].

Os processos de ativação têm por objetivo desenvolver e criar novos poros nos materiais carbonosos proporcionando alta capacidade de adsorção, devido, principalmente, ao aumento da quantidade de microporos. A preparação dos materiais carbonosos ativados (MCA) envolve a decomposição térmica da matéria prima por meio do processo de pirólise, seguido

pelo processo de ativação física com uso de agentes oxidantes, como dióxido de carbono, vapor d'água ou o ar atmosférico.

A produção de fibras de viscose ativada (FVA) é conduzida por meio da carbonização e ativação física em temperaturas que promovem sua decomposição, na qual os átomos de carbono, fracamente ligados, reagem na presença do agente oxidante, resultando no aumento da estrutura porosa[2].

Após a estabilização, as fibras são submetidas ao processo de carbonização em atmosfera inerte entre as temperaturas de 400 e 1100°C, no qual atingem o teor de carbono superior a 90%. No processo de carbonização, o uso de taxas de aquecimento inferiores a 3ºC.min^{-1} resultam no aumento do rendimento em carvão, valores elevados de tensão de ruptura e volume de microporos[2].

A etapa de ativação ocorre entre as temperaturas de 800ºC e 1100ºC na presença de atmosfera oxidante (vapor d'água, CO_2, ar ou mistura desses gases), sendo um fator importante na etapa de ativação, pois temperaturas da ordem de 800°C resultam em materiais com alta capacidade adsortiva, maior volume de microporos e diminuição do volume de mesoporos[3]. Na primeira etapa do processo de ativação, os carbonos amorfos reagem com o agente oxidante desobstruindo os poros e, em seguida, ocorre a abertura de novos poros proporcionando um aumento de microporos que atuam como sítios ativos[4].

Com o aumento do consumo dos fármacos pela utilização na medicina humana, veterinária e na agricultura, a sua incidência nas matrizes aquosas tem se tornado frequente. Especificamente, a existência de antibióticos nas matrizes ambientais faz com que a população bacteriana desenvolva resistência a esses compostos, resultando na ineficácia de tratamentos médicos na utilização desses componentes[5].

Nesse contexto, tem-se a amoxicilina (AMOX), um antibiótico indicado para o tratamento de infecções bacterianas causadas por germes sensíveis a sua ação. Aproximadamente, 50 a 70% da AMOX são excretados, sem modificações em sua estrutura, na urina durante as primeiras 6 horas, após a administração de uma dose única de 10 mL[6].

Métodos biológicos, químicos e físicos são aplicados no tratamento do esgoto doméstico, de efluentes farmacêuticos e agrícolas para a remoção da AMOX, dentre eles, destaca-se a adsorção por ser um processo eficiente [6,7, 8, 9].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As fibras de viscose raiom foram fornecidas pela empresa SCAVONE, localizada em Itatiba – SP, em forma de bobina com 3 mm de espessura, 1 m de largura e 10 m de comprimento, com gramatura de 727,96 g.m^{-2}.

2.2. Metodologia

2.2.1 Preparação da FCA

As amostras de FCA foram produzidas por meio de um processo estático, em um único estágio de carbonização e de ativação. As amostras foram cortadas em formato circular com 55 mm de diâmetro e cada ensaio produziu 10 amostras de FCA.

A partir de dados obtidos na literatura e do desenvolvimento anteriores de ensaios para a obtenção da FCA, novos parâmetros foram adotados com o intuito de avaliar o rendimento em massa e a capacidade de remoção da AMOX.

Os ensaios foram submetidos à taxa de aquecimento constante com valores de 5°C.min^{-1} (Etapa 1) e 10°C.min^{-1} (Etapa 2), realizados em atmosfera inerte (N_2) com vazão fixa em 200 ml.min^{-1} até atingir a temperatura de ativação, a qual variou entre os valores de 600°C, 700°C e 800°C. Ao atingir a temperatura desejada o

fornecimento de gás N_2 foi interrompido e, instantaneamente, foi injetado o gás oxidante (CO_2), com vazão fixa de 200 $ml.min^{-1}$, para sequenciar a etapa única de carbonização e ativação. Nesse momento, a vazão de CO_2 foi mantida fixa na presença de um estágio isotérmico, com duração 2h. Após o término da isoterma, o fluxo de CO_2 foi interrompido e a amostra foi submetida a atmosfera inerte durante o resfriamento, até atingir a temperatura ambiente.

2.2.2 Adsorção de AMOX

Os ensaios de adsorção foram realizados em regime de fluxo contínuo, com concentração de 2000 $\mu g.L^{-1}$ e as medições de absorbância foram realizadas simultaneamente no espectrofotômetro *MultiSpec – 1501 UV-VIS Spectrophotometer*, fabricado pela Shimadzu, utilizando-se a opção de cinética de adsorção. Foi empregado o comprimento de onda de 274 nm para identificar a presença do antibiótico na solução.

3. Resultados e Discussões

Os rendimentos em massa das FCA submetidas a diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Tabela 1.

Tab. 1. Percentual de rendimento das amostras estudadas.

Etapa	Amostra	Rendimento (%)
E1	600-2	20,64
	700-2	18,96
	800-2	17,92
E2	600-2	19,55
	700-2	17,38
	800-2	18,91

Comparando-se os valores obtidos entre as temperaturas de ativação empregadas nas diferentes taxas de aquecimento, constata-se que na temperatura de 600°C as amostras apresentam maiores valores de rendimento médio, cerca de 20,1 % ± 0,8; enquanto que as amostras submetidas a temperatura de 700°C tem-se rendimento médio de 18,2 % ± 1,1 e para as FCA preparadas na temperatura de 800°C os valores de rendimento médio são de 18,4 % ± 0,7, podendo evidenciar que as amostras apresentaram um percentual de rendimento dentro do encontrado na literatura.

3.1 Adsorção de AMOX

As amostras foram submetidas a ensaios de adsorção de amoxicilina para avaliar a eficiência de remoção da FCA quando aplicada na remoção do micropoluente. A Figura 1 mostra o percentual de remoção da AMOX em função do tempo.

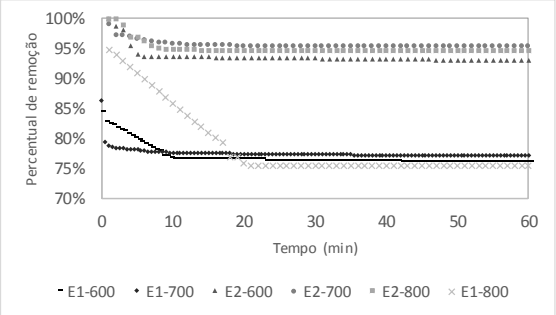


Fig. 1. Percentual de remoção da amoxicilina das amostras preparadas.

Observa-se que as amostras preparadas na taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} foram as que apresentaram maiores índices de remoção do fármaco (patamares de 22% de remoção). Observa-se que a amostra E1-700 foi a que apresentou maior remoção do poluente nos primeiros minutos, aproximadamente 20%, de exposição e a amostra E1-800 foi a que apresentou maior percentual de remoção, em torno de 25%, quando comparadas às amostras preparadas em ambas as etapas.

As amostras preparadas a taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} adsorveram menor quantidades percentuais de amoxicilina presente em solução, apresentando patamares próximos de 5%. Nessa condição, a amostra E2-600 foi a que apresentou maior eficiência de remoção, aproximadamente 7%, sendo a

temperatura mais adequada quando aliada à taxa de aquecimento empregada.

Tem-se que a variação na taxa de aquecimento influenciou diretamente na eficiência de adsorção da AMOX, uma vez que demais condições experimentais foram estabelecidas. Essa variação demonstra que o material preparado apresenta um melhor rendimento a taxas mais baixas de aquecimento por minuto.

Dessa forma, verifica-se que maiores temperaturas de ativação aliadas a baixas taxas de aquecimento resultam em materiais com alta capacidade adsortiva, maior volume de microporos e diminuição do volume de mesoporos, segundo os dados obtidos na literatura para a preparação da FCA [3,4]. Essa condição resultou em melhores resultados de adsorção do material.

4. Conclusões

De acordo com a análise dos resultados apresentados, foi possível constatar a aplicabilidade da fibra de viscose como elemento filtrante para remoção/adsorção da amoxicilina em águas superficiais.

Outro fato relevante a ser observado consiste na variação da capacidade de remoção das amostras de um poluente específico, a AMOX, destacando uma eficiência de quatro a cinco vezes maior do material com taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} quando comparado com o material preparado a taxa de 10°C.min^{-1}.

Os resultados obtidos possibilitam o desenvolvimento de futuros de ensaios para a remoção de outros fármacos presentes em água e para o tratamento de efluentes industriais, assim como para a aplicação de taxas de aquecimento menores, visando comprovar a melhor faixa para a preparação do material.

Referências

[1] KUASNE, A. Fibras Têxteis. Santa Catarina, **CEFET**/SC, 2008.

[2] REINOSO, R. F.; PASTOR, A. C.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, A. M.; **Carbon**, 2000, vol. 38, pp. 379–395.

[3] ANGEL LINARES-SOLANO, D. C. A. Adsorption on activated carbon fibers. In: J. M. Eduardo J. Bottani, **Adsorption by Carbons** (pp. 431-449). Amsterdan: Elsevier, 2008.

[4] GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface and Porosity. Acad. **Press**, London, 1982.

[5] MASTROIANNI, N. et al. Occurrence of drugs of abuse in surface water from four Spanish river basins: Spatial and temporal variations and environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, 316, 134 – 142, 2016.

[6] YAGHMAEIAN, K. et al. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH4Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. **Chemical Engineering Journal**, 236, 538 – 544, 2014.

[7] HAN, R. et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, 99, 2938–2946, 2008.

[8] LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. **Journal Environmental Management**, 90, 1336–1349, 2009.

[9] AHMED, M. et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, 323, 274 – 298, 2017.

VIABILIDADE TÉCNICA DA FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS DE COCO

C.Y. Narita[1]*; G.J. Suto de Souza[1], C. Takano[1], M.B. Mourão[1]
[1] *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*
**cesar.narita@usp.br*

Resumo

Carvões ativados podem ser aplicados em diversos processos, que vão desde tratamento de efluentes à fabricação de supercapacitores. Os processos de obtenção de carvões ativados são a carbonização e a ativação, que pode ser química, física ou ambos, de materiais carbonosos. Este trabalho verifica como a fibra de coco verde se comporta durante a carbonização e ativação física em ensaios termogravimétricos. O precursor escolhido foi o resíduo de coco após o consumo de sua água. A carbonização da fibra de coco verde e das pelotas de fibra de coco verde foramfeitas em atmosfera inerte e a ativação física feita por CO_2. A temperatura final de carbonização e ativação foi de 800°C.

Palavras-chave: Carvão ativado, Resíduo de coco, Carbonização, Ativação física, Biomassa.

Abstract

Activated carbons can be applied in several industrial processes and materials, from wastewater treatment to supercapacitors. The basic processes to obtain activated carbons are carbonization and activation, which can be chemical, physical or both. This investigation aims to observe the behavior of the green coconut fiber and green coconut fiber pellets during thermogravimetric tests of carbonization and physical activation. The precursor was obtained from the residue of green coconut after the consumption of its water. The carbonization of the green coconut fiber and the green coconut fiber were performed in inert atmosphere and activated with CO_2. The final temperature of carbonization and activation was 800°C.
88/5000

Key words: Activated carbon, Coconut residue, Carbonization, Physical activation, Biomass.

1. Introdução

O consumo de água de coco verde no Brasil vem se tornando habitual, aumentando a demanda por esse produto. E nos últimos anos, o Brasil se tornou um dos maiores produtores de coco do mundo, com uma produção de 2,9 milhões de toneladas no ano de 2014[1]. Porém, esse consumo gera uma grande quantidade de resíduos, as cascas dos cocos, que geralmente são descartadas. O agravante é que o coco verde gera em média 80 a 85% em peso de resíduo após o consumo de sua água [2]. Por exemplo, de acordo com a Embrapa [3], cerca de 70% do lixo descartado nas praias do Nordeste do Brasil corresponde a casca de coco verde e, na alta temporada (dezembro a fevereiro), somando os resíduos apenas da Praia do Futuro e da Avenida Beira Mar em Fortaleza, são gerados em média 40 toneladas por dia de casca de coco verde.

O coco verde com maior rendimento em água de coco pode ser dividido em quatro partes básicas, com as seguintes proporções em massa:

Tab. 1.Proporções mássicas do fruto do coqueiro anão verde de 255 dias de idade[4].

Parte	Proporção em massa
Casca fibrosa	70%
Casca dura	8%
Polpa	19%
Água de coco	3%

Resíduos de coco são materiais bastante apropriados para a produção de carvão ativado devido ao seu alto teor de lignina, uma das três macromoléculas (lignina,

hemicelulose e celulose) que compõe as biomassas vegetais. De acordo com van Dam et.al. [5], que determinou as composições de algumas espécies de coco, as fibras de coco tem um teor médio de lignina de aproximadamente 36 % em peso. Raveendran et.al.[6] verificou que o rendimento em carvão (carbonizado a 1000°C) de fibra de coco é de 30,2 % em peso.

Este trabalho teve como objetivo a caracterização (análise imediata) da fibra de coco e a obtenção e a comparação de curvas de termogravimetria da carbonização e ativação por CO_2 de fibra de coco e pelotas de fibra de coco.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A fibra do coco foi obtida a partir de coco verde (própria para consumo de água de coco).

Para a ativação foi utilizado dióxido de carbono (CO_2).

Foi utilizada água destilada para a fabricação das pelotas de fibra de coco.

2.2. Metodologia

A fibra de coco foi extraída do coco verde e seca em estufa a 110 °C até sua total secagem. Foram tomadas medidas de massa antes e depois de sua inserção na estufa para a determinação de sua umidade.

Após a secagem a fibra de coco foi moída em moinho de bolas até que suas partículas ficassem abaixo de 0,149 mm (peneira 100 mesh).

Para a determinação do material volátil, uma amostra seca e moída de 1g de fibra de coco foi colocada em um forno vertical com atmosfera inerte de nitrogênio, preaquecido a 800°C, por 15 minutos. A quantidade de voláteis é a diferença entre a massa inicial menos a massa final da amostra.

Para a determinação da quantidade de cinzas, uma amostra seca e moída de 1g de fibra de coco foi colocada em um forno mufla com circulação de ar, partindo de temperatura ambiente até 800°C, onde ficou por 20 horas. A quantidade de cinzas é a massa do resíduo (cinza).

A quantidade de carbono fixo é calculada pela diferença entre a soma das porcentagens de material volátil e cinzas e 100%.

As pelotas de fibra de coco foram fabricadas manualmente a partir da fibra de coco moída e seca com a adição de aproximadamente 50% de água destilada.

A determinação da densidade das pelotas de fibra de coco foi feita considerando a pelota uma esfera perfeita. Os diâmetros das pelotas foi considerado a média de três tomadas de medida com um paquímetro. Após a fabricação, as pelotas foram secas em estufa a 110°C.

As termogravimetrias foram feitas em um forno elétrico de deslocamento vertical, a variação de massa foi acompanhada por uma balança analítica. A carbonização foi feita com a amostra dentro do forno em atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de 0,06 m^3/h), partindo de temperatura ambiente até 800°C, onde permaneceu por 30 minutos. As taxas de aquecimento foram de 5 e 10°C/min.

Para a ativação das amostras , após o tempo de patamar, o fluxo de N_2 foi interrompido e iniciada a passagem de CO_2 (fluxo de 0,06 m^3/h) até que a amostra chegasse em 50% do consumo do carbono fixo (também chamado de *Burn-off* de 50%). Então, por essa vez, o fluxo de CO_2 foi interrompido e foi iniciada a passagem de N_2. A amostra foi resfriada em atmosfera de nitrogênio na região fria do forno por 20 minutos.

3. Resultados e Discussões

A Tab.2 mostra os resultados da análise imediata da fibra de coco verde.

Tab. 2.Análise imediata da fibra de coco verde.

Umidade (%)	87,6
Material volátil (%)*	69,4
Cinzas (%)*	2,3
Carbono fixo (%)*	28,3

* Valores em base seca.

A Fig.1 mostra as termogravimetrias com taxa de 5°C/mine e 50% de *Burn-off* das amostras de fibra de coco (FC8005CO250%) e fibra de coco pelotizada (FCP8005CO250%).

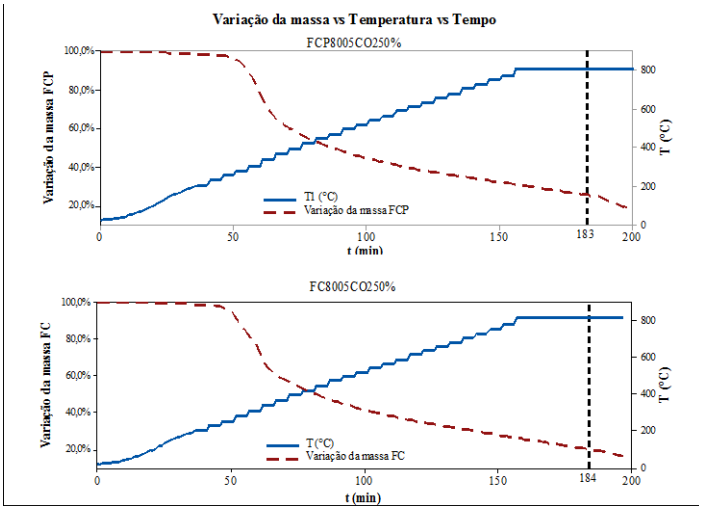


Fig. 1. Curvas de termogravimetria das amostras feitas a taxa de 5°C/min.

A Fig. 2 mostra as termogravimetrias com taxa de 10°C/min e 50% de *Burn-off* das amostras de fibra de coco (FC80010CO250%) e fibra de coco pelotizada (FCP80010CO250%).

Dos gráficos expostos pelas figuras Fig. 1 e Fig. 2, nota-se que as faixas de temperatura de decomposição da fibra de coco e das pelotas de fibra de coco coincidem e são típicas das decomposições das 3 macromoléculas, conforme indica Yang et.al.[7]:

- Decomposição da hemicelulose: ocorre entre 220 e 315°C;
- Decomposição da celulose: ocorre entre 315 e 400°C;
- Decomposição da lignina: ocorre desde a temperatura ambiente até 900°C.

Não houve diferença significativa nas curvas de carbonização e ativação das amostras em forma de pelotas ou em fibras.

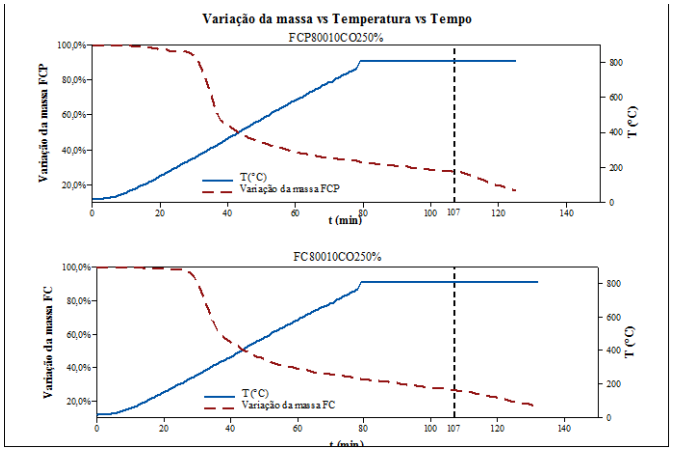


Fig. 2. Curvas de termogravimetria das amostras feitas a taxa de 10°C/min.

4. Conclusões

- A fibra de coco mostrou-se um precursor com características satisfatórias para a fabricação de carvão ativado, com um bom rendimento em carvão e versatilidade em seu processamento;
- O formato das amostras (fibra e pelota) não apresentou influência durante o processo de carbonização e ativação;
- A versatilidade da fibra de coco moída em poder ser pelotizada sem aglomerantes é uma vantagem para a fabricação de carvão ativado, já que esse tipo de processamento densifica e homogeneíza a fibra de coco.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro.

Referências

1. FAOSTAT. **Production quantities of coconuts by country**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat>.

2. CORRADINI, E. et al. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 837–846, 2009.

3. ESMERALDO, M. A. et al. Dwarf-green coconut fibers: A versatile natural renewable raw bioresource. Treatment, morphology, and physicochemical properties. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 2478–2501, 2010.

4. BENASSI, A. C. Caracterizações Biométrica , Química E Sensorial De Frutos De Coqueiro Variedade Anã Verde Caracterizações Biométrica , Química E. p. 98, 2006.

5. VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 2: Coconut husk morphology, composition and properties. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 2, p. 96–104, 2006.

6. RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. v. 75, n. 8, p. 987–998, 1996.

7. YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR DE CELULOSE BRANQUEADA

D.L.G. Monaro[1]*, A.C.O. Plens[1], A.R. Coutinho[1]
[1] *Universidade Metodista de Piracicaba*
**arcoutin@unimep.br*

Resumo

O *biochar* é definido como um material sólido obtido da conversão termoquímica da biomassa em ambiente com oxigênio controlado. Dentre as características específicas do *biochar* destacam-se a presença de área superficial específica, a porosidade, superfície rica em grupos orgânicos (nitrogenados e oxigenados) e minerais, permitindo sua utilização na remoção de poluentes presentes na água.

Nesse sentido, foram produzidas amostras de carvão ativado, a partir de celulose branqueada, aplicando como variáveis de processo a temperatura de ativação e duração de isoterma. A estrutura porosa dos *biochars* foi caracterizada por meio da adsorção de nitrogênio gasoso a 77K.

Os resultados obtidos demonstraram o aumento da área superficial específica do material e desenvolvimento de estrutura microporosa, características que acresceram com o emprego de maiores temperaturas de ativação aliados a isotermas com maior duração. Portanto, o material pode ser testado na remoção de micro poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Adsorção, Biochar, Celulose Ativada, Carvão ativado.

Abstract

Biochar is defined as a solid material obtained from the biomass thermochemical conversion in a controlled oxygen environment. Among the specific characteristics of the biochar are the presence of specific surface area, porosity, surface rich in organic groups (nitrogen and oxygen) and minerals, allowing its use in the removal of pollutants present in the water.

In this sense, samples of activated carbon were produced from bleached cellulose, applying the activation temperature and isotherm duration as process variables. A porous structure of the biochars was characterized by adsorption of nitrogen gas to 77K.

The obtained results demonstrated the increase of the specific surface area of the material and development of microporous structure, characteristics that added the use of higher activation temperatures allied to isotherms with longer duration. For example, the material can be tested for the removal of organic micro pollutants.

***Keywords**: Adsorption, Biochar, Activated Cellulose, Activated Carbon.*

1. Introdução

O carvão vegetal, comumente denomidado *Biochar* surgiu para substituição dos carvões ativados sintéticos, uma vez que como potencial adsorvente devido à sua eficiência de remoção e baixo custo, tanto para a obtenção da matéria prima quanto para a produção[1].

Os carvões são produzidos em forma sólida e seca, por meio dos processos de gaseificação da biomassa, carbonização hidrotérmica ou pirólise[2].

Os processos de preparação do *biochar* são determinados segundo as variáveis de temperatura de ativação e isoterma. Sendo assim, o processo pode ser classificado como lento (com temperatura de ativação variando entre 100 e 1000°C e isotermas com duração entre minutos e dias), intermediária (com temperatura de ativação entre 500°C e isoterma com duração de 10-20 segundos), rápida (com temperatura de ativação entre 300 e

1000°C e isoterma de 2 segundos) e a gaseificação (com temperatura de ativação entre 800-1000°C com isoterma de 5-20 segundos).

Geralmente, as biomassas oriundas da madeira possuem grandes proporções de lignina e resultam em maiores quantidades de *biochar* quando submetidas à temperatura baixas (próximas de 500°C) e baixas taxas de aquecimento[3] [4].

A maior decomposição de matéria orgânica ocorre entre as temperaturas de 200-500°C caracterizado pelas seguintes perdas: i. decomposição parcial da hemicelulose, ii. decomposição completa da hemicelulose e parcial da celulose, iii. decomposição total da celulose e parcial da lignina e iv. decomposição sucessiva e aumento do grau de carbonização[5] [6].

Entre as temperaturas de 300~500°C, ocorre a perda de matéria volátil, tendendo a formar moléculas aromáticas cíclicas com o aumento da temperatura. Próximo dos 400°C os grupos funcionais oxigenados alifáticos são degradados e em 500°C as reações de condensação se iniciam[7].

Acima da temperatura de 700°C a perda de massa se torna relativa ao aquecimento. Estudos ressaltam que o rendimento dos *biochars* assumiram valores entre 15–90% em diferentes matérias primas e, acima dessa temperatura, entre 15–25% da massa do material se manteve[3].

Dessa forma, a produção do material foi desenvolvida em um único estágio de carbonização/ativação, com atmosfera inerte (N_2) até a temperatura de isoterma, para a estabilização do material e desenvolvimento de estrutura porosa rudimentar.

Na isoterma, o fluxo de N_2 foi interrompido e iniciou-se a vazão de CO_2 para promover o desenvolvimento de novos sítios ativos, proporcionando o aumento da quantidade de poros na superfície do material[8].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A celulose foi fornecida pela empresa OJI Papéis Especiais, localizada em Piracicaba - SP, em forma de placas com 5,0mm de espessura, 0,60m de largura e 1,20m de comprimento

2.2. Metodologia

2.2.1 Preparação do biochar

As amostras de FCA foram produzidas por meio de um processo estático, em um único estágio de carbonização e de ativação. As amostras foram cortadas em formato circular com 55 mm de diâmetro e cada ensaio produziu 10 amostras biochar.

Os ensaios foram submetidos à taxa de aquecimento constante de 5°C.min^{-1}, submetidos a atmosfera inerte (N_2) com vazão fixa em 200 ml.min^{-1} até atingir a temperatura de ativação, a qual variou entre os valores de 700°C e 800°C.

Ao atingir a temperatura desejada, o fornecimento de gás N_2 foi interrompido e, instantaneamente, foi injetado o gás oxidante (CO_2), com vazão fixa de 200 ml.min^{-1}, para sequenciar a etapa única de carbonização e ativação. Nesse momento, a vazão de CO_2 foi mantida fixa na presença de um estágio isotérmico, o qual teve duração de 1h, 2h e 3h.

Após o término da isoterma, o fluxo de CO_2 foi interrompido e a amostra foi submetida a atmosfera inerte durante o resfriamento, até atingir a temperatura ambiente.

3. Resultados e Discussões

As amostras FCA preparadas nas diferentes condições descritas apresentaram rendimento médio de 18,04% ± 1,0, o qual demonstra que mesmo empregando diferentes temperaturas de ativação e isotermas as amostras mantêm valores com pequena variação no que se refere à rendimento em massa.

3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

O termograma de degradação térmica da fibra de celulose original (FCO) é apresentado na Figura 1, demonstrando o comportamento da perda de massa (em porcentagem) em função do aumento da temperatura da amostra, em quatro diferentes taxas de aquecimento: 1,0°C.min^{-1}, 3,0°C.min^{-1}; 5,0°C.min^{-1} e 10°C.min^{-1}.

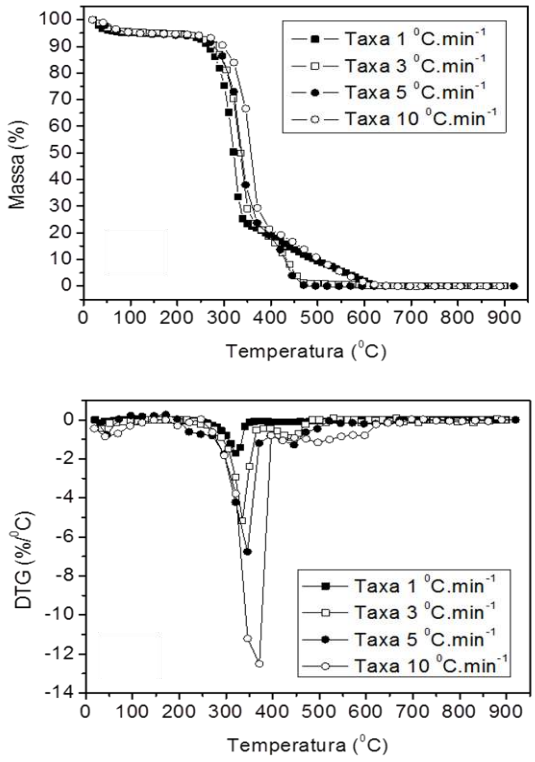


Fig. 1. Perda de massa (%) em função da variação de temperatura.

As curvas apresentam o comportamento da amostra em função da variação de temperatura ao longo da análise. A curva DTG é a derivada da curva TG, ou seja, corresponde a variação da massa em função da temperatura, e permite identificar eventos térmicos importantes ao longo da análise, como por exemplo, temperatura de máxima degradação (pico da curva DTG).

A partir dos termogramas do FCO, observa-se que as curvas apresentam comportamentos semelhantes, mesmo submetidas à diferentes taxas de aquecimento.

Os picos de degradação mantêm-se em torno de 350°C, não apresentando diferenças significativas nas temperaturas em que ocorrem. A massa residual, ou seja, o rendimento em massa apresentado em todos os ensaios é de, aproximadamente, 2,5%.

Analisando a curva de DTG, observa-se a presença de dois picos, sendo o primeiro em torno de 100ºC, que caracteriza a perda de umidade da matéria prima (~20%); e o segundo pico, bastante ressaltado localizado próximo a temperatura de 350°C, corresponde a temperatura onde ocorre maior degradação térmica da FCO.

O fim da degradação térmica, de acordo com a análise, ocorre em temperaturas próximas a 450°C.

3.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção

Os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção/dessorção da FCA foram realizados por meio da técnica BET, em atmosfera de N_2 à 77K. As amostras apresentaram comportamento semelhante, assim foi escolhida apenas a amostra preparada na temperatura de 800°C com isoterma de 3 horas para demonstração, conforme Figura 2.

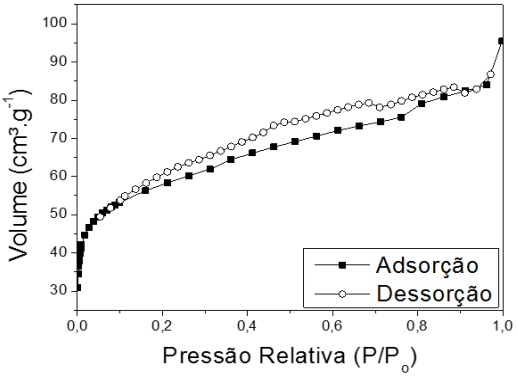


Fig. 2. Isoterma de adsorção/dessorção a 800°C com duração de 3 horas.

A isoterma apresenta comportamento típico de isoterma tipo I, caracterizada pela existência de um patamar que se inicia em pressões relativas baixas, característicos ao mecanismo de adsorção de microporos. O patamar correspondente ao preenchimento

completo dos microporos é proporcional ao volume de microporos.

É possível observar também a presença de histerese, fenômeno que está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido no interior dos poros, em decorrência da geometria dos poros existentes na amostra.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção, obtiveram-se os valores de volume de microporos (V_{micro}), área de microporos (A_{micro}), área superficial específica (ASE) e a fração de microporos (%) das amostras submetidas a diferentes temperaturas de ativação, os quais são apresentados na Tabela 1.

Tab. 1. Características das amostras analisadas.

ID	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	A_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	ASE ($m^2.g^{-1}$)	Fração de microporos (%)
700-1	0,0471	65,3	314,3	20,8
700-2	0,0435	75,5	215,1	35,1
700-3	0,0433	99,6	134,9	73,8
800-1	0,0438	75,18	226,8	33,1
800-2	0,0487	88,67	167,8	52,8
800-3	0,0724	157,2	210,8	74,6

Observa-se que as amostras submetidas a maiores tempos de isoterma na temperatura de ativação (700-3 e 800-3) apresentam aumento significativo da fração de microporos aliada a temperatura de ativação empregada.

Dessa forma, constata-se que quando o material é submetido a maiores tempos de isoterma na temperatura de ativação, ocorre maior interação entre os carbonos amorfos e a atmosfera ativante, o que resulta no maior desenvolvimento de estrutura microporosa na superfície do *biochar*.

4. Conclusões

De acordo com a análise dos resultados apresentados, foi possível constatar a aplicabilidade dos *biochars* produzidos de celulose como elemento filtrante para remoção/adsorção de micropoluentes.

Os resultados obtidos possibilitam o desenvolvimento futuro de ensaios para a remoção de fármacos, corantes, compostos orgânicos voláteis e demais poluentes presentes no meio ambiente.

Referências

[1] ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, Vol. 212, December 2015, Pages 739-762.

[2] AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. **Science of the Total Environment**, 532, 112 – 126, 2015.

[3] DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. Biochar for environmental management. Science and Technology. **Earthscan**, London, pp. 13-32, 2009.

[4] CAO, X.; ZHONG, L.; PENG, X.; SUN, S.; LI, S.; LIU, S.; SUN, R. Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: characterization and overall distribution of their biochars and volatiles. **Bioresource Technology**, 155: 21-27, 2014.

[5] ANUPAM, K.; SHARMA, A. K.; LAL, S.; DUTTA, S.; MAITY, S. Preparation, characterization and optimization for upgrading Leucaena leucocephala bark to biochar fuel with high energy yielding. **Energy**, Vol. 106, 1 July 2016, Pages 743-756.

[6] CHEN, G.; LIU, X.; TARTAKEVOSKY, D. LI, M. Risk assessment of three fluoroquinolone antibiotics in the groundwater recharge system. **Ecotoxicology na Environmental Safety**, 133, 18 – 24, 2016.

[7] YARGICOGLU, E. N.; SADASIVAM, B. Y.; REDDY, K. R.; SPOKAS, K. Physical and Chemical Characterization of Waste Wood Derived Biochars. **Waste Manag**, 36, 256-268. Nov 2014.

[8] ZHANG, L.R.; WANG, Y.M.; CHEN, B.Y.; CHENG, N.N. Neurotoxicity and toxico kinetics of norfloxacin in conscious rats. **Acta Pharmacology Sinica**, 24, 605–609, 2003.

ADSORÇÃO DE FENOL EM CARVÃO ATIVADO

V.V.S. Guilarduci[1]*; H.F. Gorgulho[2], P.B. Martelli[2]
[1] IF Sudeste MG – Campus São João del-Rei, São João del-Rei/MG - Brasil; [2]Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei/MG – Brasil.
**viviane.guilarduci@ifsudestemg.edu.br*

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da superfície química do carvão ativado (CA) na capacidade de adsorção de fenol. Carvão ativado comercial foi usado para preparar as amostras: CAP, CABe CAH. As isotermas de adsorção do fenol em pH 6,0 foram ajustadas pelo modelo de Langmuir-Freundlich. A capacidade de adsorção em pH=6 para as amostras CAP (Q = 3,053 mmol/g), CAB (Q = 3,731 mmol/g), CAH (Q = 2,316 mmol/g) sugeriu que a ausência de grupos ácidos favorece a adsorção de fenol. O estudo da natureza ácido-base das amostras CAP e CAB mostraram que suas superfícies se caracterizaram especialmente por grupos fenólicos, lactonas e proporcional concentração de centros básicos, o que é concordante com uma superfície anfótera.

Palavras-chave: Carvão Ativo, Adsorção, Fenol.

Abstract

The objective of the present work was to study the effect of the activated carbon (CA) surface on the adsorption capacity of phenol. Commercial activated charcoal was used to prepare the samples: CAP, CAB and CAH. The adsorption isotherms of the phenol at pH 6.0 were adjusted by the Langmuir-Freundlich model. The adsorption capacity at pH = 6 for CAP samples (Q = 3.053 mmol. CAB (Q = 3.731 mmol / g), CAH (Q = 2.336 mmol / g) suggested that the absence of acid groups favors phenol adsorption. The study of the acid-base nature of the CAP and CAB samples showed that their surfaces were characterized especially by phenolic groups, lactones and proportional concentration of basic centers, which agrees with an amphoteric surface.

Key words: Active Carbon, Adsorption, Phenol.

1. Introdução

Dentre os métodos mais utilizados para remoção de fenol do meio aquoso, a adsorção por carvão ativado (CA) é a mais versátil e por isso mais usada [1]. De modo geral, a adsorção de compostos orgânicos em CA é uma das tecnologias mais importantes utilizadas para o tratamento de efluentes industriais [2,3]. O CA é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina casca de coco, açúcares etc [3-4]. Seu poder adsorvente é proveniente de sua alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais.

Apesar da grande quantidade de estudos sobre os fatores que influenciam o processo de adsorção de fenol, seu mecanismo ainda não é completamente entendido, pois envolve tanto as propriedades superficiais quanto a estrutura de poros do CA [5]. Nesse sentido este trabalho pretende estudar o efeito da superfície química do CA na capacidade de adsorção de fenol.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foi utilizado para preparação das amostras o CA da FLUKA (05100), obtido a base de lignina. Antes da preparação das amostras, o CA foi seco em mufla por 2 h a 110ºC para retirada da água superficial. A partir do CA seco foram preparadas 3 amostras diferentes de acordo com a Tab. 1.

Tab. 1 - Diferentes tipos de Amostras

AMOSTRA	TRATAMENTO
CAP	2 h, 110°C
CAB2	CA impregnado com NaOH, 1,0 mol/L.
CAH	CA impregnado com H_2SO_4, 1,0 mol/L.

O tempo de tratamento foi de 24 h e posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada até pH próximo ao neutro. Em seguida, secou-se as amostras por 24 h em mufla (110°C) e armazenou em dessecador.

2.2. Metodologia

2.2.1. Análise de Área Superficial Específica e Porosidade

As análises de área superficial e porosidade (BET) foram determinadas utilizando o equipamento Autosorb iQ-2, Quantachrome Instruments (ASiQMOV002 – 2), o qual possui uma interface com um microcomputador através do software ASiQwin, versão1.11, © 2009-2010, Quantachrome Instruments. As amostras em pó foram submetidas a um pré-tratamento de 12 horas á 200°C sob vácuo de modo a remover água ou impurezas voláteis fisissorvidas nos poros.

2.2.2. Determinação das Características Ácido/base da Superfície

Para estimar as propriedades ácido/base na superfície do carvão foi utilizado o método de Boehm [6,7]. Esse método baseia-se no uso de reações da química orgânica para caracterização dos oxigênios quimiosorvidos na superfície do CA, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas.

2.2.3. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada "experimento dos 11 pontos", que foi descrita por John R. Regalbuto et al. [8]. O procedimento consistiu em fazer uma mistura de CA em solução aquosa com 11 diferentes pHs e medir o pH final. O PCZ é obtido da faixa onde se observa o efeito tampão, ou seja, onde o pH final não varia.

2.2.4. Análise de fenol

A metodologia utilizada na análise de fenol foi a descrita pelo Standard Methods [9]. O método baseia-se na reação das substâncias fenólicas com o reagente 4-aminoantipirina na presença de ferrocianeto de potássio, em pH 11. A concentração de substâncias fenólicas foi detectada a 490 nm. As concentrações dos reagentes usados foram 0,2 % (m/v) de 4-aminoantipirina (pH 11,00) e 0,1 % (m/v) de ferrocianeto de potássio em solução tampão de amônia (pH 8,50). Todas as soluções foram preparadas com H_2O destilada e deionizada.

Os dados experimentais foram ajustados utilizando a isoterma de Langmuir-Freundlich [10,11] apresentada na Eq. (1).

$$q = Q\frac{(K_{LF}C)^{\alpha}}{1+(K_{LF}C)^{\alpha}} \qquad (1)$$

onde q é a adsorção (mmol/g); Q é a capacidade máxima de adsorção que reflete a área ocupada por uma monocamada de adsorvente (mmol/g), C é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mmol/L), KLF é a constante de LF que relaciona a média da afinidade do ligante pela superfície; e α é o índice de heterogeneidade que varia de 0 até 1.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização das Amostras de CA obtidas

A partir das isotermas BET os seguintes resultados foram obtidos (Tab. 2):

Tab. 2 - Resultados das análises texturais

Amostra	Área superficial m^2/g	Diâmetro médio dos poros/ Å	Volume total de poros cm^3/g
CAP	770	34,4	0,65
CAB	750	34,0	0,64
CAH	670	31,2	0,59

Esses resultados mostram que a área superficial e a média do volume de poros não variam significativamente para as amostras. Isso é principalmente observado para as amostras CAB, o que está de acordo com o proposto de que a lavagem com base não afeta a estrutura de poros. A leve diminuição da área observada para o CAH indica funcionalização da superfície, o que em geral leva à obstrução dos microporos.

As propriedades ácido/base dos CAs obtidas pela titulação de Boehm e os

resultados da média dos pontos de carga zero (PCZ) estão resumidos na Tab. 3.

Tab. 3 - Concentração de grupos funcionais da superfície (mmols.g-1) caracterizados pela titilação de Boehm.

Amostra	Grupos ácidos				Grupos Básicos	PCZ
	Ácidos carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Acidez total		
CAP	0,00	0,03	0,37	0,40	0,30	6,5
CAB	0,03	0,20	0,34	0,57	0,63	7,1
CAH	0,32	0,21	1,20	1,73	0,075	3,3

Os resultados confirmam que o tratamento com solução alcalina tem apenas o efeito de limpar a superfície de compostos solúveis.. Os resultados são coerentes com o aumento dos grupos lactonas e fenólicos, os quais poderiam ser encobertos por estas impurezas. O PCZ (Tab.3) também não variou significativamente para estas amostras, indicando um caráter anfótero típico de amostras de CA pouco funcionalizadas [12,13]. Outro importante fator é o número de centros básicos que praticamente é o mesmo para essas amostras. Estes sítios básicos são principalmente representados pela camada grafítica. Para a amostra tratada com ácido, CAH, observa-se o aumento dos grupos ácidos pela introdução de carboxílicos. O PCZ também se altera significativamente para menores valores. Esse comportamento da amostra CAH pode ter ocorrido pela presença de resíduos de ácido na amostra, pois a mesma foi lavada apenas com H_2O.

3.2. Estudo do efeito da superfície na adsorção de fenol.

A comparação da capacidade de adsorção das 3 amostras CAP, CAB, CAH foi feita em pH = 6 e os resultados estão na Fig. 1. Os dados experimentais foram ajustados com a isoterma de Langmuir-Freundlich e os parâmetros obtidos estão resumidos na Tab.4.

Estes resultados mostram que a amostra tratada com base possui a maior capacidade de adsorção em relação às outras. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior número de sítios básicos nesta amostra. Como a amostra CAP possui características próximas à CAB, os resultados (valor de Q) não foram muito diferentes, o que indica que não apenas sítios básicos afetam a adsorção, mas principalmente a ausência de grupos carboxílicos. Estes resultados são concordantes com o pressuposto de que nem todos os grupos oxigenados afetam a adsorção de fenol, mas especialmente os ácidos [14-15].

Outra importante observação é que o valor de α para o CAH é maior do que para as outras amostras, o que indica menor tamanho de poros dificultando a entrada de fenol nos microporos. Isso deve ocorrer pela natureza ácida desta superfície, com PCZ abaixo de 5. Dessa forma a interação com o solvente nesta amostra é mais importante do que nas outras.

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que, a partir dos procedimentos de impregnação por soluções básicas ou ácidas aplicados no CA comercial, foi possível obter 3 amostras, CAP, CAB e CAH que apresentaram diferentes grupos superficiais, identificados pela titulação de Boehm. Com relação à adsorção destas amostras, verificamos que a ausência de grupos carboxílicos favorece a adsorção de fenol.

A aplicação da equação de LF mostrou que o valor do fator de heterogeneidade α é maior para o meio ácido, indicando que os poros se apresentam menores devido à interação com o solvente.

O estudo da natureza ácido-base das amostras CAP e CAB mostraram que suas superfícies se caracterizaram especialmente por grupos fenólicos, lactonas e proporcional concentração de centros básicos, o que é concordante com uma superfície anfótera.

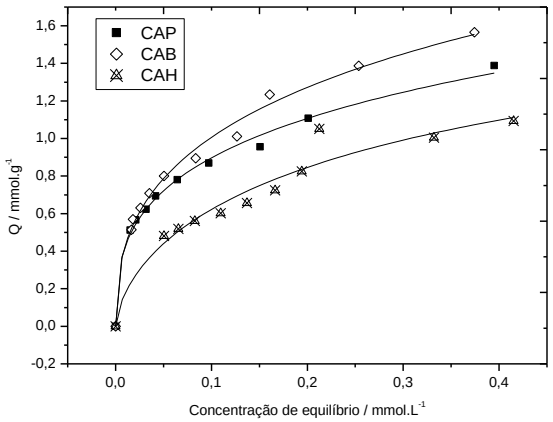


Fig.1 – Isotermas de adsorção de fenol em CAP, CAB e CAH, pH = 6,0. A linha representa o ajuste feito pela equação de LF.

Tab. 4 – Parâmetros obtidos através da isoterma de Langmuir-Freundlich.

Amostras	Q/ mmol g^{-1}	K_{LF} / L mmol^{-1}	α	R^2_{LF}
CAP	3,053±2,481	1,411±2,489	0,437±0,109	0,99
CAB1	3,731±2,164	1,261±2,754	0,475±0,106	0,99
CAH	2,316±2,693	2,131±7,307	0,648±0,404	0,95

Agradecimentos

À Fapemig e ao IF Sudeste MG-*Campus* São João del-Rei.

Referências

[1] RODRIGUEZ-REINOSO, F., "Activated carbon: Structure characterization preparation and applications. In: Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F. (eds.), *Introduction to Carbon Technologies*. Chapter 2, p. 35, 1997.

[2] VIDIC, R.D., SUIDAN, M.T., BRENNER, R.C., "Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium", *Environ. Sci. Techno*,v. 27, pp. 2079–2085, 1993.

[3] HAGHSERESHT, F., NOURI, S., FINNERTY, J.J., LU, G.Q., "Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon", *J. Phys. Chem.*, v. B 106, pp. 10935–10943, 2002.

[4] RODRIGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M., GONZALEZ, M.T., "The use of steam and CO_2 as activating agents in the preparation of activated carbons", *Carbon*, v. 33, pp. 15–23, 1995.

[5] STREAT, M., PATRICK, J.W., CAMPORRO PEREZ, M.J., "Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons", *Water Res.*, v. 29, pp. 467–472, 1995.

[6] BOEHM, H. P., "Some aspects os the surface chemistry of carbon blacks and other carbons", *Carbon*, v. 32, pp. 759-769, 1994.

[7] KINOSHITA, K., "Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties". John Wiley & Sons, New York,1988.

[8] REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. "The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation". University of Illinois, Chicago, 2004.

[9]*Standart Methods for The Examination os Water and Wastewater*, American Publish Association, Washington, D. C., 15th ed., 1995.

[10] SELINGER, J.V.; RABBANY, S.V., "Theory of Heterogeneity in Displacement Reactions",*Anal. Chem.*, v. 69, pp. 170-174, 1997.

[11] CHUNCAI, Y., "Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data", *Sep. Purif. Technol.*, v. 19, pp. 237-242, 2000.

[12] BINIAK, S., SZYMANSKI, G., SIEDLEWSKI, J., SWIATKOWSKI, A., "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surfaces groups", *Carbon*, v. 35, pp. 1799-1810, 1997.

[13] TRAWCZYNSKI, J., SUPPAN, S., SAYAG, C., DJÉGA-MARIADASSOU, G., "Surface acidity of the activated CBC" *Fuel Processing technology*, v. 77-78, pp. 317-324, 2002.

[14] LÁSZLÓ, K., "Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 265, pp. 32-39, 2005.

[15] LÁSZLÓ, K., TOMBÁCS, E., JOSEPOVITS, K., KEREPESI, P.," Surface characterization of a polyacrylonitrile based activated carbon and the effects of pH on its adsorption from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solution", Hungria, 2005.

APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE GO-Co_3O_4 COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL

M.K.S. Araujo.[1]*; A.M.A.D. Assis[1], K.S.Silva[1], E.H.L. Falcão[1]
[1] *Departamento de Química Fundamental -UFPE*
* maysa.karla@ufpe.br

Resumo

Os efluentes com corantes, oriundos da indústria têxtil geram diversos impactos ambientais, comprometendo a fauna e a flora. O processo de adsorção é um dos métodos efetivos para remover corantes de águas residuais. No presente trabalho, um compósito de GO-Co_3O_4 foi utilizado como adsorvente para a remoção do corante drimarem azul. O adsorvente foi caracterizado via DRX, UV-vis e FTIR. Foram avaliados os efeitos do pH (1 – 12) e concentração da solução (5,0 mg/L a 100 mg/L) sobre a eficiência de remoção dos corantes. O s resultados de DRX mostram picos característicos de estrutura espinélio do Co_3O_4, a análise UV-vis mostram as bandas características do GO em 226 e duas bandas características do óxido de cobalto em 400 e 700 nm e o infravermelho mostrou duas bandas características do cobalto (660 cm^{-1} e 560 cm^{-1}) e do GO em 1624 cm^{-1} referente as ligações C-C. O pH em torno de 3,5 mostrou resultados satisfatório para remoção. Em termos da concentração, a remoção alcançou seus valores acima de 90% de remoção, para quase todas as concentrações.

Palavras-chave: adsorção, óxido de grafeno, corante

Abstract

The effluents with dyes from the textile industry generate several environmental impacts, compromising the fauna and flora. The adsorption process is one of the effective methods to remove waste water dyes. In the present work, a GO-Co_3O_4 composite was used as adsorbent for the removal of the blue drimarem dye. The adsorbent was characterized by DRX, UV-vis and FTIR. The effects of pH (1-12) and solution concentration (5,0 mg/L to 100 mg/L) on the dye removal efficiency were evaluated. The XRD results show characteristic peaks of Co_3O_4 spinel structure, UV-vis analysis show the characteristic bands of GO at 226 and two bands characteristic of cobalt oxide at 400 and 700 nm and the infrared showed two bands characteristic of cobalt (660 cm^{-1} and 560 cm^{-1}) and the GO at 1624 cm^{-1} relative to the C-C bonds. The pH around 3,5 showed satisfactory results for removal. In terms of concentration, the removal reached its values above 90% removal, for almost all concentrations.

Keywords: adsortion, graphene oxide, dye

1. Introdução

Um dos problemas gerados pela indústria têxtil é a utilização de corantes sintéticos que geram efluentes contendo componentes tóxicos, cancerígenos, teratogênicos ou mutagênicos para aquático a vida aquática e seres humanos[1]. Entre as várias técnicas químicas, físicas e biológicas, a adsorção é um dos mais efetivos métodos para remoção de corantes em águas residuais. Apesar da sua curta história de desenvolvimento, nanocompósitos de óxido de grafeno e metal têm atraído crescente atenção para aplicações em áreas ambientais, e os compósitos baseados em GO/rGO foram aplicados com sucesso para tratar diferentes tipos de corantes orgânicos e íons de metais pesados[2]. No presente trabalho usou-se como adsorvente para a remoção do corante drimarem azul. Foi avaliada a eficiência de remoção do corante, em termos do efeito do pH e

eficiência da concentração inicial da solução.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais e Métodos

As medidas de DRX e FTIR foram realizadas no Centro Tecnológico do Nordeste.
A influência do pH sobre a adsorção do corante foi avaliada por ensaios em batelada utilizando uma mesa com agitação. Empregou-se uma faixa de pH variando entre 1,0 e 12,0; ajustados com soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M[3]. Alíquotas de 100 mL das soluções, preparadas na concentração de 50 mg/L, foram colocadas em contato com 0,01 g do GO-Co_3O_4 em frascos erlenmeyer (250 mL) por 120 min, sob agitação de 440 rpm. Na sequência, as amostras foram filtradas com filtro de seringa hidrofílico (PTFE, poro 0,22 µm). A varredura de espectro realizada preliminarmente indicou comprimento de onda de 593 nm para o drimaren azul. As concentrações (Ce) residuais do corante em solução, foram analisadas por UV-Vis (Spectroquant® Pharo 300, Merck). A quantificação da remoção do corante pelo GO-Co_3O_4 foi realizada no pH que resultou na maior eficiência de remoção.

3. Resultados e Discussões

Análise do ultravioleta

A Figura 1 mostra o espectro de UV-Vis de sólido do compósito GO-Co_3O_4, em que se observa a presença de duas bandas características do óxido de cobalto em 350 nm e 400 nm e um pequeno pico de absorção de GO em 220 nm referente à transição π-π* das ligações C=C[6].

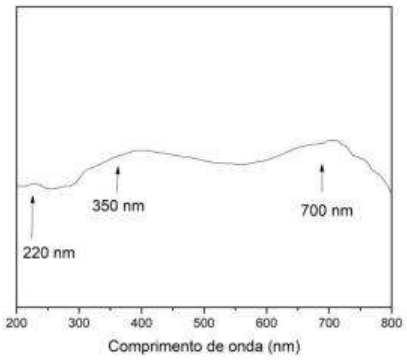


Figura 1 – Espectro de absorção do compósito GO-Co_3O_4

Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 2 mostra as bandas características encontradas no GO e no compósito de GO-Co_3O_4. O espectro de infravermelho do GO mostra as bandas características dos grupos oxigenados presentes na superfície como: hidroxilas (-OH) na região de 3600-3400 cm^{-1}, carboxilas (-COOH) na região de 1740-1720 cm^{-1} e epóxidos (-O-) na região próxima de 1000 cm^{-1}. A banda característica de vibrações C=C é observado em 1624 cm^{-1}, presente nas duas amostras. No espectro do GO-Co_3O_4 há presença de grupos oxigenados do GO mas também bandas características do Co_3O_4 localizado nas regiões de 661 cm^{-1} e 570 cm^{-1} que se referem às vibrações Co^{3+} no buraco octaédrico na primeira banda e a segunda banda é atribuída as vibrações Co^{2+} no buraco tetraédrico que está de acordo com a conformação dos spinélios da estrutura cristalina do Co_3O_4[7]. Além disso, uma banda estreita em 3551 cm^{-1} pode ser atribuída a um grupo hidroxila presente do $Co(OH)_2$ utilizado como precursor do Co_3O_4 indicando assim um resquício de hidróxido no compósito[8].

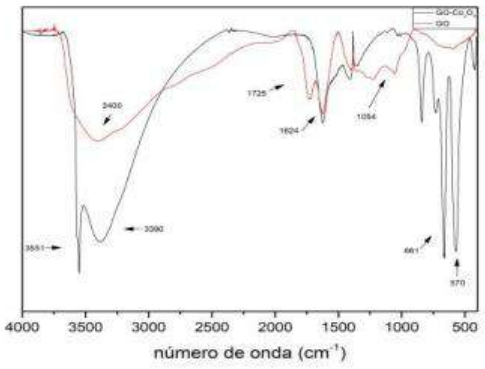


Figura 2: Espectros de infravermelho do GO e do compósito GO-Co_3O_4.

Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X de pó de ambas as amostras mostram a presença de picos característicos do Co_3O_4, como visto na Figura 3. Os picos de difração identificados podem ser atribuídos aos seguintes planos cristalográficos (111), (220), (400), (311), (511) e (440). Não há evidências de picos característicos do GO, o que provavelmente está relacionado a grande quantidade de partículas de Co_3O_4 na amostra do compósito. Além disso, não há evidencias de picos característicos das fases do Co metálico ou do hidróxido[9].

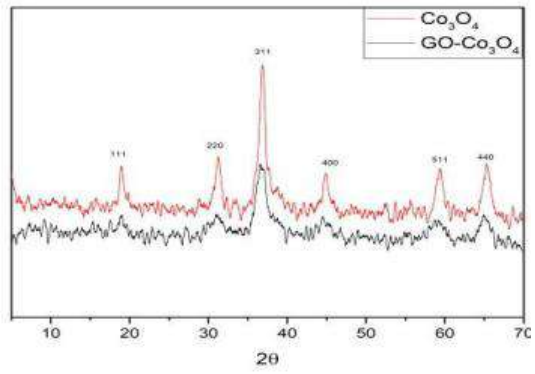


Figura 3. Difratograma do Co_3O_4 e do compósito GO-Co_3O_4

Eficiência de remoção

A eficiência de remoção do corante drimarem azul pelo GO-Co_3O_4 foi avaliada em termos do efeito do pH e concentração inicial da solução. A variação do pH apresentou efeito significativo sobre a remoção do corante (Figura 4A). Os resultados indicaram diminuição da eficiência de remoção com o aumento do pH, até um valor mínimo (pH 12 com 47%). Em valores de pH mais baixo, a remoção foi mais acentuada, alcançando 94% com pH 1,0.

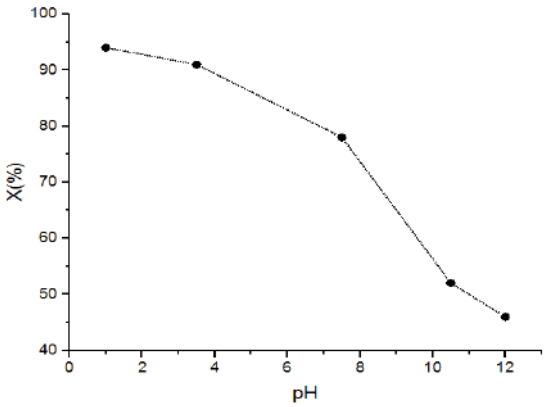


Figura 4. Efeito do pH da solução sobre a remoção do corante drimaren azul pelo GO-Co_3O_4.

Esse comportamento está associado ao caráter aniônico do corante, que interage de forma mais acentuada com os grupos de carga positiva da superfície do GO-Co_3O_4, através de forças de van der Waals[4]. O pH 3,5 foi escolhido para avaliação do efeito da concentração, devido à tendência de maior remoção dos corantes em menores valores de pH[5]. Na Figura 5, estão apresentados os valores de remoção (%) dos corantes em função da concentração inicial. Observou-se que a remoção do corante foi bastante satisfatória para uma concentração de até 100 mg/L, apresentando remoção de 100% (4,0 mg/L) até 96% (100,0 mg/L).

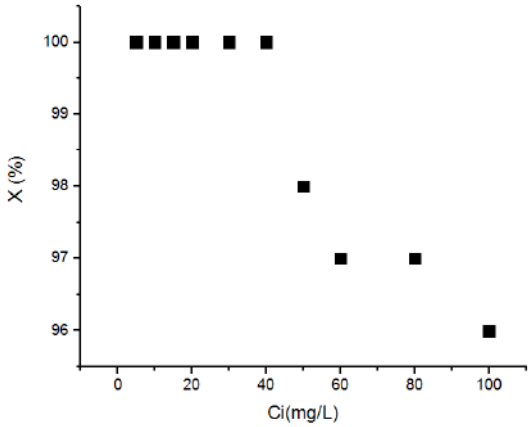


Figura 5. Efeito da concentração inicial sobre a remoção do corante drimaren azul GO-Co_3O_4.

4. Conclusões

O GO-Co_3O_4 foi avaliado como adsorvente do corante drimarem azul em função do pH (1–12) e da concentração inicial (5-100 mg/L) do corante. A remoção foi favorecida no pH 3,5 devido às interações entre o corante, de caráter aniônico, e as cargas positivas presentes na superfície do material. Os resultados indicaram maior remoção do corante em concentrações mais baixas, com remoções superiores a 90% para todas as concentrações.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Análises Mineral, Solos e Água (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, ao Centro Tecnológico do Nordeste (CETENE-PE) e o Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES).

Referências

[1] Konicki, W.; Aleksandrzak, M.; Moszynski, D.; Mijowska, E.; Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Colloid and Interface Science* 496, pp. 188–200, 2017.

[2] Wang, S.; Sun, H.; Ang, H. M.; Tadé, M. O.; Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials, *Chem. Eng. J., 226*, pp.336-347, 2013.

[3] Kim, H. et al. Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014.

[4] Mishra, A. S.; Yadav, N. V.; Carbon gel-supported Fe-graphene disks: Synthesis, adsorption of aqueous Cr(VI) and Pb(II) and the removal mechanism, *Chemical Engineering Journal, 326*, pp. 987–999, 2017.

[5] Rostamian, R.; Behnejad, H.; A comparative adsorption study of sulfamethoxazole onto graphene and graphene oxide nanosheets through equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling, *Process Safety and Environmental Protection, 102*, pp. 20–29, 2016.

[6] Yang, X. et al. Tailored graphene-encapsulated mesoporous Co_3O_4 composite microspheres for high-performance lithium ion batteries, *Journal of materials chemistry*, 22, pp. 17278–17283, 2011.

[7] Wang, H. et al., Preparation of reduced graphene oxide/cobalt oxide composites and their enhanced capacitive behaviors by homogeneous incorporation of reduced graphene oxide sheets in cobalt oxide matrix, *Materials Chemistry and Physics*, 130, pp. 672– 679, 2011.

[8] Mahmoud, W. E.; Al-gel, F. A.; A novel strategy to synthesize cobalt hydroxide and Co_3O_4 nanowires, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, pp. 904–907, 2011.

[9] Alsharaeh, E. et al.; Novel route for the preparation of cobalt oxide nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites and their antibacterial activities, *Ceramics international*, pp. 1-7, 2016.

ESCALONAMENTO DE PROCESSO NA ADSORÇÃO DE HORMÔNIOS EM EFLUENTES

E.R. Tardelli[1]*; A.R. Coutinho[1], A.C. Plens[1]
Universidade Metodista de Piracicaba,
Santa Barbara do Oeste-SP, Brasil
**ertardelli@unimep.br*

Resumo

A remoção de hormônios por carvão ativo de casca de coco verde em efluentes líquidos é eficaz (acima de 95%) e o processo pode ser escalonado do nível laboratorial para o industrial. A técnica usada após os testes em coluna de leito fixo é o teorema de Buckingham, o qual trabalha com os números adimensionais. O valor encontrado na adsorção do hormônio mostra que o fluxo élaminar, pelo baixo número de Reynolds, com uma difusão molecular próxima da massa, pelo baixo número de Schimdt e quem dominou a adsorção foi a transferência de massa convectiva devido ao elevado número de Sherwood.

Palavras-chave: Efluentes, Hormônio, Carvão Ativo, Teorema Buckingham

Abstract

The removal of hormones by active coconut shell coke in liquid effluents is effective (above 95%) and the process can be stepped from the laboratory to the industrial level. The technique used after the tests in fixed bed column is the Buckingham theorem, which works with the dimensionless numbers. The value found in the adsorption of the hormone shows that the lamellar flux, due to the low Reynolds number, with a molecular diffusion close to the mass, by the low number of Schimdt and that dominated the adsorption was the convective mass transfer due to the high number of Sherwood

Keywords: Effluents, Hormone, Active Coal, Buckingham Theorem

1.Introdução

Os efluentes líquidos e sólidos das indústrias farmacêuticas e das produtoras de ração animal, bem como os de origem doméstico podem conter hormônios femininos. Estes são transportados para as aguas superficiais e alimentam as estações de tratamento de água potável (ETA), as mesmas não removem estes contaminantes[1].A ingestão de hormôniosemconcentraçõesacima de 1µg. L^{-1}(1000 $ng.L^{-1}$)interferem no sistemaendócrino sexual. As concentrações do hormônio 17α-ethinylestradiol (EE2) encontradas no Brasil é de 12,4 10^3 e 58,1 10^5 $ng.L^{-1}$[2].

Os resultados experimentais em laboratório do processo de adsorção podem ser escalonado para dimensões industriais. Uma forma para simplificar o estudo físico é o emprego da homogeneidade dimensional para reduzir o número de variáveis a serem analisadas. Na comparação entre o protótipo e o modelo os mesmos devem ser fisicamente semelhantes quanto a sua geométria, cinemática e dinâmica[3]. O primeiro passo é selecionar um sistema de dimensões primárias, sendo que a sua escolha é arbitrária, normalmente se utiliza as de comprimento (L), tempo (t), temperatura (T) em assa (M). Para se determinar o número de grupos admensionais independents necessários para se obter uma relação que escreva o fenômeno físico, pode ser usada a teorema dos π de Buckingham[4].Os valores encontrados na sequações adimensionais devem ser seguidos no escalonamento para que o produto obtido no equipamento em escala fique semelhante ao obtido em laboratório.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Carvão ativo de casca de coco verde (Carbomafra), 17α-ethinylestradiol (EE2-Sigma-Aldrich), Metanol (grau HPLC-J.T. Baker), Sistema de Vácuo com filtro polimérico 0,45 µm (Merch-Millipore), Água Milli-Q, Coluna de Leito Fixo (0,802 x 1,905 cm) , HPLC (Shimadzu-Class-VP) e Bomba peristáltica (Tecnal).

2.2. Metodologia

Preparou-se uma solução aquosa de EE2 (3mg/L), limite máximo de solubilidade do soluto, por diluições sucessivas foi determinada a curva padrão analítica por cromatografia em HPLC. Posteriormente a solução passou pela coluna de leito fixo com carvão ativo e o controle de vazão volumétrica foi realizada em bomba peristáltica a 20ºC (55ml.min^{-1}). Em todos os testes foram realizados com amostras em triplicata e coletadas minuto a minuto. Os valores obtidos foram avaliados pelo teorema de Buckingham.

3. Resultados e Discussões

A transferência do EE2 da solução para o carvão ativo é avaliada pelo Teorema de Buckingham para obtenção de números adimensionais. As variáveis de interesse são:

Tab. 1. Dimensões das variáveis de processo na adsorção de hormônio

Variável	Símbolo	Dimensões
Diâmetro da coluna	D	L
Densidade do fluido	ρ	M/L^3
Viscosidade do fluido	µ	M/Lt
Velocidade do fluido	**v**	L/t
Difusividade do fluido	D_{AB}	L^2/t
Coeficiente de transferência de massa	K	L/t

K = n-m (variáveis- dimensões) = 6-3=3 (grupos adimensionais- π)
Variáveis fixas escolhidas são: D_{AB}, ρ e D.
As equações Eq. (1), Eq. (2) e Eq. (3):

$\pi_1 = D_{AB}^{a}\,\rho^{b}D^{c}K$ (1)
$\pi_2 = D_{AB}^{d}\,\rho^{e}D^{f}v$ (2)
$\pi_3 = D_{AB}^{g}\,\rho^{h}D^{i}\mu$ (3)

Escrevendona forma adimensional (Eq.1):

$$\pi_1 = D_{AB}^{a}\,\rho^{b}D^{c}K \qquad (1)$$

$$\pi_1 = \left(\frac{L^2}{t}\right)^{a}\left(\frac{M}{L^3}\right)^{b}(L)^{c}\left(\frac{L}{t}\right)$$

Equalizandoosexpoentes das dimensõesem ambos oslados da equação, tem se:

L: 0 = 0 – 2a - 3b + c +1 c = 1
T: 0 = -a – 1 a = -1
M: 0 = bb = 0

Para (Eq. 1): $\pi_1 = \frac{K\,D}{D_{AB}}$ = Nu ou Sh (1)

Outros grupospodemserdeterminados da mesma forma Eq. (2) e Eq. (3):

$\pi_2 = \frac{D\,v}{D_{AB}}$(2) $\pi_3 = \frac{\mu}{\rho\,D_{AB}}$= Sc(3)

Dividindo-se π_2 por π_3 tem se a Eq. (4):

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{D\,v\,\rho}{\mu} = Re \qquad (4)$$

O resultado da análise dimensional da transferência do EE2 para o carvãoativo:
Nu = f (Re, Sc).
Substituindonasequaçõesosvalores das variáveis, taiscomo a velocidade (0,3126 cm. s^{-1}), diâmetro da coluna (1,905 cm), densidade do fluido (0,997 g. cm^{-3}), coeficiente de transferência de massa (1,075 10^{-3}cm. s^{-1}) e viscosidade do fluido (8,903 10^{-3} g.cm^{-1}.s^{-1}) obteve-se osvalores de Re = 66,69, Sc = 0,935 e Sh = 2143,7.

4. Conclusões

O escalonamento na adsorção de hormônios em carvão ativo de casca de coco verde é importante manter as proporções geométricas nas dimensões da coluna e para os controles na cinemática e dinâmica utilizar os valoresdos números adimensionais comoReynold em fluxo laminar, Sc em que a difusão molecular de movimento ser semelhante difusividade molecular de massa e Sh de manter a transferência de massa convectiva em torno de 2143,7 vezes maior que a transferência de massa difusiva. As variáveis que podem ser modificadas para atender os números adimensionais é a alteração da velocidade do fluxo e o diâmetro da coluna.

Agradecimentos

A Universidade de Sorocaba pelo uso dos seus laboratórios para realização das análises físico-química.

Referências

[1] Bhandari, R. K.; Deem, S. L.; Holliday, D. K.; Jandegian, C. M.; Kassotis, C. D.; Nagel, S. C.; Tillitt, D. E.; vomSaal, F. S.; Rosenfeld, C. S. (2015) **Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species**. *General and Comparative Endocrinology***1** (214): 195-219.

[2]Aquino,S.F.; Brandt E.M.; Chernicharo, C.A.L.Remoção de fármacos e desreguladoresendócrinosemestação de tratamento de efluentes: revisão de literatura. Eng. Sant. E Ambiental. V. 18, n. 3: 187-204.Jul/Set (2013).

[3] McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P (2001) **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6th Ed., McGraw-Hill Inc., 2001.

[4] Buckingham, E (1914): **On physically similar systems. Illustrations of the use of dimensional equations.** Physical Reciew, 4:345-376.

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM XEROGEL DE CARBONO/ZNO

L.A. Bacetto[1]*; N.P Moraes[1], G. Peruchi[1]M.L.C.P. Silva[1], L.A. Rodrigues[1]
[1] *Escola de Engenharia de Lorena-EEL/USP*
**email leticia.bacettto@usp.br*

Resumo

O xerogel de carbono/ZnO foi preparado via policondensação do tanino de acácia negra com formaldeído e acetato de zinco, usando NaOH como catalisador. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difratometria de raios X. O efeito da adsorção do composto azul de metileno foi determinado por espectroscopia UV-vis. O material é composto por aglomerados de partículas de tamanho não uniforme. Os elementos químicos que compõe a amostra estão homogeneamente distribuídos na superfície da mesma. A análise de raios X mostrou que a fase do óxido de zinco presente no material é a hexagonal. O xerogel de carbono possui alta capacidade de adsorção do composto orgânico azul de metileno, atingindo 85% de adsorção de uma solução de 20 mg/L do contaminante em 150 min. O estudo cinético revelou que os dados se ajustam adequadamente ao modelo de pseudo segunda ordem.

Palavras-chave: xerogel de carbono, óxido de zinco, adsorção, azul de metileno

Abstract

The carbon xerogel/ZnO composite was prepared by policondensation reaction. The material was characterized by DRX, MEV and EDS analysis.The effect of methylene blue adsorption onto the composite was evaluated by UV-vis spectroscopy.The material is composed of clusters with non-uniform size. The chemical elements are homogeneously distributed on the surface of the sample. The zinc oxide possesses hexagonal phase. The carbon xerogel has high adsorption capacity. The kinetic study revealed that the data fit the pseudo second order model adequately.

Keywords: carbon xerogel, zinc oxide, adsorption, methylene blue

1. Introdução

Atualmente, a produção mundial de corantes é estimada em cerca de 700000 toneladas por ano, sendo que um pouco mais da metade dessa produção é destinada à indústria têxtil. Estima-se que aproximadamente 400 toneladas/dia de corante são liberadas no meio ambiente por efluentes industriais. Quando em elevadas concentrações alguns corantes são tóxicos e carcinogênicos e a maioria deles levam a efluentes altamente coloridos que absorvem fortemente a luz, afetando a intensidade de luz absorvida pelo fitoplâncton, reduzindo a fotossíntese e a quantidade de oxigênio dissolvido na água[1]. Estes efluentes são muito difíceis de tratar, uma vez que os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e são estáveis à luz e ao calor [2].

Os métodos convencionais mais utilizados para a purificação de águas residuais de processos de coloração são os de oxidação biológica e os físico-químicos (coagulação, floculação e adsorção em carvão ativado).

O tratamento de águas residuais com carvão ativado é considerado um método eficaz para remoção de poluentes devido à sua grande área superficial, natureza microporosa, alta capacidade de adsorção e elevada disponibilidade[3]. No entanto, o processo de regeneração do carvão ativado comercial é muito caro o que o torna um processo economicamente inviável. Dessa forma, novos materiais devem ser

desenvolvidos para a otimização do processo de adsorção.

Materiais de carbono, incluindo o nanotubo de carbono, o grafeno, a nanofibra de carbono, o carbono mesoporoso, etc., são comumente usados devido ao seu baixo custo, excelente capacidade de transferência de elétrons, boa estabilidade química e biocompatibilidade. Especificamente, como um tipo de material poroso de carbono, o xerogel de carbono (XC) abriga muitas qualidades como, por exemplo, baixa densidade de massa, grande área de superfície e excelente condutividade elétrica. Com base nessas vantagens, o CX tem sido amplamente aplicado em adsorventes[4]. O óxido de zinco (ZnO), como um material semicondutor admirável, atraiu ampla atenção em vários campos de aplicação, como dispositivos piezoelétricos, sensores, eletrônicos transparentes, óptica, optoeletrônica e atuadores. ZnO é um dos adsorventes mais frequentemente aplicados, tendo baixo custo e baixa toxicidade[5]. No entanto, a modificação direta de nanopartículas de ZnO geralmente leva à sua agregação, o que restringe consideravelmente seu desempenho. A combinação de nanopartículas ZnO com materiais de substrato condutores pode efetivamente resolver esse problema[4].

Dessa forma, podemos definir como objetivo desse trabalho a avaliação do híbrido ZnO/Xerogel de carbono como adsorvente, no caso, para a adsorção do corante conhecido como azul de metileno.

2. Materiais e métodos

O compósito xerogel de carbono-ZnO foi preparado pelo método sol-gel através da mistura do sol do semicondutor e do sol de carbono. O sol de carbono foi preparado a temperatura ambiente pela mistura de 1,5 g de PHENOTAN AP com 50 g de água deionizada e 7,5 g de hidróxido de sódio. Após total dissolução do PHENOTAN AP na solução aquosa, 1,1 g de formaldeído a 37% e o sol do semicondutor (9 g de acetato de zinco solubilizado em 50 g de água deionizada) foram adicionados à mistura. O material formado foi lavado até pH 7 e seco em estufa até peso constante.

Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A espectroscopia de difração de raios X é um método de identificação das fases cristalinas presentes em um material. Para obtenção dos difratogramas usou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo Empyrean usando radiação CuKα, operando a 40 kV e 30 mA, com passo de 0,026 ° em 2θe tempo de aquisição de 29,07 s/passo no intervalo de 10 a 70º em 2θ.

A morfologia da superfície dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em um MEV da marca HITACHI, modelo TM-3000, utilizando elétrons secundários. Para tanto, as amostras foram dispersas em fita de carbono autocolante de dupla face e recobertas com partículas de 3 nm de ouro para garantir a condutividade elétrica. Utilizou-se uma tensão de operação de 15 kV com o equipamento operando em alto vácuo e em elétrons secundários (SE).

A análise da composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo Swift ED3000 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Para os testes de adsorção de azul de metileno, 500 mL de solução de azul de metileno 20 mg L^{-1} e 0,1 g do compósito foram adicionados a um frasco âmbar. A temperatura do processo foi mantida a 25ºC através da utilização de um banho termostatizado. Uma suspensão uniforme do compósito na solução foi obtida através de agitação magnética. Alíquotas de 2 mL foram coletadas em intervalos regulares e filtradas em filtros descartáveis de 0,22 µm. A concentração de corante no filtrado

foi determinada espectrofotometricamente em um comprimento de onda de 673 nm. As soluções com concentração superior a detectadas espectrofotometricamente foram previamente diluídas [6–8].

3. Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X do compósito xerogel de carbono/ZnO.

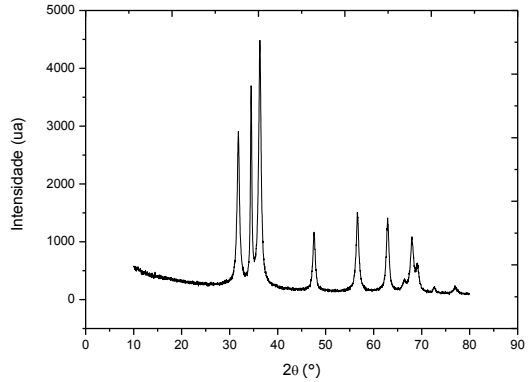


Fig. 1. Difratograma de raios X do compósito

A partir do perfil de difração do xerogel de carbono/ZnO observou-se, a existência de picos em torno de 31,7º, 34,4º, 36,3º, 47,5º, 56,5º, 62,8º, 66,2º, 67,8º, 68,9º e 72,5º Tais picos foram indexados como reflexões dos planos(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (004) da fase hexagonal do ZnO (ficha JCPDS n° 01-079-0207), respectivamente.

A Figura 2 mostra a micrografia (MEV) do compósito xerogel de carbono/ZnO.

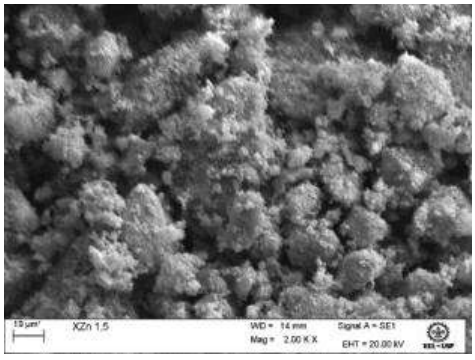


Fig. 2. Micrografia do compósito

O material apresenta regiões densas sem forma definida, sobre as quais podem ser observados aglomerados de partículas com menor dimensão.

A Figura 3 mostra o mapeamento elementar do compósito xerogel de carbono/ZnO.

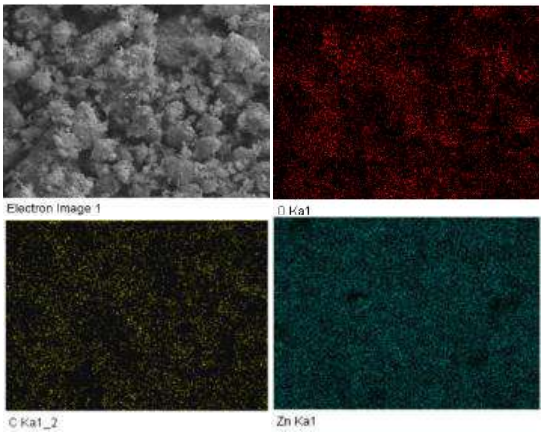


Fig. 3. Mapeamento elementar do compósito

O mapeamento elementar mostrou que o material é composto pelos elementos zinco, carbono e oxigênio, estando estes elementos distribuídos uniformemente na amostra.

A Figura 4 mostra a evolução da quantidade de azul de metileno adsorvida na amostra e da porcentagem adsorvida em função do tempo.

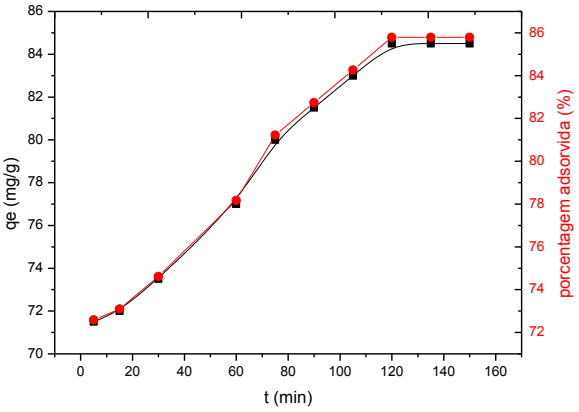


Fig. 4. Teste cinético de adsorção

De acordo com a Figura 4, podemos observar que o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido é igual a 120 min, sendo uma quantidade adsorvida igual a 84,5 mg/g e a porcentagem adsorvida igual a 86% neste tempo.

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é comumente utilizado para examinar o

mecanismo que controla o processo de adsorção. Este modelo pode ser matematicamente descrito como [9]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1)$$

Sendo: k_2 a constante de velocidade do modelo de adsorção de pseudo segunda ordem e as demais constantes já foram apresentadas anteriormente. As constantes da Equação (1) podem ser determinadas graficamente pelo gráfico tversus (t/q_t). A constantes k_2 e q_e podem ser calculadas a partir da intersecção e inclinação da reta, respectivamente.

A Figura 5 mostra o ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudo segunda ordem.

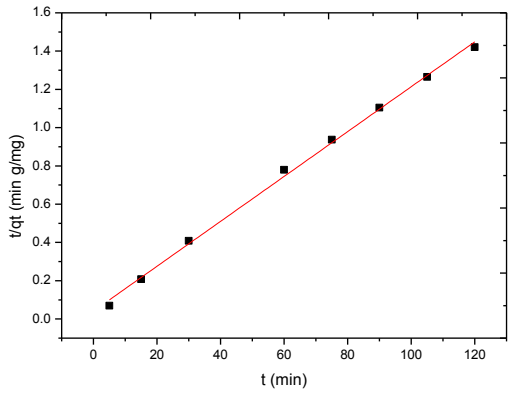


Fig. 5. Modelo de pseudo segunda ordem

Os resultados cinéticos apresentados na Figura 5 mostram que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo segunda ordem, pois os coeficientes de correlação encontrados para este modelo são próximos de uma unidade (0,998) e o valor de q_e calculado (95,2 mg/g) é muito próximo do valor experimental (84,5 mg/g). O valor de k_2 calculado foi de 0,0034 g/(mg min).

4. Conclusões

Ocompósito xerogel de carbono/ZnO possui ZnO na fase hexagonal em sua composição. Os elementos químicos estão homogeneamente distribuídos na superfície da amostra. A cinética de adsorção segue o modelo de pseudosegunda ordem. Aquantidade de azul de metileno adsorvida é de84,5 mg g^{-1} a 25 ºC. O material possui rendimento elevado na remoção de azul de metileno, podendo ser aplicado na remoção deste composto em efluentes industriais.

Agradecimentos

Ao CNPq (projeto Nº 405543/2016-6) pelo apoio financeiro e concessão da bolsa (processo 119404/2017-6) de L.A Bacetto.

Referências

1. ALTOMARE, M. & SELLI, E. Effects of metal nanoparticles deposition on the photocatalytic oxidation of ammonia in TiO2 aqueous suspensions. *Catal. Today***209,** 127–133 (2013).
2. RANGABHASHIYAM, S., ANU, N. & SELVARAJU, N. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) removal from aqueous solution by a novel biosorbent. *Res. J. Chem. Environ.***18,** 30–36 (2014).
3. HAMEED, B. H. & RAHMAN, a a. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.***160,** 576–81 (2008).
4. LI, D. *et al.* Sol-gel synthesis of carbon xerogel-ZnO composite for detection of catechol. *Materials (Basel).***9,** 1–11 (2016).
5. XIONG, S., KONG, L., ZHONG, Z. & WANG, Y. Dye adsorption on zinc oxide nanoparticulates atomic-layer-deposited on polytetrafluoroethylene membranes. *AIChE J.***62,** 3982–3991 (2016).
6. DONG, W. *et al.* Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic oxidation on ordered mesoporous anatase TiO2–SiO2 nanocomposites generating excellent degradation activity of RhB dye. *Appl. Catal. B Environ.***95,** 197–207 (2010).
7. HOUAS, A. *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **31,** 145–157 (2001).
8. YANG, X. *et al.* Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO2 under visible-light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.***91,** 657–662 (2009).
9. Singh, K. P., Malik, A., Sinha, S. & Ojha, P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *J. Hazard. Mater.***150,** 626–41 (2008).

APPLICATION OF MODIFIED PYROLYTIC CHARS AS AN ADSORBENT OF FE^{3+} AND CATIONIC DYES – A SURFACE CHEMISTRY APPROACH

B.S. Peixoto[1,2]*; B.P. do Nascimento[1], J.A. Rodrigues[2,3], A.B. Gaspar[2], M.K-K. Figueiredo[4], G.A. Romeiro[1]

[1] *Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/n, Niterói, RJ, 24210-150;*

[2] *Instituto Nacional de Tecnologia (MCTIC), Avenida Venezuela, 82/518, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312;*

[3] *Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225, Rio de Janeiro, RJ, 22430-060;*

[4] *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Campus Nilópolis, RJ, 26530-060*

**brunosalarini@id.uff.br*

Abstract

Pyrolytic chars of different biomasses, modified through chemical treatment, were compared by their adsorption capacity of Fe^{3+} and the cationic dyes methylene blue and malachite green at aqueous solutions. The adsorption efficiency was evaluated by measuring the absorbance of each solution on a UV-Vis spectrophotometer before and after the interaction with different quantities of each char at controlled residence times. The efficiency of each material was confronted with their chemical and textural analysis using several techniques (SEM, N_2 adsorption, PZC and Boehm Titration). The aim of this work is, not only to assert the activated carbons adsorption efficiency but to understand how the aspects of their surface chemistry and texture contribute to the adsorption process. Initial inquiry shows that there is a straighter relation between the superficial carboxylic groups and the Fe^{3+} adsorption efficiency but the dyes adsorption was more susceptible to the surficial area of the materials.

Keywords: activated carbon; biochar; adsorption; cationic dyes.

1. Introduction

In hope of minimizing the environmental impact caused by contaminated effluents, the release of every effluent on any body of water is controlled by several legislations imposed by the Brazilian National Council (CONAMA). Because of these laws the industries must treat their effluents before their disposal[1].

Activated carbons are the main material utilized on the adsorption of aqueous effluents. The reason for that is quite clear, they are efficient and inexpensive. Several authors describe the use of activated carbon as an excellent adsorbent for a vast number of pollutants[2], [3].

There are several methods described on the scientific literature to transform biomasses, coals and charcoals into activated carbons. Those processes can be either physical or chemical[4].

The literature seems to agree that, on activating biomasses to produce activated carbons, impregnation with phosphoric acid (H_3PO_4) or zinc chloride ($ZnCl_2$) are the two best methods to obtain activated carbons with the highest surficial area[4].

Another option applied by various research groups is the chemical modification of coals and biochars using various agents such as: nitric acid (HNO_3), hydrogen peroxide (H_2O_2),

sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrochloric acid (HCl); among several others[4], [5].

The objective of this work is to compare the efficiency of a commercial activated carbon with that of several modified pyrolytic chars, which can also be called as biochars, prepared from the biomasses sea-almond fruit and soursop seed cake.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The commercial activated carbon (CAC) used for the experiments was the Alphacarbo G830 Super, obtained from wood, a synthetized activated carbon (SAC) was also used, it was prepared from the sea-almond fruit (*Terminalia Catappa L.*) obtained locally. The two pyrolytic chars were produced from the sea-almond fruit and from the soursop seed cake donated by a juice factory located on the Rio de Janeiro State.

2.2. Methodology

The biomasses were subjected to a pyrolytic conversion at 693 K for 2.5 h under continuous N_2 flow to obtain the biochars from sea-almond fruit (BCA) and from the soursop seed cake (BCG). Both chars were treated with concentrated sulfuric acid (1:1 ratio) at 200 °C for 1 h and then washed with distilled water until neutrality [6]. The treated biochars were denominated BCAS and BCGS, after their respective precursors.

The synthetized activated carbon (SAC) was prepared using an adaptation of the methods from Mendes et al. (2015). The sea-almond fruits were dried at 378 K until constant weight and then crushed and sieved to 250-500 µm. The dry powder was mixed with a phosphoric acid solution (85 % m/m) in a 1:3 impregnation ratio. The impregnated mixture was milled continuously with a mortar and pestle, and then subjected to the same condition of the pyrolytic conversion. The activated carbon obtained was washed with warm water until neutrality[7].

The specific surface areas were obtained by BET method, and the pore volume and average diameter by BJH desorption method using ASAP 2020 Micrometrics equipment.

The acidity of the carbons was determined by Boehm titration, which was done through retrotitration of the carbon acidic groups (carboxylic, phenolic, and lactonic). To perform this method, 1 g of activated carbon was placed in 25 mL of NaOH 0.1 mol L^{-1}, Na_2CO_3 0.05 mol L^{-1} and $NaHCO_3$ 0.1 mol L^{-1} solutions, and was kept under constant stirring for 24 h. Then, the solutions were filtered and titrated in triplicates of 5 mL aliquots with a solution of HCl 0.1 mol L^{-1}, using methyl orange as indicator[8].

The morphology of the carbons was observed through a scanning electron microscopy with SEM Convencional Inspect F50 from FEI, equipped with a detector for EDS analysis. The samples were coated with platinum on an analogical metallizer.

The point of zero charge (PZC) measurement was performed starting from two points, a basic and an acid one, which were obtained by adjusting the solution of 0.01 mol L^{-1} KCl with NaOH and HCl, respectively[10].

The iron adsorption experiments were conducted by adding 200 mg of the chars to 100 mL solutions of Fe^{3+} 200 mg L^{-1} prepared by the dissolution of iron nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) in deionized water.

The methylene blue (MB) and malachite green (MG) adsorption evaluations were done by adding 10 mg of the chars to 10 mL of solutions of different concentrations (varying from 0.5 to 20 mg L^{-1}) and remained in contact through magnetic agitation for 1 h.

The withdrawn aliquots were filtered and analyzed by ultraviolet-visible spectroscopy absorption (UV-VIS) to

determine the reminiscent metal or dye concentration.

3. Results and Discussions

The activated carbons characteristics that interfere with its efficiency, are specific surface, pore structure, chemical composition and surficial groups, according to the literature[11].

The textural analysis presented on the table 1 show that the specific areas of the activated carbons significantly higher than that of the pyrolytic char treated with sulfuric acid, even though the chemical treatment succeeded in increasing substantially the specific area of the sea-almond pyrolytic char.

Comparing the textural analysis results from before and after the sea-almond pyrolytic char (BCA) being treated with sulfuric acid (BCAS), leads to the conclusion that the increase in the specific area (S_{BET}) observed on the table 1 occurs by the collapsing of the large mesoporous structures generating several smaller porous, thus decreasing the pore diameter (P.D.) in favor of the increase of the contact area for the adsorption process.

Tab. 1. Textural analysis results.

Char	CAC	SAC	BCAS	BCA
S_{BET} (m^2/g)	1222	922	350	2
P.V. (cm^3/g)	1.05	0.64	0.04	0.00
P.D. (Å)	41	39	28	468

The textural modification generated by the chemical treatment of the pyrolytic chars can be seen on the images of the SEM analysis. The images show that the chemical process with sulfuric acid generated fractures on the pores of the biochars producing several new smaller pores.

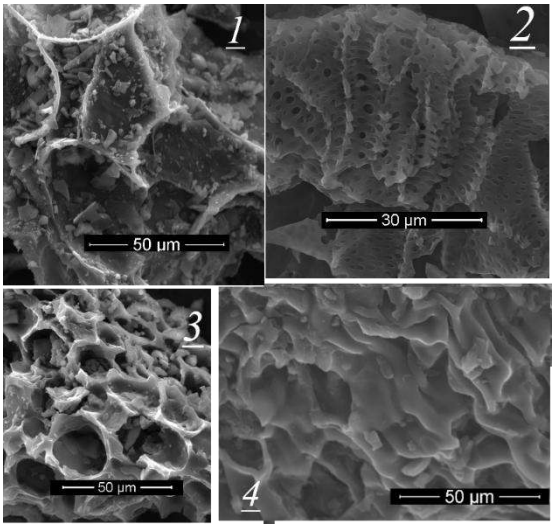


Fig. 1. SEM images of BCA (*1*), BCAS (*2*), BCG (*3*) & BCGS (*4*).

The Boehm titration is a simple method to quantify the functional groups present on a char surface. The table 2 shows the results of these experiments.

Tab. 2. Boehm titration & PZC results

Char	CAC	SAC	BCAS	BCGS
P (mEq/g)	0.49	0.46	0.90	0.81
L (mEq/g)	0.16	0.13	0.41	0.50
C (mEq/g)	0.51	0.76	0.62	0.29
PZC	2.4	1.2	2.4	2.6

P: phenolic; L: lactonic; C: carboxylic

The carboxylic groups can interact effectively with the metallic cations as long as the groups remain deprotonated in aqueous phase, that's why it is important to determine the PZC. For all four tested chars (CAC, SAC, BCAS and BCGS) the PZC was under 3, meaning that in solutions with the pH above that value the chars are negatively charged.

The iron adsorption study showed that BCAS was the most efficient adsorbent with 99% of removal, but all of the chars tested (CAC, SAC, BCA, BCAS & BCGS) were able to reduce the Fe^{3+} concentration to levels below 15 mg L^{-1}; which is the limit required by the CONAMA regulation[1].

The dyes removal behavior, illustrated on the figure 2, seems more influenced by the specific area. Although the treated chars presented a removal capacity similar to the activated carbons, in higher concentrations of dyes the chars seems to saturate their adsorption capacity. Also on figure 2, the remarkable difference of efficacy between the biochar before and after the chemical treatment demonstrate its effectiveness.

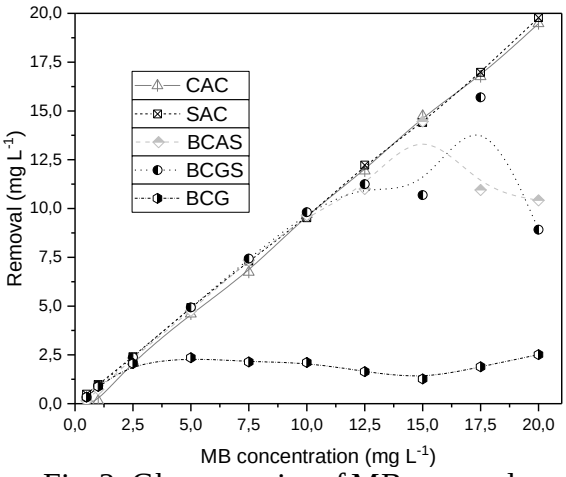


Fig. 2. Char capacity of MB removal.

The methylene blue and malachite green adsorption behavior was too much similar to access any relevant information. Future tests should be made with dyes of a distinct structural profile.

4. Conclusions

The focus of this work was to compare the commercial and synthetic activated carbons with chemically modified biochars regarding their adsorption capacity.

The information obtained from the experimentation on this work provides the knowledge to produce cheap adsorbents by chemically treating the surface of biochars instead of producing the more costly activated carbons.

Acknowledgment

Bruno S. Peixoto thanks CAPES for the scholarship and Julia A. Rodrigues thanks CIEE for the scholarship. The authors thank Alphacarbo for the cession of the activated carbon and CENANO-INT for the SEM-EDS analysis.

References

[1] CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, v. 430, p. 9, 2011.

[2] MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, set. 2006.

[3] AHMAD, M. et al. Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–23, 2014.

[4] YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, jun. 2015.

[5] FIGUEIREDO, J. L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379–1389, 1999.

[7] AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 127–136, mar. 2009.

[8] MENDES, F. M. T. et al. High Surface Area Activated Carbon from Sugar Cane Straw. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, n. 3, p. 433–440, jun. 2015.

[9] BOEHM, H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

[10] PERILLI, T. A. G. et al. Avaliação da capacidade adsortiva de carvão ativado para a remoção de manganês. **Holos**, v. 3, p. 264–271, 2014.

[11] RAJAPAKSHA, A. U. et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276–291, abr. 2016.

REMOÇÃO DE ALP EM ÁGUAS UTILIZANDO MATERIAIS RESIDUAIS ALTERNATIVOS

V.C. Pereira[1]; S.P Quináia[2], L.S. de Lima[2*]
1. Universidade Estadual do Centro-Oeste, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Guarapuava, PR
2. AlphaCarbo Industrial Ltda.- Guarapuava, PR
*liliane@alphacarbo.com.br

Resumo

Alprazolam, é um contaminante emergente e pertence a um grupo de substâncias chamadas benzodiazepinas. Devido à atual preocupação ambiental com contaminantes emergentes e também com resíduos inadequadamente dispostos, este trabalho mostra o uso de dois materiais residuais para remoção de ALP. Os materiais adsorventes foram caracterizados por suas propriedades físico-químicas, a área de superfície do CAP / TD foi de 217,4 m2 / g e o RCC 349,54 m2 / g, ambos apresentaram pHpzc acima de 8 e pH básico, o CAP / TD apresentou maiores tamanhos de partículas. Os estudos em lote mostraram remoção de 69% em 60 min e 85% em 90 min para RCC e CAP / TD, respectivamente. As isotermas de sorção mostram estar de acordo com a classificação L. Giles. O estudo demonstrou que ambos os adsorventes são eficientes para remoção de ALP e podem ser aplicados em amostras ambientais.

Palavras chave: Resíduos sólidos, adsorção, Alprazolam

Abstract

Alprazolam, is an emerging contaminant and belongs to a group of substances called benzodiazepines. Due to the current environmental concern with emerging contaminants and also with improperly disposed residues, this work shows the use of two residual materials for removal of ALP. The adsorbent materials were characterized by their physical-chemical properties, the surface area of the CAP/TD was 217.4 m^2/g and the RCC 349.54 m^2/g, both presented pHpzc above 8 and basic pH, CAP/TD presented higher particle sizes. The batch studies showed removal of 69% in 60 min and 85% in 90 min for RCC and CAP/TD respectively. The sorption isotherms show to be in agreement with the Giles classification L. The study demonstrated that both adsorbents are efficient for removal of ALP and can be applied in environmental samples.

Palavras-chave: Resíduos sólidos, adsorção, Alprazolam

Keywords: Solid waste, adsorption, Alprazolam

1. Introdução

Contaminantes emergentes (CE) são compostos formados por substâncias presentes no dia-a-dia e normalmente não contém dados ecotoxicológicos que possam avaliar os seus efeitos, essas substâncias incluem uma variedade de produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, fármacos entre outros[1]. O alprazolam (ALP), 8-cloro-1-metil-6-fenil- 4H-s-triazolo [4,3-a] [1,4] benzodiazepina, é um contaminante emergente e pertence a um grupo de substâncias denominado benzodiazepínicos que são fármacos ansiolíticos que atuam sobre o sistema nervoso central (SNC)[2].

Vários estudos têm sido relatados com intuito de avaliar a presença e remoção destes fármacos em águas brutas e em águas de distribuição através de tratamentos diversos tais como oxidação química, irradiação ultravioleta(UV), reatores de membranas ou carvão ativado[3]. Entre esses processos destaca-se a adsorção, onde há o contato entre um sólido e um fluido, gerando transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido[3]. Um bom adsorvente para matrizes ambientais deve ter um baixo custo e ser de fácil aquisição, um ótimo exemplo são os resíduos industriais pois são comumente abundantes e não apresentam grandes custos[4]. Portanto, este trabalho busca a remoção de ALP através da utilização de resíduo de casca de caldeira (RCC), que é um material carbonáceo, não ativado, proveniente da queima de biomassa para gerar calor, e de um resíduo gerado no reprocesso de balas mastigáveis (carvão ativado de pinus com

terra diatomácea (CAP-DT), 70:30) que foi recuperado conforme descrito por Yanarico (2016)[5].

2. Materiais e métodos

Materiais e métodos

Para este estudo foram utilizados RCC e CAP/TD cedidos pela empresa Alphacarbo e padrão analítico de ALP diluído em metanol.

O potencial zeta e o tamanho de partícula do RCC e CAP-TD foi realizado em um aparelho Zeta Sizer Nano Series zs-90-Malvern. O n° de iodo foi obtido segundo o método ASTM D 4607-94[6] e o teor de cinzas segundo o método ASTM D 2866-94[7]. A umidade foi medida com o uso de uma balança térmica, enquanto que a densidade aparente através da diferença de peso entre proveta vazia e compactada com o material. Para obtenção do pH, ferveu-se2,5 g de amostra em 50 mL de água por 5 min., filtrou-se e efetuou-se a medida. O ponto de carga zero foi medido conforme descrito por Silva et al (2010)[8].A morfologia dos adsorventes foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A área superficial foi obtida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) através da adsorção de N_2 a 77 k e o volume total de poros pelo N_2 adsorvido em um aparelhoQuantachrome NovaWin[9] .

As medidas de ALP foram realizadas por voltametria de pulso diferencial utilizando o aparelhoMethrom 757VA Computrace, o software VA Computrace e um eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE)[10].O tempo de equilíbrio entre sorvente e analito foi avaliado usando-se 0,01 g de resíduo em solução de ALP (1 $mg.L^{-1}$) com agitação constante. Alíquotas eram retiradas em tempo definidos e o teor de ALP remanescente medido por voltametria. As isotermas de sorção foram realizadas nos tempos de equilíbrio de 60 e 90 min para RCC e CAP/TD, respectivamente. As massas dos adsorventes variaram de 0,0015 a 0,02g[11].

.

3. Resultados e Discussões

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização físico-química dos resíduos carbonáceos.

Tanto o RCC quanto o CAP/TD são materiais básicos com pH_{pzc} acima de 8, sugerindo uma interação eletrostática com o ALP (pKa 2.4) que encontra-se com carga negativa[12]

.O RCC apresentou maior umidade, porém menor teor de cinzas quando comparado ao CAP/TD.

Tab. 1. Caracterização físico-química de RCC e CAP-DT

Parâmetro	RCC	CAP /TD
Tamanho de partícula (d.nm)	2483	4716
pH_{pzc}	9,75	8,84
N° de Iodo	330,80	195,15
pH	10,01	8,90
D_{Ap}	0,2868	0,4584
Umidade (%)	27,39	7,61
Cinzas	24,06	40,62

As cinzas podem gerar um efeito dielétrico devido ao caráter hidrofílico que contribui para a adsorção de água interferindo na adsorção com o analito [13-14].O n° de iodo costuma ser comparado a quantidade de microporos existentes no adsorvente e foi maior para o RCC. Porém, deve-se considerar que este parâmetro está mais relacionado a moléculas de baixo peso molecular [15].As imagens de MEV dos resíduos encontram-se nas Figuras 1(CAP-TD) e 2 (RCC). Na Figura 1 observa-se a presença das terras diatomáceas (forma de leque) com o carvão de pinus e na Figura 2, o RCC com formato semelhante a cascas.

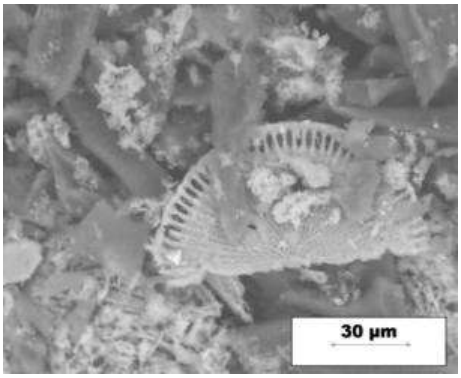


Fig. 1. Imagem de MEV do CAP/ TD

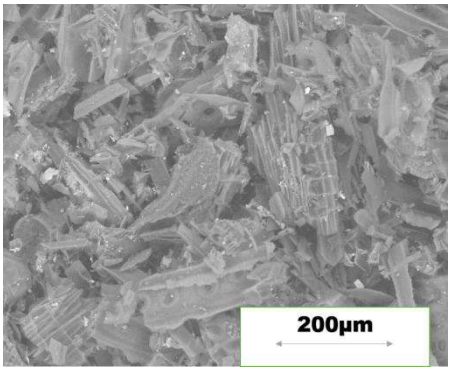


Fig. 2. Imagem de MEV do RCC

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 apresentadas na Figura 3 possuem histerese que indicam mesoporosidade [16].

A área superficial do CAP-TD foi de 217,4 m^2/g e a do RCC foi de 349,54 m^2/g, enquanto a média do tamanho de poros foi de 15,55 Å e 12,61 Å, respectivamente.

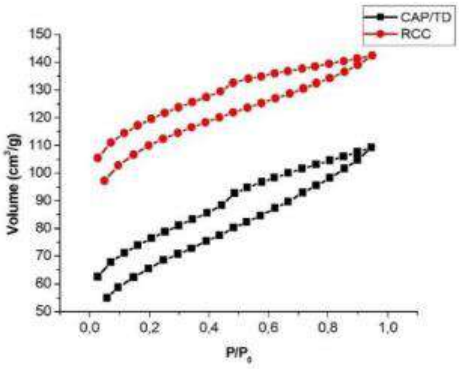


Fig. 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do RCC e CAP/ TD

O tempo de equilíbrio ocorreu quando a velocidade de adsorção foi a mesma da de dessorção, atingindo a saturação do adsorvente. O tempo de equilíbrio do RCC foi de 60 min (remoção de 69%) e o do CAP/TD foi de 90 min (remoção de 85%). Observa-se na Figura 4 que no início do processo de adsorção ocorreu uma maior remoção do ALP (ambos os casos). A medida que a adsorção de superfície diminui, a taxa de adsorção passa a ocorrer em locais menos disponíveis no interior das partículas adsorventes[17].

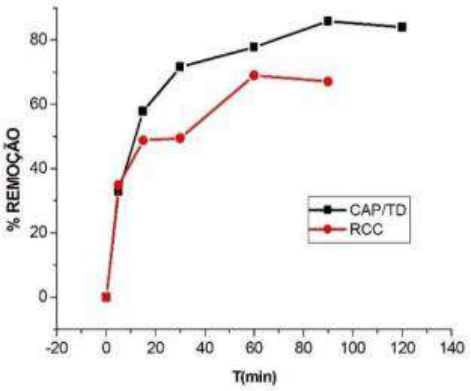


Fig. 4. Tempo de equilíbrio RCC e CAP/ TD

Na figura 5 são apresentadas as isotermas de adsorção, as quais de acordo com a classificação de Giles et al (1973)[18], se enquadram no tipo L para RCC e do tipo H para CAP/ TD. As definições matemáticas para classificar isotermas de classe L são baseados no comportamento de sorção em baixas concentrações,e pode acontecer com adsorção de solutos monodispersos ou agregados. Para as isotermas do tipo H, quando a superfície é carregada, é comum resultar em curva com um longo platô, o que mostra a dificuldade de formação de uma segunda camada devido a repulsão de cargas entre as micelas adsorvidas e as que se aproximam da solução. Uma curva em L pode sugerir uma orientação plana do adsorvente e em H, principalmente se houver um platô bem definido, pode ser indicativo de adsorção de moléculas de alto peso molecular. Os subgrupos são classificados de acordo com comportamento de sorção em altas concentrações, no subgrupo 3 que é o caso do CAP/ TD, pode ser facilmente formada uma segunda camada. Dois platôs são característicos das isotermas do subgrupo 4, o segundo platô deste subgrupo é normalmente ocasionado devido a conclusão da segunda camada adsorvida em cima da primeira[18-19].

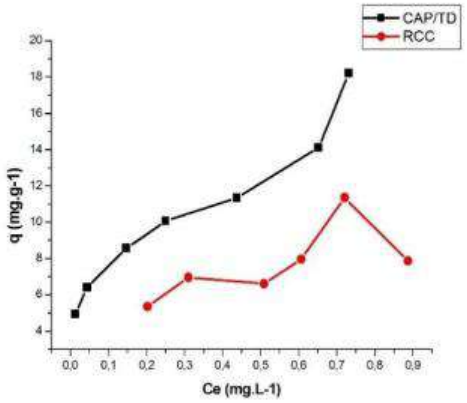


Fig.5. Capacidade adsortiva RCC e CAP/TD

4. Conclusões

Os resíduos sólidos estudados demonstraram-se eficientes para remoção do ALP em meio aquoso. O RCC e CAP-TD podem ser aplicados na remoção de ALP em estações de tratamento de águas e principalmente em estações de tratamento de esgoto, onde o CE é facilmente detectado.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPQ, CAPES, Fundação Araucária ,Unicentro e alphacarbo.

Referências

[1] MATAMOROS, V.; ARIAS, C.A.; NGUYEN, L.X; SALVAD, V.; BRIX, H. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. **Chemosphere**, v. 88, n. 9, p. 1083–1089, Ago. 2012.

[2] CARVALHO, A. J. P.; DORDIO, A. V.; RAMALHO, J. P. P. A DFT study on the adsorption of benzodiazepines to vermiculite surfaces. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 7, p.1-8, jul. 2014.

[3] FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KUMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency Chemosphere. **Chemosphere**, v85, n.5, p 693-709, 2011.

[4] MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. Journal of Hazardous Material, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007

[5] YANARICO, V.N.O. **Recuperação e Reaproveitamento da mistura de carvão ativado em pó e terras diatomáceas usado em processos de purificação de açucares.** Guarapuava, 2016. 95. Dissertação de Mestrado em Química Aplicada. Universidade Estadual do Centro-Oeste-Unicentro.

[6] ASTM D 4607-94(Reapproved 1999). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.

[7] ASTM D 2866-94(Reapproved 1999). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon

[8]SILVA,F.M.; SANTANA, S.A. A; BEZERRA, C.W.B; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (musa sp). **Caderno de pesquisa,** São Luís, v.17, n. 3,p.71-77, set/dez 2010.

[9] S.Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. Surface area measurements of activated carbon, silica gels and other adsorbents. J. Am. Chem.Eng. Japan, v.16, p.470, 1983.

[10] NUNES, C.N; PAULUK, L.E; DOS ANJOS, V.E; LOPES, M.C; QUINAIA, S.P. New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Springer-Verlag**, v407, p 6171-6179, 2015.

[11] DO NASCIMENTO, R.F; DE LIMA, A.C.A; VIDAL,C.B; MELO, D.deQ; RAULINO, G.S.C.**Adsorção, aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: ImprensaUniversitária, 2014.

[12] LOFTSSON, T. et al. Cyclodextrin solubilization of benzodiazepines: formulation of midazolam nasal spray. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 212, p. 29–40, 2001.

[13] ZAGO, J. F. **Influência das Características Físico-Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas.** Brasilia, 2010. 182. Tese de doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hidrícos- Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de tecnologia da Universidade de Brasília.

[14] Moreno-Castilla, C. 2004. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales. Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 53-77p.

[15] BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: PÁDUA, V.L. (Org.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 415-465.

[16] TORRELLAS, S.A; MUNOZ, M; ZAZO, J.A; CASAS, J.A; GARCIA, J. Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p.294-305, 2016.

[17] TSANG, D. C. W.; HU, J.; LIU, M. Y.; ZHANG, W.; LAI, K. C. K.; LO, I. M. C.; **Water, Air, Soil Pollut**., v.184, p.141, 2007.

[18] GILES, C.H; D'SILVA, A.P; EASTON, I.A A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n.3, p.766-778, Jun.1974.

[19] HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v 99, p.225-243, 2001.

USO DE CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE ANIBIÓTICO

M.V. Terra; M.O.A. Mendez; A.R. Coutinho; C.F.S. Rombaldo*
Laboratório de Materiais Carbonosos, Universidade Metodista de Piracicaba, Rod. SP 306, km 24, 13.450-901, Santa Bárbara D´Oeste, SP
**cfrombaldo@unimep.br*

Resumo

A descoberta dos antibióticos e sua produção em massa representou um grande avanço para a área de saúde, porém seu uso excessivo fez com que fossem descartadas elevadas quantidades de antibióticos no meio ambiente. Dentre as vias de contaminação, a excreção por animais é a mais agravante, pois ocorre diretamente no solo, e consequentemente leva a contaminação das águas superficiais. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo o uso de carvão ativado (CA) para remoção de antibiótico de uso animal (sulfametoxazol) de solução aquosa por meio da técnica de adsorção. O estudo da cinética de adsorção mostrou os que os dados foram melhores ajustados ao modelo de cinético de pseudo-segunda ordem, com uma constante de velocidade da ordem de 0,01763 g/mgh. Para obtenção da isoterma de adsorção os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir, apresentando uma quantidade máxima de adsorção de 107,53 mg de antibiótico/g de **CA** utilizado.

Palavras-chave: Carvão Ativado, Adsorção, Antibiótico

Abstract

The antibiotic discovery and its mass production represented a major breakthrough in the health area, but its overuse has led to the of discard of high amounts of antibiotics into the environment. Among the contamination routes, the excretion by animals is the most aggravating one, because it occurs directly into the soil and ends up contaminating the surface waters. In this context, the objective of the present study was the removal of animal antibiotic (sulfamethoxazole) from aqueous solution by the adsorption technique using activated carbon (AC) as adsorbent. The study of the adsorption kinetics showed that the data were better fitted to the pseudo-second order model, with a rate constant of the order of 0,01763 g/mgh. To obtain the adsorption isotherm, the data were adjusted to the Langmuir model, obtaining a maximum adsorbed amount of 107,53 mg of antibiotic/g AC.

Keywords: Activated Carbon, Adsorption, Antibiotic

1. Introdução

A partir da Segunda Guerra Mundial, o uso de antibióticos sofreu um grande aumento devido à sua produção em massa. Segundo estimativas realizadas por Richard Wise no ano de 2002, o consumo mundial de antibióticos estaria na faixa de 100.000 a 200.000 ton/ano[1]. Nos Estados Unidos, no ano de 2008, foram produzidas mais de 16.000 ton de antibióticos, sendo que desta quantidade 70% foi destinada ao uso animal[2].

A maior consequência causada pelo descarte de grande quantidade de antibióticos no meio ambiente é o aumento da resistência bacteriana, que se torna ao longo do tempo um problema de saúde pública[3]. Assim, torna se imprescindível a busca por processos capazes de promover a retirada de antibióticos das águas. Existem alguns processos empregados para remoção de antibióticos das águas, como os processos oxidativos avançados, a fotólise e a adsorção, sendo que a eficácia da remoção depende do tipo de antibiótico a ser removido e sua concentração.

Independente do tipo de força responsável pelo fenômeno de adsorção em um sólido, ela produz um campo de força ao redor de cada molécula. Por conta do desequilíbrio dessas forças, o sólido adsorvente tende a equilibrá-las atraindo e/ou retendo moléculas de outras substâncias quando em contato com um fluido. O processo responsável por esta transferência de massa é chamado de adsorção[4].

Levando em consideração que a adsorção é um fenômeno de superfície, as propriedades mais importantes para que um sólido seja adsorvente eficiente são uma elevada área superficial e a estrutura dos seus poros. A quantidade, o tamanho e o tipo dos poros são responsáveis pela capacidade de adsorção, assim como a velocidade na qual a adsorção ocorrerá[5], por esses motivos um dos adsorventes mais utilizados para o processo de adsorção é o carvão ativado (CA), devido à sua elevada área superficial, que pode ultrapassar valores de 3000 m²/g[6].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O antibiótico de uso animal utilizado nos testes de adsorção foi o Trissulfin injetável da marca Ourofino®. O adsorvente testado foi o CA granular fabricado pela empresa Norit® com diâmetro de partícula de 0,8 mm e 1,54 mm.

2.2. Metodologia

Para o estudo da cinética de adsorção do antibiótico de uso animal, os ensaios foram realizados por meio do emprego de um espectrofotômetro da marca Femto® modelo 800 XI, uma bomba peristáltica da marca Tecnal® modelo TE-BP-01 e um agitador magnético da marca Marconi® modelo MA085.

A concentração inicial da solução foi de 27 mg/l, o diâmetro de partícula do CA utilizado foi de 1,54 mm e o volume de solução foi de 150 ml.

Para os ensaios de adsorção, foi preparada uma solução aquosa com concentração de 600 mg de antibiótico/l de solução. Em seguida distribuiu-se 200 ml desta solução em 14 erlenmeyers contendo diferentes massas de CA da Norit® com diâmetro de partícula de 0,8 mm. Todos os erlenmeyers contendo a solução e o CA foram colocados na mesa agitadora marca Cientec® modelo CT-155T por um período de 72 horas.

3. Resultados e Discussões

3.1 Cinética de adsorção

A Fig. 1 apresenta a variação da concentração relativa (conc. no tempo/conc. inicial) em relação ao tempo. Observa-se que a saturação do CA ocorre em aproximadamente 30 horas, retendo certa de 80% do antibiótico presente na solução, o que de acordo com a Eq. (1) representa uma capacidade de adsorção de 16,46 mg de antibiótico/g de CA utilizado.

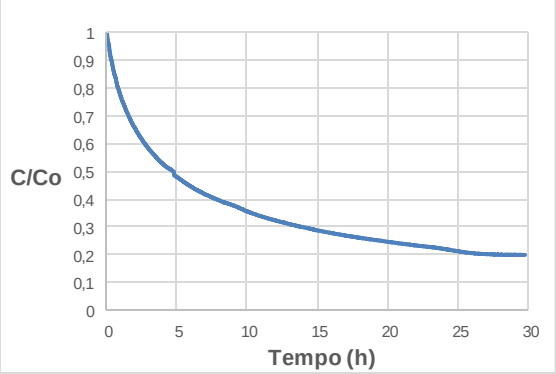


Fig. 1. Variação da concentração relativa de antibiótico em função do tempo.

$$q_e = V_o(C_i - C_e)/m_{CA} \qquad (1)$$

em que m_{CA} representa a massa de CA utilizado, V_o o volume de solução, C_i a concentração inicial de antibiótico na solução, C_e a concentração da solução no equilíbrio e q_e é a quantidade de antibiótico adsorvido por quantidade de adsorvente (CA) no equilíbrio.

Para o estudo da cinética de adsorção do antibiótico de uso animal em CA foi utilizada a Eq. (2) que representa o modelo de pseudo-primeira ordem (modelo de Lagergren)[7], e a Eq. (3) que representa do modelo de pseudo-segunda ordem[8]. Os ajustes dos dados são apresentados na Fig. 2 e Fig. 3, respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

em que: q_e é a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente no equilíbrio; q_t é a quantidade adsorvida em um dado tempo; t: é o tempo; k_1 é a constante da taxa de adsorção para o modelo de pseudo-primeira ordem (1/h) e k_2 é a constante da taxa de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem (g/mgh).

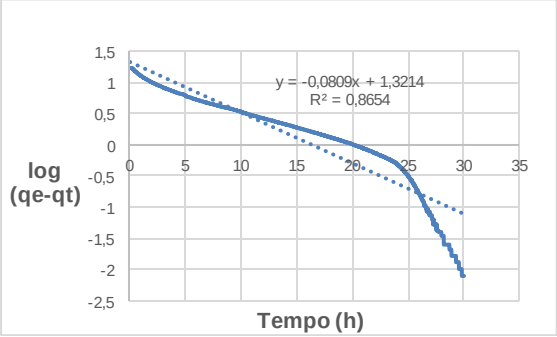


Fig. 2. Ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

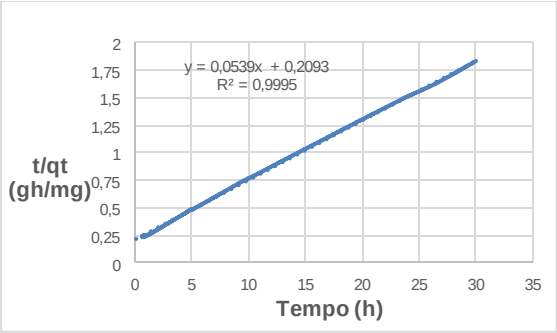


Fig. 3. Ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Analisando os resultados obtidos (Fig. 2 e Fig. 3), nota-se que para o modelo de pseudo-primeira ordem obteve-se um ajuste dos dados experimentais até as primeiras 20 h de experimento, embora o tempo do ensaio tenha atingido 30 h. Com relação ao modelo se pseudo-segunda ordem, os dados experimentais apresentaram um ajuste adequado com relação ao modelo adotado, para todo o experimento. Em decorrência destes comportamentos a constante de velocidade foi determinada utilizando o coeficiente linear da equação de reta apresentada na Fig. 3 e o valor obtido foi de 0,01763 g/mg.h.

3.2 Ensaios de adsorção

Os testes realizados, visando a obtenção da isoterma de adsorção, empregaram 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g; 0,9 g; 1,1 g; 1,2 g e 1,3 g de CA, em que os ensaios foram feitos em duplicata. Decorrido o tempo de saturação do CA foram determinadas as concentrações de equilíbrio e o parâmetro q_e para a construção da isoterma de adsorção do antibiótico de uso animal, o qual está apresentado na Fig. 4.

A partir dos dados obtidos na Fig. 4 foi possível ajustá-los em uma isoterma de adsorção teórica, no caso, a isoterma de Langmuir, Eq. 4 em que o ajuste resultante é apresentado na Fig. 5.

$$C_e / q_e = \frac{1}{q_{máx}} C_e + \frac{1}{q_{máx}\, b} \quad (4)$$

em que: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio; $q_{máx}$ é a capacidade de saturação da monocamada; b é a chamada constante de Langmuir e C_e representa a concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio.

Observando o ajuste na isoterma de Langmuir, Fig. 5 nota-se que foi obtido um ajuste adequado para os dados experimentais. A partir do coeficiente angular da equação da reta foi possível determinar a quantidade máxima de antibiótico adsorvida pelo CA ($q_{máx}$), e a

partir do coeficiente linear obteve-se a constante de Langmuir (b), sendo os valores obtidos 107,53 mg/g e 0,404 l/mg, respectivamente.

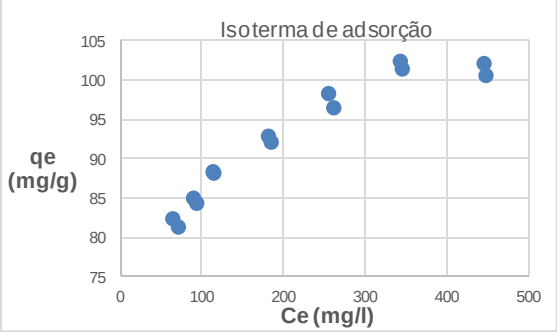


Fig. 4. Isoterma de adsorção experimental

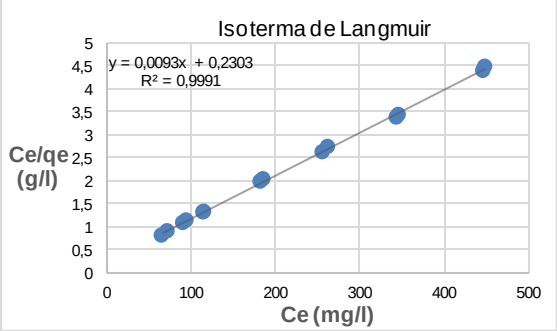


Fig. 5. Ajuste de dados experimentais na isoterma de Langmuir

4. Conclusões

Tendo como base os parâmetros testados, a cinética de adsorção apresentou ajuste adequado no modelo de pseudo-segunda ordem, sendo o valor da constante da taxa de adsorção 0,01763 g/mg.h. Com relação aos ensaios de adsorção, os dados experimentais foram melhor ajustados por meio da isoterma de Langmuir, sendo o valor da constante de Langmuir 0,404 l/mg e o parâmetro $q_{máx}$ 107,53 mg/g.

Apesar do longo período de tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido, em torno de 30 h, o processo de adsorção em CA monstrou ser viável para a remoção de antibiótico de meio aquoso, visto que a quantidade de antibiótico removida foi de cerca de 80%.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa FAPIC/UNIMEP – Consepe nº 7916.

Referências

[1] WISE, R. Antimicrobial resistance: priorities for action. Journal Of Antimicrobial Chemotherapy, v. 49, n. 4, p. 585-586, 2002

[2] KÜMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. Journal Of Antimicrobial Chemotherapy, v. 52, n. 1, p. 5-7, 2003

[3] LEVY, S. B. The Challenge of Antibiotic Resistance. Scientific American, v. 278, n. 3, p. 46-53, 1998

[4] BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005

[5] INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. dsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Amsterdam: Elsevier, 2006

[6] ROY, G. M. Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries. New York: John Wiley & Sons, 1984

[7] YUH-SHAN, H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004

[8] QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. Journal Of Zhejiang University-science A, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOSATIVADOS A PARTIR DE FIBRAS NATURAIS.

G. Nicolai; M.O.A. Mendez; C.F.S. Rombaldo; A.R. Coutinho*
*Laboratório de Materiais Carbonosos, Universidade Metodista de Piracicaba, Rod. SP 306, Km 24, 13.450-901, Santa Bárbara D´Oeste, SP, *arcoutin@unimep.br*

Resumo

Carvão ativado é um material carbonáceo com elevado volume de poros e elevada área superficial específica (ASE), tendo como característica a capacidade de adsorver moléculas em fase líquida ou gasosa. Fibras naturais, como as fibras de coco, possuem elevado teor de carbono, de modo que possam ser empregadas para a produção de fibras de carbono naturais ativadas (FCNA). O objetivo do trabalho foi de produzir FCNA a partir de fibras de coco, avaliando ograu de burn-off, ASE, massa específica e porosidade. No processo de preparação, foram variados:tempo de ativação, vazão de gás e temperatura. Os resultados indicaram predominância de microporos nas FCNAs,atingindo ASE superiores a 700 m^2/g.

Palavras-chave:carvão ativado, fibras naturais, fibra de coco, área superficial.

Abstract

Activated carbon is a carbonaceous material with high pore volume and high specific surface area (SSA), having as characteristic the ability to adsorb molecules in liquid or gas phase.The objective of this work was to produce activated natural carbon fibers (ANCF), evaluating degree of burn-off, SSA, specific massand porosity. In the preparation process, thevariables were: activation time, activating gas flow and temperature. The results indicate the predominance of micropores in all prepared ANCFs which reached SSA values above 700 m^2/g.

Keywords: activated carbon, natural fibers, coconut fiber, surface area.

1. Introdução

A biomassa é considerada como qualquer massa biológica contida em material orgânico, capaz de liberar gases voláteis que podem ser reaproveitados para produção de energia[2]. O impacto ambiental causado pela utilização de biomassa é menor, ao invés de matérias primas não renováveis, promovendo menor poluição, não comprometendo o futuro do planeta com a mesma intensidade.Além disso, a biomassa é a mais importante fonte de matéria prima produção de carvões ativados (CA), os quais são capazes de remover compostos poluentes da água e do ar, purificar substâncias em diversos setores. A grande vantagem é que a biomassa é umamatéria prima de baixo custo, renovável e que apresenta elevado teor de carbono em sua estrutura[3].

O CA é um material carbonáceo, com estrutura não grafítica, que apresenta alto grau de porosidade e uma elevada área superficial[1]. A estrutura porosa ocorre devido ao fato dos CA´sapresentarem carbonos em anéis aromáticos com estrutura planar, cuja disposição dos planos são irregulares, gerando interstícios livres, que posteriormente darão origem aos poros e, por consequência, a capacidade de adsorção[3,4].

A produção dos CA´s é em geral realizada por meio de duas etapas: a carbonização da matéria prima, em temperaturas inferiores a 800°C e em ambiente inerte; seguida pela ativação, que pode ser química ou física. Na ativação física, foco do presente trabalho, um gás é responsável pela reação de oxidação na superfície do material. Os gases oxidantes mais utilizados são o vapor d'agua, ar sintético, dióxido de carbono, entre outros[5-7]. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da temperatura e vazão de gás ativante nas propriedades de

carvões ativados produzidos à partir de fibras de casca de coco.

2. Materiais e métodos

Foram empregadas fibras de coco como matéria prima para produção das FCNA, em batelada e escala laboratorial. Em cada experimento, foram usadas em torno de 50g de fibras de coco, inseridas em um reator de quartzo, que foi posicionado em um forno elétrico tubular e montado na vertical. Foram empregados N_2 como gás inerte e CO_2 como gás oxidante (CO_2). Foram variados alguns parâmetros do processo, como vazão de gás oxidante, CO_2, (100 ml/min e 200 ml/min), temperatura (entre 500°C e 800°C)e tempo de ativação (1h e 2h).

3. Resultados e Discussões

3.1 Grau de Burn-off

A Fig. 1 apresenta os resultados do grau de burn-off das amostras produzidas para os tempos de 1h e 2h, com a vazão de gás CO_2 de (200 ml/min).

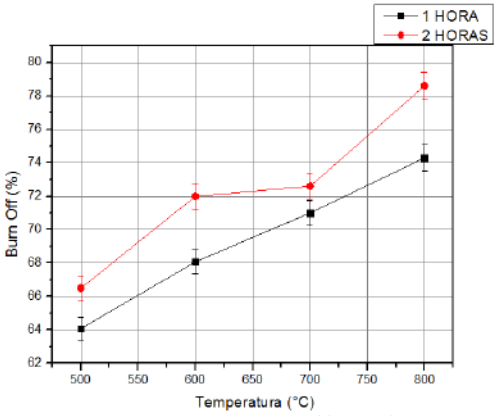


Fig. 1. Grau de burn-off em função da temperatura para diferentes tempos de isoterma, com vazão de gás constante.

Observa-se o aumento acentuado do grau de burn-off em função do aumento da temperatura e do tempo de ativação, atingindo valores próximos a 80%.

A Fig. 2 mostra a evolução do grau de burn off em função da vazão de gás oxidante, para amostras preparadas durante 2h. Também, observa-se o aumento do grau de burn off, à medida em que ocorre o aumento da vazão de CO_2, atingindo valores próximos a 80%.

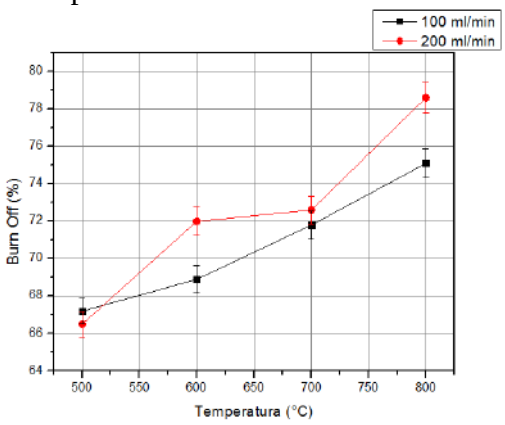


Fig. 2. Grau de burn-off em função da temperatura para diferentes vazões de gás ativante, com tempo de ativação constante.

3.2 Massa específica real

A Fig. 3 apresenta os dados de massa específica real (densidade real – d_r), medida por meio da picnometria de gás hélio, cujos valores desconsideram o volume de poros do sólido. Os resultados apresentam a influência do tempo e temperatura da ativação, mantendo a vazão constante.

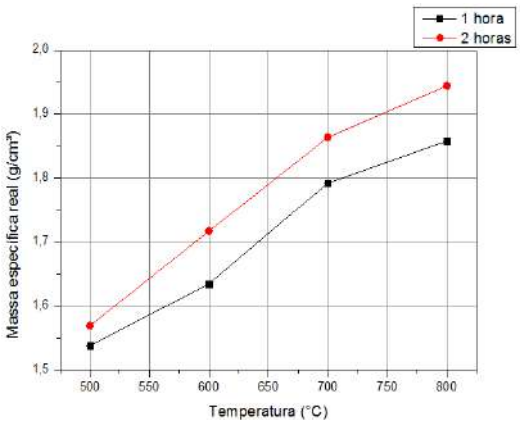


Fig. 3. Massa específica real em função da temperatura para diferentes tempos de ativação, com vazão de gás constante.

Observa-se o comportamento crescente da d_r em função do aumento da temperatura e do tempo de ativação. Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo fato que, uma vez que temperaturas

superiores promovem maior taxa de reação durante a ativação, há maior formação de poros, aumentando o volume de poros, reduzindo o volume real da matriz sólida por unidade de volume, mas sem reduzir significativamente a massa do sólido.

De outro modo, a Fig. 4 apresenta o comportamento da d_r em função do aumento da temperatura e da vazão de CO_2, para o tempo de ativação de 1 hora.

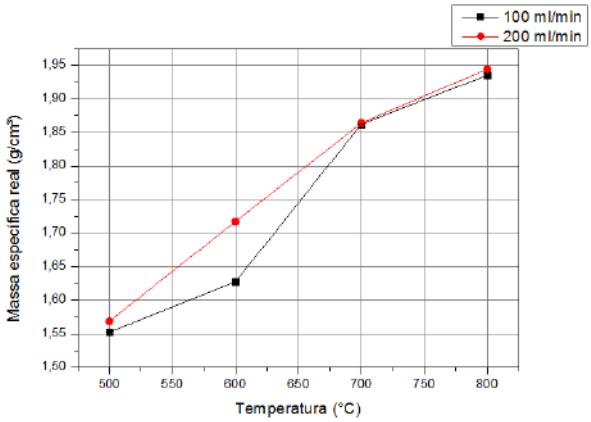


Fig. 4. Massa específica real em função da temperatura para diferentes vazões de gás ativante, com tempo de ativação constante.

3.3 Área superficial específica - ASE

As amostras preparadas em temperatura de ativação de 700°C e 800°C, foram avaliadas por meio de análise de medidas de adsorção de nitrogênio à77 K, empregando o modelo BET para determinação da área superficial específica. Para avaliar o volume de poros utilizou-se o volume adsorvido de nitrogênio próximo ao ponto de saturação da isoterma. O diâmetro médio dos poros é estimado pela relação entre volume de poros total e área superficial, considerando o poro com geometria cilíndrica.

A partir das isotermas de adsorção de N_2 foram determinados: a ASE,o volume total de poros(Vp) e o diâmetro de poros (dp) estimados próximos à saturação, mostrados na Tab. 1.

Tab. 1. Parâmetros estruturais dos poros a partir da adsorção de N_2 a 77 K.

T (°C)	t (h)	V_{CO_2} (mL/min)	ASE (m²/g)	Vp (cm³/g)	dp (nm)
700	1	200	351,7	0,1389	0,141
800			436,3	0,1885	0,154
700	2	100	380,9	0,1744	0,379
800			621,5	0,2582	0,147
700	2	200	412,5	0,2042	0,161
800			730,3	0,3186	0,379

Observando se os dados das amostras produzidas sobmesma temperatura, porém com diferentes vazões de CO_2, verifica se valores de ASE mais elevada para as amostras preparadas em vazão superior, uma vez que a alteração da taxa gasosa promove uma ativação mais intensa ao reagir com a matriz carbonosa, produzindo um maior volume de poros, gerando ASE mais elevada.O comportamento é igualmente observado quando existe variação no tempo de ativação, mantendo a temperatura constante, obtendo ASEmais elevadas para o tempo de 2 horas.

3.4Isotermas de adsorção

A análise das isotermas de adsorção obtida para cada uma das amostras permite avaliar qualitativamente aporosidade do material produzido. A análise é realizada por meio da identificaçãodo formato da isoterma segundo a classificação proposta por BDDT. A Fig. 5 apresenta as isotermas das amostras analisadas, com as respectivas legendas.

Em relação ao formato das isotermas verifica-se que todas as amostras apresentaram formato do tipo I, segundo a classificação de Dubinin[6], indicando que as amostras preparadas à 700°C e 800°C possuem distribuição de poros predominantes na região de microporos.

Além disso, destaca-se que o formato dos poros é cilíndrico e/ou fenda, devido a não existência do fenômeno de histerese ou por uma histerese paralela ao eixo de adsorção. A única exceção é a amostra produzida a 700°C por 2h e 200 mL/min

de CO_2, com histerese pronunciada e condensação capilar.

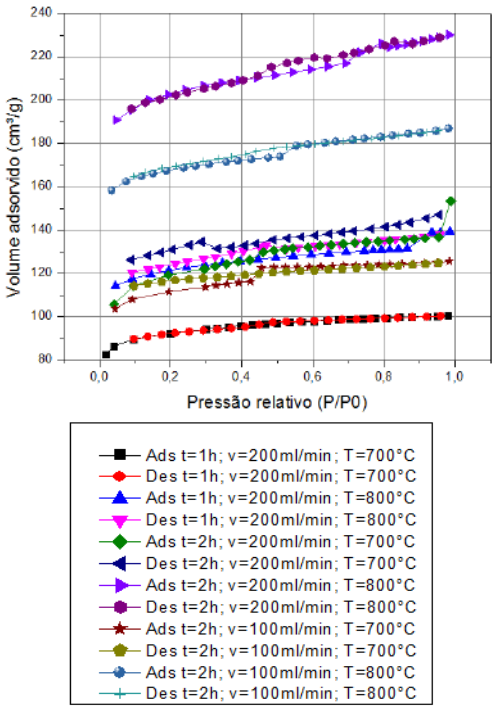


Fig. 5. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para as amostras de FCNA preparadas a 700°C e 800°C.

Observa-se também que a amostra preparada a 800°C com vazão e tempo de ativação superior, apresenta valores de volume adsorvido superior a todas as demais amostras, o que indica presença de volume de poros disponível para o fenômeno de adsorção.

Por outro lado, a FCA preparada a 700°C, com vazão de 200 ml/min e durante 1 hora, apresentou as menores quantidades de volume adsorvido, em relação às demais amostras, sendo um indicativo de que o tempo é uma variável mais significativa que a vazão de gás, quando se deseja produzir CA com maiores volumes de poros.

Também, é possível verificar o mesmo comportamento na temperatura de 800°C, isto é, um tempo de ativação maior produz um CA com maior volume disponível para a adsorção se comparado com uma vazão superior, conforme apresentado na Fig. 5.

4. Conclusões

A partir das caracterizações abordadas, primeiramente se pode concluir que o grau de burn-off possui como variáveis significativas tantoa vazão de gás, quanto o tempo e a temperatura de ativação.

Com relação àd_r, pode-se concluir que o maior valor foiobtidopara condições de preparação superiores, isto é, 2h de ativação, 800°C e 200 ml/min de CO_2.

Para as ativações físicas, pode-se concluir que a matéria prima empregada foi adequada para produção de CA´s, obtendo-se diferentes capacidades de adsorção, no que se refere a ASE, permitindo a obtenção de FCNA com área superficial específica superior 700 m²/g.

Por fim, quanto às isotermas analisadas, conclui-se que há predominância de microporos nas amostras preparadas sob temperaturas superiores (700°C e 800°C), característica que torna possível utilizar o CA preparado em aplicações como remoção de contaminantes na água potável, processos de catálise, remoção de metais pesados, entre outros.

Referências

[1] BANSAL,R.C., DONNET,J.B., STOECKL,F., **Active carbon,** Marcel Dekker, Inc., 1988.

[2] ROMBALDO, C.F., MENDEZ, M.O.A., LISBOA, A.C., COUTINHO, A.R., **Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production.** Annals of the Brazilian Academy of Sciences, 86 (4), 2137-2144, 2014.

[3] RODRIGUES, L.A., THIM, G.P, MENDEZ, M.O.A., COUTINHO, A.R. **Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds.** *Chemical Engineering Journal*, 174, 49-57, 2011.

[4] RODRIGUES, L.A., THIM, G.P, MENDEZ, M.O.A., COUTINHO, A.R. **Phenol removal from aqueous solution by carbon xerogel.***Journal of Sol-Gel Science Technology*, 63, 202-210, 2012.

[5] MENDEZ, M.O.A., LISBOA, A.C., COUTINHO, A.R.**Activated petroleum coke for natural gas storage**.*J. Braz. Chem. Soc., 17 (6), 1144-1160, 2006.*

[6] ROUQUEROL, J. **Recommendations for the Characterization of PorousSolids**. *Pure and AppliedChemistry*, 66 (8), 1739-1758, 1994.

[7] LEE, T. et al. Activated carbon fiber - the hybrid of carbon fiber and activated carbon. **Reviews on advanced materials sciense,** Malasya, 36 (2), 118-136, 2013.

AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DE ESPUMAS DE CARBONO SUSTENTÁVEIS EM BLINDAGEM ELETROMAGÉTICA

B. H. K. Lopes [1]*; *S. F. Quirino*[1], *M. A. Amaral Junior*[1], *G. A. Labat*[2], *G. F. B. L. Silva*[2] , *M. R. Baldan*[1].

[1] *INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;*

[2] *Escola Politécnica – USP, São Paulo, SP, Brasil*

**brauliohkl@gmail.com*

Resumo

Materiais porosos de origem sustentáveis foram sintetizados a partir de uma rota simples de polimerização em meio alcalino. As espumas de carbono obtidas apresentaram elevada porosidade. A dimensão dos poros foi controlada por parâmetros da síntese enquanto a distribuição de tamanho de partículas do material final foi delimitada por peneiramento após ligeiro maceramento. Foram sintetizadas amostras com quatro diferentes intervalos de tamanhos de poros e dois tamanhos de partículas totalizando oito amostras. A performance destes materiais foram testadas em blindagem eletromagnética por absorção. Foi utilizado analisador de rede vetorial (VNA) para medir o parâmetro S relativo às amostras no intervalo de frequência entre 8,2 GHz a 12,4 GHz. Os resultados tornaram evidente a influência dos poros no processo de blindagem eletromagnética. Este resultado permite vislumbrar aplicações para energia absorvida que não são possíveis quando a Reflexão é dominante, haja vista que, neste caso, a onda não penetra no meio.

Palavras-chave: Blindagem eletromagnética,Espuma de Carbono.

Abstract

Susceptible porous source materials were synthesized from a simple alkaline polymerization route. The obtained carbon foams presented high porosity. The pore size was controlled by synthesis parameters while the particle size distribution of the final material was delimited by sieving after slight maceration. Samples with four different pore size ranges and two particle sizes totaling eight samples were synthesized. The performance of these materials was tested in electromagnetic shielding by absorption. A vector network analyzer (VNA) was used to measure the S parameter for samples in the frequency range between 8.2 GHz and 12.4 GHz. The results made evident the influence of the pores in the electromagnetic shielding process. This result allows us to glimpse applications for absorbed energy that are not possible when the Reflection is dominant, since in this case the wave does not penetrate the medium

Keywords: Electromagnetic shielding, Carbon Foam

1. Introdução

As interferências eletromagnéticas (EMI) ocorrem quando os sinais eletromagnéticos são involuntariamente transmitidos de um emissor para outro elemento por radiação e / ou condução, fazendo com que o circuito comportar-se de forma inesperada [1]. O problema surge devido a sinais de alta frequência que se acoplam ao circuito principal. Este irá irradiar à medida que o sinal é conduzido ao longo do fio de energia. O fio se comportará como uma antena que irá interceptar outros sinais e transferi-los para o circuito [2]. Em ambiente espacial a radiação solar torna a vida de um satélite mais curta além de possibilitar o aparecimento de ruído na comunicação

interna da nave e/ou entre a nave e a estação terrestre. Novos materiais são desenvolvidos a fim de minimizar ou eliminar este problema. Dentre estes novos materiais, o carbono esponjoso está sendo uma nova alternative. Recentemente, muita atenção tem sido focada em espumas de carbono [2-11] devido às suas propriedades únicas: extremamente leve, alta condutividade elétrica e inércia química. Em combinação com um custo relativamente baixo, estes materiais têm o potencial de melhorar muitos sistemas [5], incluindo o gerenciamento de pulsos de calor, som e eletromagnéticos. Isto é devido a uma condutividade elétrica incrivelmente alta de espumas de carbono em relação à densidade aparente extremamente baixa [3] e boa capacidade de atenuação [6] na faixa de 2,45 GHz. No contexto da busca por novos materiais a serem utilizados na blindagem de elementos de satélite, onde os requisitos de baixo peso e baixo custo são importantes, este trabalho apresenta a esponja de carbono como um material atenuador. Deformamaisespecífica,objetiva-se verificar a influênciados poros no processo de absorção associadoàBlindagem eletromagnética. A motivação para o desenvolvimento deste trabalho está, não somente nas características únicas da esponja de carbono [2-11], mas também na sua origem. O material de que se trata este trabalho tem origens sustentáveis e foram sintetizados a partir de uma rota simples de polimerização em meio alcalino.

2. Fundamentação

Quando uma onda eletromagnética P_I interage com um material (Figura 1), são criadas duas ondas: uma onda refletida, P_R, e uma onda transmitida no material P_{TS}. Dentro de Material, uma fração da onda será dissipada na forma de calor até chegar a segunda superfície do material.

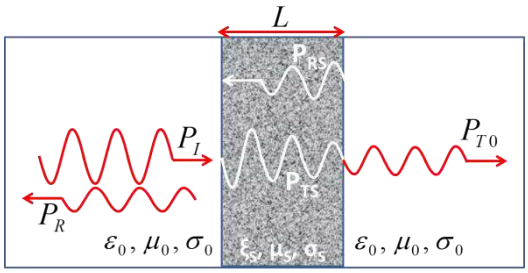


Figura 1. Representação esquemática da interação da microonda com a matéria.

O processo de reflexão em cada plano do material é o que é chamado de reflexões múltiplas. Portanto, ao atingir a segunda superfície do material, aparecem duas novas ondas: uma que é transmitida para fora da amostra P_{T0} e uma nova onda refletida, que se propaga até a primeira superfície. Este processo é repetido sucessivamente até que toda energia da onda seja absorvida. A eficiência de blindagem eletromagnética, SE, de um material pode ser quantificada como a soma de três contribuições: reflexão, absorção e reflexões múltiplas.

$$SE = SE_R + SE_A + SE_{MR} \qquad (1)$$

Quantitativamente, ela pode ser determinada a partir dos coeficientes de reflexão (R), absorção (A) e transmissão (T) em função das potências refletida, transmitida e incidente (P_R, P_T e P_I, respectivamente) da seguinte forma:

$$R = |S_{11}|^2 \; ; T = |S_{21}|^2 ; A = 1 - R - T \qquad (2)$$

Em termos das grandezas descritas acima, a blindagem eletromagnética pode ser expressa como [1]:

$$SE_R = 10 \log\left(\frac{1}{(1-R)}\right) \qquad (3)$$

$$SE_A = 10\log\left(\frac{(1-R)}{T}\right) \qquad (4)$$

Assim, a blindagem total pode ser escrita como:

$$SE_T = SE_R + SE_A \qquad (5)$$

3. Procedimento experimental

Foram produzidas amostras de espuma de carbono com espessura de 22,01 x 10,86 x 2,0 mm, formadas por carbono esponjoso e resina epóxi. Foram utilizadas concentrações de 1%, 5% e 10% em massa de carbono esponjoso. A caracterização elétrica foi realizada no analisador vetorial de rede (VNA), na faixa de 8,2 GHz à 12,4 GHz. Foi utilizado o método do guia de onda para medir o parâmetro S_{ij}. Através destes parâmetros, foi possível avaliar a performance deste material como escudo eletromagnético.

4. Resultados e Discussões

Em todas as figuras, o símbolo D representa o diâmetro da partícula e P representa a diâmetro no poro na partícula. As figuras 2 e 3 representam, respectivamente, a porcentagem da blindagem por absorção e por reflexão com relação à blindagem total, dada pela equação 6. A partir dos gráficos, pode observar que para concentração de 1%, a reflexão é responsável por cerca de 85% da blindagem enquanto a blindagem por absorção está em torno de 15%. Para concentração de 10%, a blindagem por absorção é certa de 80% da blindagem total, enquanto a blindagem por reflexão está em torno de 20%. Outro ponto importante nestes resultados é que a blindagem por absorção é crescente com o aumento da frequência, enquanto a blindagem por reflexão é decrescente no mesmo intervalo.

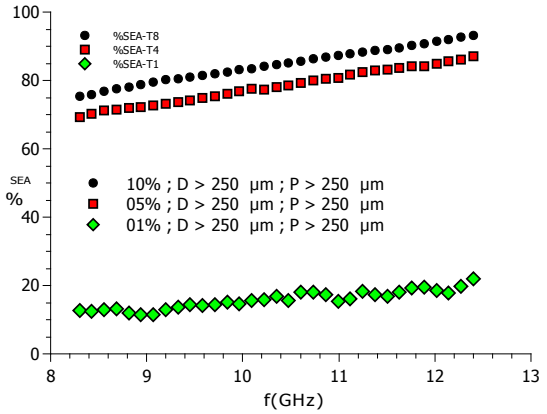


Figura 2. Fração da blindagem por absorção.

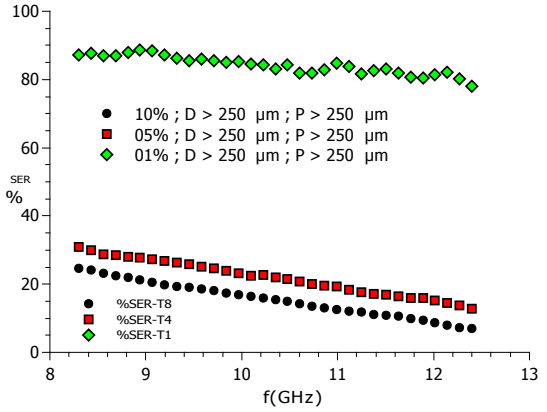


Figura 3. Fração da blindagem por reflexão.

5. Conclusões:

Os resultados evidenciam que a distribuição de micro esferas côncavas tem grande influência no processo de blindagem eletromagnética.

Referências

[1] Marta González, Guillermo Mokry, María de Nicolás, Juan Baselga and Javier Pozuelo (2016). Carbon Nanotube Composites as Electromagnetic Shielding Materials in GHz Range, Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites, Dr Mohamed Berber (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/62508.

[2] D.M. Spradling and R.A. Guth, "Carbon Foams", *Advanced Materials & Processes*, vol. 161, pp. 29-31, 2003

[3] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, "Tannin-based carbon foams",

Carbon, vol. 47, pp. 1480 –1492, 2009
[4] R. Lucas and H. Danford, Case Studies: Low Cost, "High-Strength, Large Carbon Foam Tooling", *SAMPE Journal*, vol. 45, pp. 20-28, 2009
[5] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, A. Celzard, "Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, pp. 175–182, 2010
[6] Z. Fang, C. Li, J. Sun, H. Zhang, J. Zhang, "The electromagnetic characteristics of carbon foams", *Carbon*, vol. 45, pp. 2873–2879, 2007
[7] D. M. Spradling and R. A. Guth, "Carbon foams," Adv. Mater. Proc. 161(11), 29–31(2003).
[8] G. Tondi et al., "Tannin-based carbon foams," Carbon 47(6), 1480–1492 (2009),
[9] R. Lucas and H. Danford, "Case studies: low cost, high-strength, large carbon foam tooling,"SAMPE J. 45(1), 20–28 (2009).
[10] W. Zhao et al., "Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams part I: cell structure," Mater. Chem. Phys. 122(1), 175–182 (2010)
[11] Polina P. Kuzhir, Alesia G. Paddubskaya, Mikhail V. Shuba, Sergey A. Maksimenko, Alain Celzard, Vanessa Fierro, Gisele Amaral-Labat, Antonio Pizzi,Gintaras Valušis, Jan Macutkevic, Maksim Ivanov, Juras Banys, Silvia Bistarelli, Antonino Cataldo, "Electromagnetic shielding efficiency in Ka-band: carbon foam versus epoxy/carbon nanotube composites",Journal of Nanophotonics, Vol. 6, 2012.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ESTRADIOL EM LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO

W.M. Requena Filho, C.F.S. Rombaldo, A.R. Coutinho, M.O.A. Méndez*
Laboratório de Materiais Carbonosos – LMC
Universidade Metodista de Piracicaba - UNIMEP
**mnomende@unimep.br*

Resumo

No presente trabalho foi avaliada a dinâmica da adsorção de azul de metileno e estradiol em solução aquosa em leito fixo de carvão ativado comercial em uma coluna de fluxo ascendente. As curvas de ruptura obtidas foram ajustadas para o modelo de Thomas para adsorção para avaliar a adsorção de distintas moléculas em leitos de carvão ativado com diferentes tamanhos de partícula. Os resultados obtidos indicam que, tanto para o azul de metileno quanto para o estradiol, a capacidade do leito aumenta com a redução do tamanho de partícula, resultando em capacidade de leito para o estradiol com variação de 11,8 µg/g de carvão a 16,4 µg/g de carvão, e, para o azul de metileno, a variação foi de 58,0 µg/g de carvão a 62,3 µg/g de carvão. Os parâmetros de ajuste do modelo de Thomas indicam que, independentemente do tamanho de partícula, há uma maior velocidade de saturação do leito para o estradiol, em relação ao azul de metileno.

Palavras-chave: adsorção, carvão ativado, estradiol, azul de metileno, curva de ruptura.

Abstract

The present work is a study of the methylene blue and estradiol adsorption dynamics in a fixed bed of commercial activated carbon. In order to evaluate the adsorption of different size molecule in different activated carbon particle the Thomas model was used to analyze the breakthrough curve obtained for each adsorbate and with different size particle. The results indicate that for both methylene blue and estradiol the bed capacity increases with the reduction of particle size, resulting in bed capacity for estradiol ranged from 11.8 µg/g of activated carbon to 16.4 µg/g of activated carbon, and for methylene blue the change was 58.0 µg/g of activated carbon to 62.3 µg/g activated carbon. The fit parameters of the Thomas model indicate that, regardless of particle size, there is a higher bed saturation rate for estradiol over methylene blue.

Keyword: adsorption, activated carbon, estradiol, methylene blue, breakthrough curve

1. Introdução

A adsorção em colunas de leito fixo é um importante processo industrial para a remoção de substâncias indesejadas presentes em efluentes líquidos ou gasosos[1].

Dentre os materiais utilizados como adsorventes nesse processo, o carvão ativado é o que mais se destaca entre eles, devido, entre outros fatores, à facilidade de produção e baixo custo atrelado ao produto final[2].

Com o aumento tanto qualitativo como quantitativo dos processos industriais com o passar dos anos, maior atenção aos riscos oferecidos pelos resíduos gerados tornou-se uma necessidade cada vez mais presente, obrigando pesquisadores a buscarem alternativas para os processos de tratamento de resíduos, sendo a adsorção uma alternativa completamente viável para o tratamento de muitos desses resíduos. [3]

No presente trabalho foi realizado o estudo da adsorção de azul de metileno (AM) e estradiol em leito fixo de carvão ativado comercial. Curvas de ruptura para cada adsorbato e diferentes tamanhos de

partícula foram determinadas, e os dados obtidos foram avaliados usando o modelo de adsorção em leito fixo proposto por Thomas, para estimar a capacidade adsortiva de leito adsorvente e prever a curva de ruptura assumindo adsorção reversível e de segunda ordem, com equilíbrio de adsorção que segue o modelo de Langmuir[4,5,6]. O modelo de Thomas é expresso pela equação (1):

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}-1\right)=\frac{k_{Th}q_F m}{Q}-k_{Th}C_F t \qquad (1)$$

Em que C_o e C são as concentrações na entrada e saída do leito em um tempo t qualquer, respectivamente. m é a massa de adsorvente, Q a vazão volumétrica, q_F a capacidade adsortiva do leito e k_{Th} é a constante do modelo de Thomas. Os parâmetros q_F e k_{Th} são estimados a partir de dados de curva de ruptura, ou seja, da curva da concentração relativa (C/C_o) em função do tempo, para uma vazão constante atravessando o leito.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a obtenção das curvas de ruptura, foi utilizada uma coluna de leito fixo de diâmetro interno de 12 mm, e bomba peristáltica Tecnal TE-BP-01 para escoamento através do leito. Na base do leito utilizou-se um leito de esferas de vidro de tamanho médio de 2.6 mm, com objetivo de distribuir o fluxo de solução de modo homogêneo em toda a área transversal do leito. Espectrofotômetro Femto modelo 482 foi utilizado para determinar a absorbância da solução efluente do leito fixo, e, posteriormente, utilizado para determinar a concentração de saída em função do tempo.

Carvão ativado comercial produzido pela Carbomafra de duas diferentes granulometrias foi utilizado na coluna, sendo que a partícula de maior tamanho médio possuía tamanho médio de 3,5 mm, e, a menor, 2,0 mm. Para preparo das soluções, foi utilizado azul metileno da Dinâmica com pureza de 97% em massa, diluído em água destilada. Solução de estradiol foi obtida a partir da diluição de comprimidos de hormônio do laboratório Schering-Plough Indústria Farmacêutica Ltda., diluídos em água destilada.

2.2. Metodologia

O carvão ativado foi caracterizado por meio da análise da isoterma de adsorção de N_2 líquido a 77 K, para determinar a textura superficial e porosidade do carvão, tais como área superficial específica BET, volume total de poros e volume de microporos estimado por meio do método gráfico *t-plot*[1].

As curvas de ruptura foram obtidas realizando as leituras de absorbância da solução efluente da coluna, e registradas ao longo do tempo de operação da coluna. As medidas de absorbância foram, então, convertidas em concentração por meio de curvas de calibração, previamente obtidas para cada um dos adsorbatos. Para o azul de metileno (AM), foi utilizada curva de calibração obtida em comprimento de onda de 615 nm, e, para o estradiol, em 292 nm. Os comprimentos de onda utilizados foram determinados por meio dos espectros de varredura das soluções utilizadas.

3. Resultados e Discussões

A isoterma de adsorção de N_2 a 77 K para o carvão ativado utilizado é apresentada na figura 1, e pode ser classificada, segundo a classificação proposta pela IUPAC, como isoterma do tipo II, indicando que o material é composto de microporos (poros menores que 2,0 nm) e mesoporos (poros entre 2,0 nm e 50 nm) [1]. A existência de histerese praticamente paralela entre a adsorção e dessorção é característica de poros do tipo fenda estreita, com espaços interparticulares de formato irregular e de ampla distribuição de tamanho.

A área superficial BET obtida é de 674,8 m²/g, com área superficial de microporos de 433,3 m²/g, indicando que mais da metade da área superficial é composta por microporos. O volume total de poros no carvão é de 0,496 cm^3/g, sendo que, deste total, 0,202 cm^3/g dizem respeito a microporos, portanto aproximadamente 41% do volume total é constituído de microporos. O tamanho de poros predominante no carvão ativado é de 1,2 nm e o tamanho médio de poros é de aproximadamente 2,9 nm. Portanto, o carvão ativado utilizado pode ser considerado material poroso essencialmente microporoso, com distribuição de tamanhos ampla e geometria de poros em formato de fenda estreita.

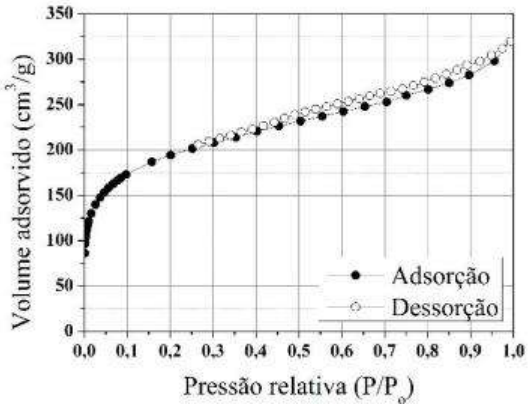


Fig.1. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K do carvão ativado Carbomafra.

As curvas de ruptura foram obtidas para carvões ativados de dois tamanhos de partícula. A Fig.3 é a curva de ruptura obtida para a adsorção de AM, e a Fig.4 é a curva de ruptura para adsorção de estradiol.

A concentração relativa é o resultado da razão entre a concentração em um tempo qualquer e a concentração na entrada. Observa-se que curva de ruptura para o azul de metileno apresenta tempo de saturação maior que para o estradiol, indicando que a afinidade do carvão ativado com o AM é maior do que com o estradiol. Contudo, observa-se que o efeito do tamanho de partícula apresenta maior efeito no comportamento da curva de ruptura para a adsorção de estradiol do que para o AM.

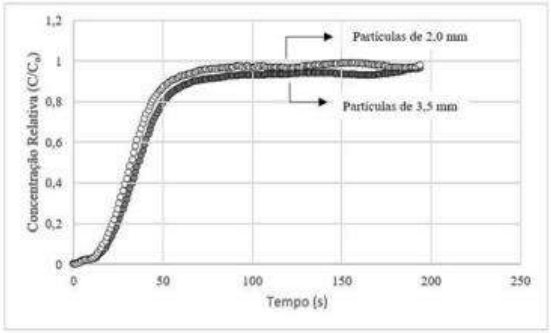


Fig.3. Curva de ruptura para AM. (Q = 0,3926 mL/s; C_o = 20 mg/L)

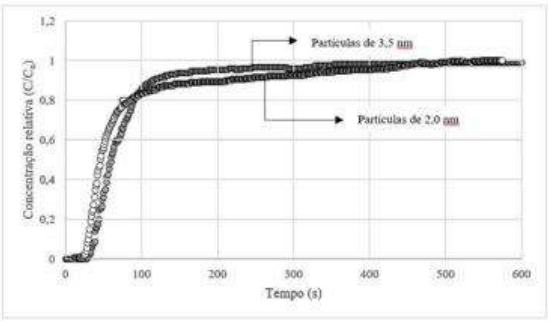


Fig.4. Curva de ruptura para estradiol. (Q = 0,3926 mL/s; C_o = 0,6 mg/L)

Os dados da curva de ruptura foram ajustados para o modelo de Thomas, resultando nos valores dos parâmetros da Tab.1.

Tab.1. Parâmetros do modelo de Thomas obtidos a partir das curvas de ruptura.

	Estradiol		**Azul de metileno**	
Tamanho partícula	*3,5 mm*	*2,0 mm*	*3,5 mm*	*2,0 mm*
K_{Th} **(L/g.s)**	236,0	219,2	8,85	7,67
q_f **(µg/g)**	1,179	1,637	58,02	62,34
R^2 ***(%)***	93,4	93,7	98,6	98,7

Os dados indicam que a capacidade do leito sofre maior influência em função do tamanho de partícula utilizado, pois para a adsorção de AM com partículas menores há uma capacidade de leito, aproximadamente, 7% superior em relação ao leito com partículas maiores, e,

aproximadamente, 38% para o estradiol. Isso indica que a adsorção de estradiol é mais afetada do que a adsorção de AM pelos efeitos de escoamento dentro do leito, de modo que, à medida que o leito é constituído de partículas menores, há menores volumes vazios entre as partículas, reduzindo as resistências de difusão de estradiol na fase líquida, favorecendo a adsorção pelo leito.

Analisando as constantes de Thomas obtidas para mesmo tamanho de partícula, mas com diferentes adsorbatos, observa-se que a constante de Thomas para estradiol é em torno de 27 vezes maior que a constante para AM. Isso significa que, para a adsorção de estradiol, as difusões interna e externa têm papel mais importante no processo de adsorção. Dessa forma, variações no escoamento afetam muito a capacidade do leito.

4. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que o carvão ativado utilizado é capaz de adsorver AM e estradiol em solução aquosa por meio de processo de adsorção em leito fixo. A avaliação das curvas de ruptura pelo modelo de Thomas permitiu avaliar as diferenças na adsorção de AM e estradiol em função do tamanho de partícula empregado no leito de adsorção. Pode-se concluir que, para a adsorção de AM em leito fixo, o tamanho de partícula não afetou de modo significativo a capacidade máxima do leito, em que ambas obtiveram capacidade de leito da mesma ordem de grandeza. Isso indica que não há efeito negativo do grau de empacotamento das partículas na capacidade de adsorção, havendo somente efeito negativo na perda de carga do leito, visto que, quanto menor a partícula, maior é a perda de carga necessária a ser vencida no escoamento.

Para as curvas de ruptura de adsorção de estradiol, verifica-se que a capacidade do leito sofre maior influência em função do tamanho de partícula utilizado, pois, para partículas menores, há uma capacidade de leito, aproximadamente, 33% superior em relação ao leito com partículas maiores. Isso indica que a adsorção de estradiol em leito é diretamente afetada pelos efeitos de escoamento dentro do leito, de modo que, à medida que o leito é constituído de partículas menores, há menores volumes vazios entre as partículas.

A constante cinética do modelo de Thomas, obtida para o mesmo carvão, mas com diferentes adsorbatos, é em torno de 28 vezes maior para o estradiol, em relação ao valor para AM. Isso significa que variações no escoamento para leitos adsorvendo estradiol afetam muito mais do que leitos de adsorção de AM, pois as resistências internas e externas de difusão de estradiol na fase líquida são etapas mais limitantes, fazendo com que projetos de adsorção de estradiol necessitem de maior atenção à obtenção de parâmetros experimentais de escoamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa CNPq/PIBIC (Consepe No.8016) pelo apoio à realização deste trabalho.

Referências

[1] BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

[2] DABROWSKI, A.. Adsorption from theory to pratice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

[3] ROY, G. M. **Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries**. New York: John Wiley & Sons, 1984

[4] TIEN, C., **Adsorption Calculations and Modeling**, Butterworths, Boston, 1994.

[5] RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.

[6] XU, Zhe, CAI, Jian-guo, PAN, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Appl Phys & Eng**, v.14, n. 3, p. 155-176, 2013.

RENEWABLE AND SUSTAINABLE CARBON XEROGELS/AEROGELS BASED ON STARCH

Luiz C. Pardini[1] , Mariana S. Hernandes[2]
[1]Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA)/ Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias
12228-901 - São José dos Campos – SP – Brasil
[2] USP – Escola de Engenharia de Lorena
Estrada Municipal do Campinho, s/n – Ponte Nova]
12602-810 - Lorena – SP – Brasil
luizpardini@gmail.com

Abstract
Porous carbon materials are very important in various industrial segments, such as insulators and supercapacitor. Among the outstanding porous carbon materials in the scientific community and industry are the ones based on pristine xerogels and aerogels. This work aims to prepare and characterize aerogels/xerogels of corn starch and wheat flour. For corn starch processing involves the reaction steps to obtain the gel, solvent exchange, drying and heat treatment, whereas for wheat flour involves reaction to obtain mass, heating and also heat treatment. The calculated pore volume of the starch xerogel were greater than 90%, and the higher the amount of starch in the gel, the lower is the pore volume. Xerogels and aerogels obtained from corn starch and wheat flour, for instance, are in the forefront of renewable and sustainable materials for carbon precursors.

Key-words: starch, xerogel/aerogels, wheat, flour, corn.

1. Introduction

The increased environment concerns has driven the development of technologies and materials that are able to meet thermal and energy demands with greater efficiency and low cost. Among them, we highlight the possibility of using aerogels/xerogels, both as thermal insulation and energy storage devices. By definition, aerogels and xerogels are solid materials with low density, high surface area and high volume of pores. Although they may present similar characteristics, aerogels are exclusively obtained by means of supercritical drying while the xerogels can be obtained by other drying methods (environment, vacuum, lyophilization). These characteristics guarantee similar properties to aerogels as good thermal and electrical insulation, which justify their use in thermal and electrical systems [1]. Some inorganic aerogels/xerogels, such as silica, and organic, such as resorcinol-formaldehyde, have been widely researched. However, the search for renewable and sustainable alternatives will favor and make easy the insertion of these materials in a more incisive way in the industry. In this particular, corn starch and wheat are the candidates[2]. The xerogel/aerogel production process is known as sol-gel method and refers to any route of material synthesis where at a given moment a transition from the system in solution to a gel system occurs [3].

2. Methodology

The route for the production of starch aerogels/xerogels is shown schematically in Figure 1. Initially there is the dissolution of the starch (powder) in an aqueous

solution, followed by gelatinization. The experiment

The obtained hydrogel is subjected to solvent exchange by alcohol, thus forming the alcohol. After this step the drying is carried out, by any method that makes possible the substitution of the solvent by gas phase. After drying, the material is subjected to a carbonization process, converting the organic phase to carbon. The study was based on the variations of mass percentage (% m/m) of the starch at the temperature of 100 ° C (5%, 10%, 15% and 25%).

Figure 1 - Route for the production of starch xerogels[4].

Corn starch, purchased in the supermarket, distilled water and absolute alcohol (99.98% purity) were used. The reaction system was optimized for the gelatinization conditions at 95-100ºC, consisting of a common reactor (volumetric flask) and coupled condenser, supported on a heating blanket, as shown in Figure 2.
Gelatinization under conditions above 100 °C are only feasible by use of a reactor at a pressure above atmospheric pressure.To obtain the starch gel, a starch solution was heated in the volumetric flask at 100 °C for approximately 3 minutes under constant stirring, to promote the formation of a gel, characterized by an off-white cloudy viscous solution. Subsequently, the produced hydrogels were inserted into silicone tubes and refrigerated at 4 °C for 48 hours.
Subsequently, the solvent was changed. The alcoogels were formed by replacing the water with ethanol. In this case, two solvent exchange steps were performed by immersion of the hydrogel monoliths in ethanol 70% (v/v) for 1h, and 100% ethanol for 24 h.

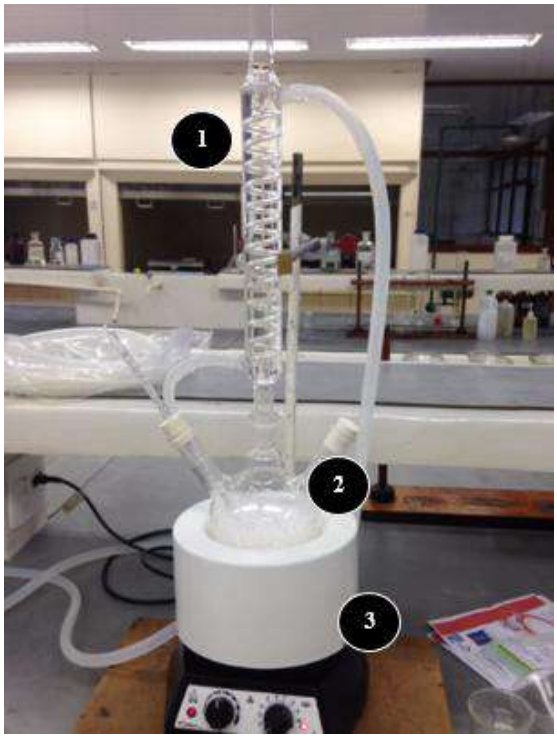


Figure 2 - Apparatus set-up for the production of corn starch gels. (1) condensator; (2) three way reaction flask; (3) stirrer and heating blanket.

The alcohols were dried in a vacuum oven at 30 °C until a constant mass was obtained. At this stage, the materials formed were spongy. The xerogels were then charred at a rate of 5 °C/min to 1000 °C to convert the organic material (starch) into a porous carbonaceous material.
The porosity of the carbonized xerogel was calculated according to Eq. 1.

$$porosity = 1 - \frac{\rho(xerogel)}{\rho(carbon)} \qquad (1)$$

Where $\rho(xerogel)$ is the density of carbonized xerogel and $\rho(carbon)$ is the density of amorphous carbon (1.50 g/cm^3) heat treated at 1000 ^{o}C.

3. Results

Preliminaty analysis of corn starch was made. The XRD analysis of the *in natura*

starch showed its composition, consisting of amylose and amylopectin, as shown in Figure 3. The diffraction patterns allow to observe the crystallographic arrangements of the starch, which is a semi-crystalline polymer. The decomposition of the graph shows the diffraction patterns of each component.

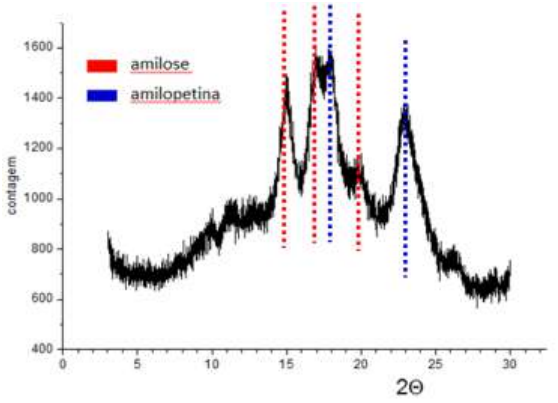


Figure 3 - X-ray diffraction analysis of amylose and amylopectin.

The DSC and TGA analyzes are shown in Figure 4. The TGA analysis shows the mass loss profile of the corn starch. Decomposition starts near 250 °C. The DSC analysis shows the heat flux in the starch as a function of temperature. As shown in the figure, the glass transition temperature of the starch is close to 140 °C, which is close to results found in the literature[5]. Figure 5 shows the aspect of the starch gel obtained after the gelatinization and freezing process. It can be observed that its structure has remained continuous and practically intact. The process proceeds with solvent exchange, where the water is replaced with ethanol, which is then dried.

Density of hydrogels and xerogels was calculated by measuring the geometry and their masses of the samples and their masses it was possible to calculate the density of the. Table 1 shows the results for 5% (m / m), 10% (m/m) and 15% (m/m) for starch concentrations. Vacuum drying was performed at 35 ° C.

After drying, the starch sponge material is subjected to the carbonization process to convert the organic material to carbon, as shown in Figure 6.

In addition, the porosity of carbonized xerogel was calculated, as shown in Table 2. A higher quantity of starch in the xerogel leads to a lower porous material since a closer network of organic material is formed. This leads to a decrease in porosity.

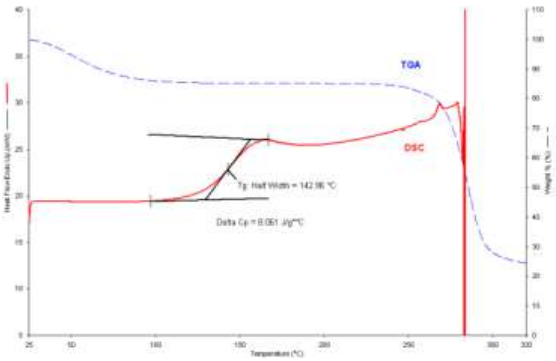


Figure 4 - X-ray diffraction analysis of amylose and amylopectin.

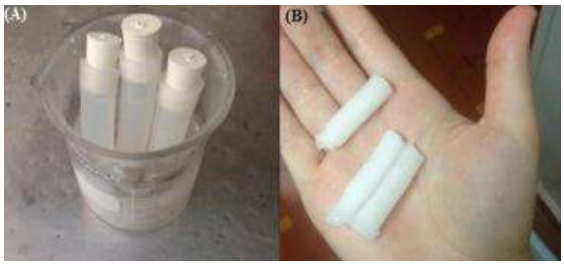


Figure 5 - (A) Hydrogel in a silicone container; (B) Appearance of starch gels obtained after freezing process.

Table 1 - Density of hydrogels and xerogels after drying.

% Starch	Hydrogel (g/cm³)	Dried xerogel (g/cm³)	Reduction in density (%)
5%	1.0138	0.0141	98.6
10%	1.0306	0.0246	97.6
15%	1.0474	0.0367	96.5

A typical microstructure of carbonized xerogels, for 5% (m/m), obtained by scanning electron microscopy (SEM) is shown in figure 7. A porous network of carbon surfaces and large pores is

observed, which resulted in a low density and high porosity volume.

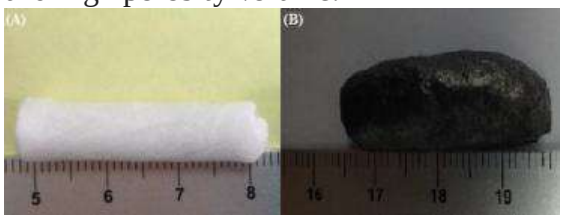


Figure 6 - (A) Xerogel 10% (m/m) prior to carbonization; (B) Xerogel 10% (m/m) after charring at 1000 ºC.

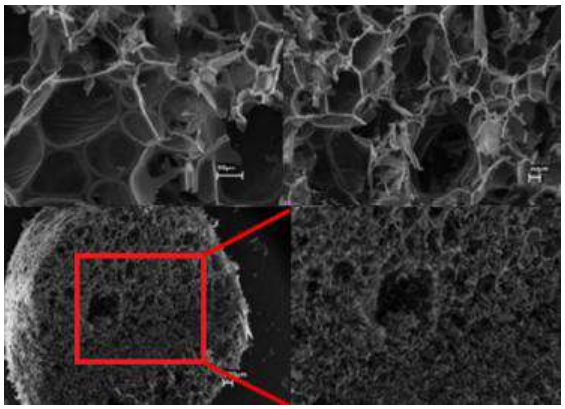


Figure 7 – SEM micrograph of carbonized starch xerogel 5% (m/m), obtained by MEV.

Table 2 - Porosity of carbonized corn starch xerogels.

% Starch	Porosity (%)
5%	99.06
10%	98.36
15%	97.55

4. Conclusions

Renewable and sustainable raw material based on corn starch was used for the production of xerogels. The production process was very simple and it was done in an efficient way. Carbonized starch xerogels have density in the range of 0.1-0.4 g/cm^3. The Tg of the corn starch is in the range of 140 ^{o}C and de decomposition starts at 250 ^{o}C. High porosity (>90%/volume) carbon xerogel were obtained, which are similar in that category as those of aerogels. The SEM analysis shows a porous network of carbon surfaces exhibiting a variety of sizes but mainly in the range of 100 μm.

References

[1] QUIAN et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 6113−6122. Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabrics, ReinoUnido, 2013.

[2] YUAN et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 16852−16861.Multifunctional Stiff Carbon Derived from Bread, China, 2016.

[3] UBEYITOGULLARI, ALI.; CIFTCI, OZAN N, Carbohydrate Polymers 147 125–132.Formation of nanoporous aerogels from wheat starch, EstadosUnidos, 2016.

[4] PINEDA-GÓMEZ et al, Starc, 66. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn – Kinect study by non-isothermal producers, Colombia, 2014.

[5] IMBERTY, A., Chancy, H., Pérez, S., Buleón, A. et al, J. Mol. Biol, 201, 365–378. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch, 1988.

ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR UTILIZANDO FILTROS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR

H.G. Sonobe[1]*; D.G.F. Cunha[1]
[1] *Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento*
**henrique.sonobe@usp.br*

Resumo

Microcistinas são contaminantes que ameaçam a saúde humana e os usos múltiplos da água. A necessidade de tratamento avançado para remover tais toxinas das águas de abastecimento alavancou os estudos de adsorção por carvão ativado granular. Nessa pesquisa, foram avaliados preliminarmente dois tipos de carvões ativados, sendo um de origem mineral e outro vegetal. Os ensaios mostraram eficiência de remoção da cianotoxina superior a 95% e indicam que o carvão ativado de origem vegetal teve melhor desempenho que o de origem mineral.

Palavras-chave: adsorção; CAG; cianotoxinas;

Abstract

Microcystins are contaminants that threaten human health and different water uses. The need for advanced treatment to remove such toxins from drinking water has boosted the granular activated carbon adsorption studies. In this research, two types of activated carbon were preliminarily evaluated, one of mineral and one of vegetal origin. The tests showed toxin removal efficiency higher than 95% and indicated that activated carbon of vegetal origin had better performance than the one of mineral origin.

Keywords: Adsorption, GAC, cyanotoxins

1. Introdução

O excesso de nutrientes despejados nos corpos d'água, advindos de efluentes urbanos e industriais e da lixiviação do solo usado para agricultura, favorece a proliferação exacerbada de algas e cianobactérias, processo conhecido como eutrofização artificial. Uma das preocupações em relação à crescente ocorrência de cianobactérias em corpos hídricos está relacionada à capacidade de algumas espécies produzirem e liberarem toxinas no meio, o que pode afetar a saúde humana. Entre as principais toxinas produzidas por cianobactérias, está a microcistina, que é sintetizada por diferentes gêneros, entre eles Microcystis, Plankthotrix Oscillatoria, Anabaena e Nostoc. Florações desses gêneros têm sido reportadas em diversos países, inclusive no Brasil [1]. Em Caruaru, em 1996, a água contaminada com microcistina, proveniente de um reservatório, foi utilizada em uma clínica de hemodiálise. Como consequência, 126 pacientes apresentaram diferentes sintomas de intoxicação, sendo que 60 morreram. Este caso ficou conhecido como a Tragédia da Hemodiálise [2].

O processo convencional de tratamento de água, composto por clarificação e desinfecção, pode ser insuficiente para uma remoção satisfatória das microcistinas [3,4,5], cuja concentração máxima admitida na água potável pela Organização Mundial de Saúde, e adotada no Brasil por meio da Portaria MS 2.914, é 1 µg/L [6,7]. Dessa forma, o tratamento avançado de águas é necessário para remoção de tal cianotoxina e minimização dos episódios de intoxicação por água contaminada. Entre as tecnologias para tratamento avançado de águas de abastecimento, o carvão ativado na forma granular (CAG) tem sido estudado como uma alternativa eficiente e economicamente vantajosa. A remoção ocorre principalmente por

adsorção, mas estudos apontam para a possibilidade de ocorrência concomitante de biodegradação da microcistina nos filtros de carvão ativado [8].

Esta pesquisa se dedica a avaliar preliminarmente o desempenho de filtros de CAG utilizado para tratamento de água contaminada por microcistina-LR (MC-LR). Para isso, em laboratório, foram testados dois carvões ativados, sendo um de origem vegetal (casca de coco) e outro de origem mineral (hulha).

2. Materiais e métodos

Foram realizados quatro ensaios de adsorção, sendo os dois primeiros em dezembro de 2016 e outros em janeiro de 2017, em que se variaram os tempos de contato e concentração inicial de MC-LR (Tabela 1). As concentrações utilizadas nos ensaios abrangem a faixa normalmente encontrada em florações de cianobactérias (20 a 100 µg/L).

A microcistina utilizada nesse experimento foi obtida a partir do cultivo no Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). O extrato bruto obtido no cultivo foi diluído na água que abastece o campus 1 da USP-São Carlos, proveniente de poço artesiano, porém sem a adição de cloro para este não competir pelos sítios ativos do carvão ativado.

As colunas de acrílico utilizadas para acondicionar o CAG possuíam 19 mm de diâmetro e 70 cm de leito. O regime de trabalho utilizado foi intermitente, ou seja, uma nova alimentação foi realizada após o tempo de contato estabelecido, de maneira a extravasar o excedente de volume para fora da coluna. Foram comparados nessa pesquisa dois tipos de carvão ativado granular, um de origem vegetal (casca de coco, número de iodo = 853,3 mg/g, qe = 600 µg/g; massa utilizada = 110,04g) e outro de origem mineral (hulha, número de iodo = 907mg/g, qe = 860 µg/g, massa utilizada 124,20g), que não foram trocados entre os ensaios realizados, ou seja, o leito de carvão utilizado no Ensaio 1 foi o mesmo dos outros ensaios. Ao final de cada ensaio, cerca de um litro de água deionizada foi passado nos leitos com a intenção de limpar o leito de CAG, de modo a não permitir que a água de estudo ficasse em contato com os carvões durante o intervalo entre ensaios. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 1 – Condições dos ensaios realizados.

Ensaio	1	2	3	4
Tempo de contato (min)	20	20	10	10
Conc. inicial de MC-LR (µg/L)	22,2	81,8	18,0	75,0
Volume de cada alimentação (mL)	100	100	100	100
Nº de alimentações	27	27	30	30

As análises de microcistina na água bruta e tratada foram realizadas pelo método ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) com kits da Beacon Analytical Systems Inc, que possuem como limite de detecção a faixa de 0,1 a 2,0 µg/L.

Os resultados foram expressos em relação à concentração inicial de microcistina, na forma C/C0, em que C é concentração da amostra e C0 é a concentração inicial. Dessa forma, o limite de microcistina estabelecido pela Portaria MS 2.914 (1 µg/L) foi representado por diferentes valores em cada ensaio.

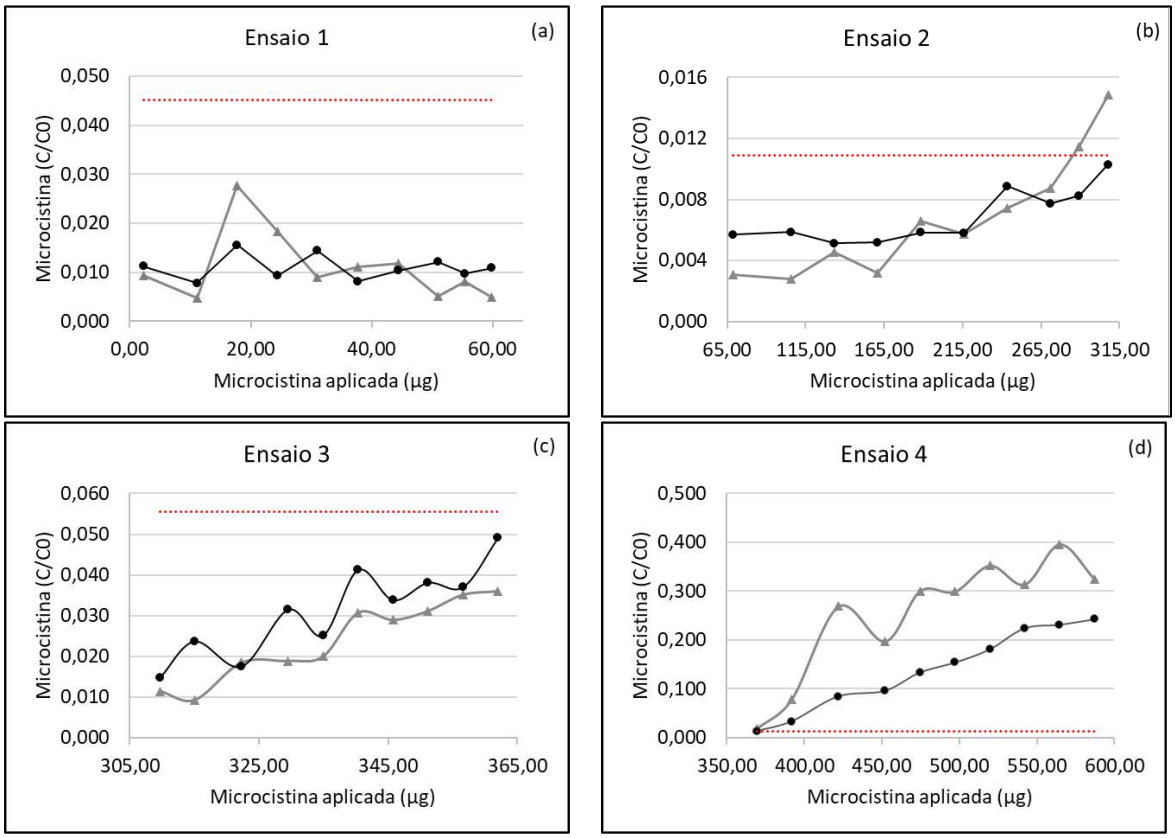
3. Resultados e Discussões

As remoções de microcistina no Ensaio 1 (Figura 1a) se mantiveram relativamente estáveis, com média de 98,9% de remoção para os dois CAGs estudados.

O primeiro transpasse foi evidenciado ao final do Ensaio 2 (Figura 1b), em que o efluente da coluna contendo CAG-Hulha ultrapassou a concentração de 1 µg/L estabelecida pela Portaria MS 2.914/2012. Nesse ensaio, a carga de MC-LR aplicada

aos filtros foi aproximadamente quatro vezes maior que no Ensaio 1 e mesmo assim o transpasse só ocorreu nas últimas alimentações realizadas, alcançando a concentração de 1,37 µg/L de MC-LR. As remoções médias de microcistina foram de 99% para os dois carvões.

Figura 1 – Comportamento dos filtros durante (a) Ensaio 1 - C0=22,2 µg/L (b) Ensaio 2 - C0=81,8 µg/L (c) Ensaio 3 – C0=8 µg/L (d) Ensaio 4 – C0=75 µg/L. —△— CAG-Hulha —●— CAG-CCoco --- Portaria 2.914



As remoções ao final do Ensaio 3 (Figura 1c) foram 96,4% para o CAG-Hulha e 95,1% para o CAG-CCoco, mesmo com a redução do tempo de contato de 20 para 10 minutos. Esses resultados são semelhantes aos obtidos nos ensaios de adsorção realizados por Araújo [9], que obteve, respectivamente, 96,3% e 92,7% com os mesmos carvões utilizados no presente estudo.

No Ensaio 4 (C0 =75 µg/L), o transpasse foi observado logo nas primeiras alimentações, indicando que os carvões se saturaram ao final do Ensaio 3. As remoções ao final do Ensaio 4 foram 67,5% e 75,7% para CAG-Hulha e CAG-CCoco, respectivamente.

A eficácia do carvão ativado como tratamento avançado para remoção de microcistina-LR pôde ser demonstrada nos Ensaios 1, 2 e 3, em que as eficiências foram superiores a 95%. Esses resultados são semelhantes aos de Oliveira e Azevedo [10], que em ensaios com concentração inicial de microcistina de 10 µg/L, obtiveram 97,8% de remoção utilizando CAG de origem animal (osso). Guerra et al. [11], relataram eficiências de remoção menores, entre 75% e 85% em ensaios com concentração inicial de 19 µg/L, utilizando CAG proveniente de casca de coco de dendê.

Para avaliar qual carvão teve melhor desempenho, foi considerada a massa utilizada. Nesse sentido, o carvão de origem vegetal possuiu melhor desempenho uma vez que as eficiências foram semelhantes, mas a massa de CAG

vegetal foi 11% menor que a do CAG mineral.

Os resultados do Ensaio 3 sugerem que uma coluna de CAG pode recuperar performance após lavagem do leito e algum tempo sem receber carga de microcistina, possivelmente por dessorção e/ou biodegradação, o que requer estudos e investigações adicionais.

4. Conclusões

O uso de carvão ativado granular para remoção de microcistina se mostrou eficaz durante os ensaios realizados, com remoção superior a 95%. Comparando os carvões utilizados, o de origem vegetal apresentou maior capacidade em adsorver microcistina que o de origem mineral.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa (Processo 406855/2016-1), pela bolsa de mestrado a Henrique Gamon Sonobe (Processo 133535/2016-9) e à bolsa de produtividade em pesquisa a Davi Gasparini Fernandes Cunha (Processo 300899/2016-5).

Referências

[1] SVIRČEV, Z.; DROBAC, D.; TOKODI, N.; MIJOVIĆ, B.; CODD, G. A.; MERILUOTO, J. Toxicology of microcystins with reference to cases of human intoxications and epidemiological investigations of exposures to cyanobacteria and cyanotoxins. **Archives of Toxicology**, p. 1–30, 2017.

[2] POURIA, S.; DE ANDRADE, A.; BARBOSA, J.; CAVALCANTI, R. L.; BARRETO, V. T. S.; WARD, C. J.; PREISER, W.; POON, G. K.; NEILD, G. H.; CODD, G. A. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. **Lancet**, v. 352, n. 9121, p. 21–26, 1998.

[3] HOFFMANN, J. R. H. Removal of Microcystis in Water Purification Processes. **Water SA**, v. 2, n. 2, p. 58–60, 1976.

[4] HIMBERG, K.; KEIJOLA, A.-M. M.; HIISVIRTA, L.; PYYSALO, H.; SIVONEN, K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from Microcystis and Oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study. **Water Research**, v. 23, n. 8, p. 979–984, ago. 1989.

[5] MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; SNYDER, S.; BAURÈS, E.; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303–327, 2013.

[6] WHO. Cyanobacterial toxins: microcystin-LR. In: **Guidelines for drinking water quality**. 2nd. ed. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1998. p. 95–110.

[7] BRASIL; MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2012**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade,

[8] SVRCEK, C.; SMITH, D. W. Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 3, n. 3, p. 155–185, 2004.

[9] ARAÚJO, L. S. **Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-lr de águas de abastecimento**. 2017. Universidade de São Paulo, 2017.

[10] OLIVEIRA, A. C. P. de; AZEVEDO, S. M. F. de O. e. Avaliação da Capacidade de Adsorção e Saturação de Microcistinas Por Carvão Ativado Granular Utilizados em Sistema de Purificação de Água de Centro de Diálise. **Jornal Brasileiro de Nefrologia**, v. 26, n. 3, p. 121–128, 2004.

[11] GUERRA, A. de B.; TONUCCI, M. C.; CEBALLOS, B. S. O. de; GUIMARÃES, H. R. C.; LOPES, W. S.; AQUINO, S. F. de; LIBÂNIO, M. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p. 603–612, 2015.

REMOÇÃO DE ATENOLOL E MELATONINA DE EFLUENTE DOMÉSTICO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO BETUMINOSO

A.Marques[1]*

[1] *Instituto Federal de São Paulo – Campus Itapetininga*

**adrimarks@ifsp.edu.br*

RESUMO

Estudos ecotoxicológicos em laboratórios demonstraram os efeitos dos produtos farmacêuticos no final da cadeia de desenvolvimento de alguns seres vivos. Neste contexto, uma tecnologia promissora, eficiente e de baixo custo para o tratamento de esgoto com remoção de drogas é a adsorção de carbono ativado. Para as experiências de adsorção, foram utilizadas diferentes concentrações de águas residuais com a adição de Atenolol e Melatonina. Os parâmetros utilizados foram a demanda química de oxigênio, valores de pH e sólidos suspensos. O sistema cromatográfico utilizado foi HPLC Shimadzu LC 20AT. Os compostos farmacêuticos foram separados usando colunas RP18 (150 x 4,6 mm, 5 um). Foram utilizados dois carvões ativados. Um brasileiro (CABB) e um norte americano (CABN) de carvão ativado betuminoso e americano O rastreamento isotérmico BET forneceu informações de que a maior parte da estrutura das amostras CABB e CABN são compostas por micropores secundários (0,8-2nm), de acordo com a IUPAC. A conclusão foi de que ambos os carvões betuminosos ativados são eficientes para adsorção de Atenolol e Melatonina

Palavras-chave: Sistema de adsorção, Atenolol, Melatonina, carbono betuminoso ativado, águas residuais

Abstract

Ecotoxicological studies in laboratories have demonstrated effects of pharmaceuticals at the end of the developmental chain of some living beings. In this context, a promising, efficient and low cost technology for treatment of sewage with drug removal is activated carbon adsorption. For the adsorption experiments, different concentrations of wastewater were used with the addition of Atenolol and Melatonin. The parameters used were Chemical Oxygen Demand, pH values and Suspended Solids. The chromatographic system used was HPLC Shimadzu LC 20AT. The pharmaceutical compounds were separated using RP18 columns (150 x 4.6mm, 5µm). Two activated carbon were used. One Brazilian (CABB) and one American(CABN) betuminous activated carbon and american The BET isotherm tracing provided information that most of the structure of the CABB and CABN samples are composed of secondary micropores (0.8-2nm), according toIUPAC. The conclusion was that both activated betuminous charcoals are efficient for adsorption of Atenolol and Melatonin.

Key-words: Adsorption system, Atenolol, Melatonin, Betumiouns activated Carbon, wastewater

1. Introdução

Com o crescimento da utilização de diferentes tipos de medicamentos por sereshumanos e animais e com a frequente detecção de níveis de fármacos em rios, águassubterrâneas, residuarias e de abastecimento inúmeros questionamentos surgem se essesníveis podem afetar a saúde humana a flora e a fauna (Schwab et al., 2005). No início doséculo XXI mais de 4.000 moléculas com diferentes propriedades biológicas e físicoquímicas

e, mais de 10.000 produtos especiais foram desenvolvidos para seremhidrossolúveis (Beausse, 2004). Dependendo da sua polaridade, solubilidade em água epersistência, alguns desses compostos farmacêuticos podem não ser totalmenteeliminados ou modificados durante o tratamento de águas residuais e, portanto, podemcontaminar as águas superficiais por meio de efluentes domésticos, industriais ehospitalares, mesmo quando tratados. Infere-se que as principais rotas paracontaminação ainda sejam a excreção e o descarte irregular (Kostich et al., 2014).

Nas últimas décadas, mais de 100 medicamentos diferentes foram detectados noambiente aquático, em concentrações a partir dos ηg/L atéµg/L (Halling-Sorensen et al.,2000). Esses produtos químicos podem representar um risco por serem capazesde desencadear efeitos biológicos específicos em doses na magnitude de

pg/L para a biotaaquática e para os seres humanos (Boxallet al., 2014).

Estudos ecotoxicológicos em laboratóriosdemonstraram efeitos de produtos farmacêuticos no final da cadeia de desenvolvimentode alguns seres vivos, na reprodução, no crescimento, no comportamento e naalimentação para peixes e invertebrados (Stanley et al., 2007).Nesse contexto, uma tecnologia promissora, eficiente e de baixo custo paratratamento de esgoto com remoção de fármacos é a adsorção por carvão ativado (Moletta,2011).

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As matrizes utilizadas para a produção das águas de estudo são duas:água ultrapura obtida do sistema de purificação de água Milli-Q® Millipore® e efluentede polimento final advindo do decantador secundário após passar por tratamento químicona estação de tratamento de esgoto, localizada na região Centro-Oeste do Brasil, nacidade de Brasília. A quantidade de efluente coletado para os experimentos variou entre10 e 20 litros. As águas de estudo foram preparadas com amatriz e o fármaco e todas as soluções obtidas foram filtradas em membranas hidrofílicasde 0.45µm de poro, 47 mm de diâmetro. Os experimentos adsortivos foram realizadoscom dois fármacos, o atenolol – ATL e a melatonina – MLT, ambos Sigma-Aldrich ecom pureza ≥ 98%.

As amostrasforam fortificadas com atenolol (ATL) na concentração de 20mg/L e melatonina (MLT)na concentração de 3mg/L proporcionando diferentes relações e interações entre osfármacos e a matéria orgânica presente na matriz de efluente. As soluções forampreparadas em balões volumétricos calibrados. A matriz complexa utilizada foi o efluentefinal do tratamento de efluentes advindo do decantador secundário após tratamentoquímico.

Dois adsorventes comerciais foram utilizados para a adsorção dos fármacos deestudo o carvão ativado mineral betuminoso importado, Norit© 830W, fornecido pelaCabot coorporation e o nacional HB 900, fornecido pela Brascarbo.

2.2. Metodologia

Para os experimentos de adsorção foram utilizadas diferentes concentrações daságuas de estudo que variaram conforme os experimentos desenvolvidos. O armazenamento seguiu os padrões do guia nacional de coletae preservação de amostras (Cetesb, 2011). A caracterização desse efluente foi obtida ao longo de dois anos. Para acaracterização das amostras foram utilizadas as metodologias do *Standard Methods forExamination of ater and Wastewater* 20ª. edição (APHA, 2000). Os parâmetros foramusados foram Demanda Química de Oxigênio (DQO), valores de pH e Sólidos Suspensos(SS). As amostras foram fortificação com os fármacos, parâmetros foram medidosinicialmente para cada solução com os respectivos fármacos (ATL e MLT) para queposteriormente fossem determinadas as porcentagens de degradação ao longo do tempo:absorbância UV (HACH DR 5000) para o atenolol utilizou-se o comprimento de onda de225nm e para a melatonina no comprimento de onda de 280nm, para as águas de estudofortificadas (efluente + fármacos) leu-se também no comprimento de onda de 254nm paraverificação da matéria orgânica natural (MON).

Osadsorventes comerciais foram lavados com água ultrapura antes de serem utilizados com o intuito daremoção de impurezas dos interstícios e, em seguida foram secos em estufa a 110º C, por12h. Para os experimentos foram preparadas soluções com 1mg/mL de cada adsorventeque permaneceu por 24 horas em dessecadora a vácuo com pressão positiva de500mm/Hg.

As características texturais dos materiais de carvão ativado foram estudadas poranálise de isotermas de adsorção-dessorção de N2 a -196º. C em um analisador defisissorção (Micromeritics ASAP 2010). Antes da análise as amostras de carvão ativadosforam degaseificadas sobre vácuo a 300º C por 1 h. A área especifica (ABET) foi calculadautilizando as equações das isotermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para determinaros microporos, mesoporos e macroporos foi utilizado o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Os estudos morfológicos foram realizados por microscopia eletrônica devarredura (MEV) e por difração de raio X (DRX). Para melhorar a dispersão e acondutividade do material no equipamento.

Para avisualização das amostras metalizadas foi utilizado um microscópio eletrônico devarredura por emissão de campo, MEV-EC, JEOL, modelo JSM 7001-F.

Utilizou-se o ensaio de difraçãode raio X para verificar as estruturas cristalinas e, por conseguinte, a mineralogia presentenas amostras de carvão ativado. O equipamento usado foi o Bruker D8 Focus (Cu K α λ= 1,540619 Å).

As condições espectrofotométricas para identificação dos fármacos foramrealizadas em espectrofotômetro de absorção UV-Vis modelo HACH DR5000, comleitura em cubetas de quartzo com dimensões de 17 mm x 4,5 mm x 3,5 mm.

As condições cromatográficas para identificação dos fármacos foram verificadaspor eluição dos compostos farmacêuticos frente a diferentes fases móveis apolares epolares (acetonitrila, metanol e água) variando seus constituintes e proporções, pH evazão.

O sistema cromatográfico utilizado foi CLAE Shimadzu LC 20AT. Oscompostos farmacêuticos foram separados utilizando colunas RP18 (150 x 4,6mm, 5µm). A injeção da amostra no sistema foi manual com o loop de 100 µL.

3. Resultados e Discussões

O traçado da isotermas de BET forneceu a informação de que amaior parte da estrutura das amostras de CABB e CABN são compostas por microporossecundários (0,8 – 2nm), de acordo com a união internacional de química pura e aplicada(IUPAC), as amostras escolhidas trabalharam nos extremos da classificação da IUPAC.

Em relação área superficial especifica das amostras, verifica-se que as amostras utilizadaspossuem valores próximos dos estudados por Sotelo et al, (2012) para a remoção decompostos farmacêuticos. A caracterização textural emorfológica são os hiatos da eficiência da adsorção dos fármacos de estudo. A melhor adsorção ocorre de fato nas estruturas microporosas secundárias,no entanto, a influência da matéria orgânica, em alguns casos, dificultam a clareza noprocesso adsortivo dos fármacos. No caso da Melatonina, só foi possivel a percepção daatividade adsortiva quando iniciou-se o processo de regenerção do carvão, o qualexemplificou que 85% da MLT foi adsorvido e portanto regenerado em sua forma purae 15% da MLT foi envolvido na materia orgânica e transformado em outros subprodutosnão possiveis de acaracterização. As discussões de Mestre et al., (2014) confirmam oexposto nesse artigo, no que tange a importancia dos microporos na adsorção do fármacoiopamidol, que apresenta uma cadeia aromatica, a distribuição dos poros ficou entre 1,2e 2,0 nm enquanto que os carvões betuminosos utilizados nesse trabalho ficouaproximadamente ente 0,9 e 1,7nm.

No que tange a influência da materia orgânica no processo adsortivo defármacos, Nam et al., (2014) relataram a correspondência entre as questões de compostosfarmaceuticos mais hidrofobicos serem menos influenciados que os hidrofilicos o quemostra as importância das correlações entre os pKa dos compostos, a estrutura textural

emorfologica do carvão e a quantidade de sólidos suspensos totais presnte nas águas deestudo. Ding et al.,(2004) discutiram a questão da competitividade da matéria organica eos compostos e mostraram a possibilidade de utilização de modelo de adsorção para trêscomponentes como intuito de evidenciar a competitividade.

4. Conclusões

Com base nas condições de estudo, verificou-se que a análise física da distribuiçãode porosidade evidenciou que as amostras de carvão ativado betuminosos depredominância microporosa secundária está diretamente ligada ao tamanho da moléculados fármacos de estudo, o que indica uma possibilidade de adsorção pelo modelo dedifusão superficial homogênea. O modelo de ajuste de Freundlich se ajustou melhor paraa Melatonina, enquanto que o de Langmuir foi melhor ajustado para o Atenolol. Faz senecessário para estudos futuros um aprofundamento da competitividade da matériaorgânica em relação aos fármacos estudados e um maior detalhamento do processo deregeneração dos carvões que poderão fornecer respostas as questões de porcentagem realde adsorção dos fármacos Haja vista que a adsorção competitiva entre a MLT e a matériaorgânica mostrou o aumento dos valores de 1/n e a diminuição dos valores de Kf à medidaque a relação Concentração do fármaco versus matéria orgânica natural aumentava.

Agradecimentos

Agradecimentos para a professora Cristina Brandão da Universidade de Brasília.

Referências

Beausse, J. (2004). "Selected drugs in solid matrices: A review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. **23**(10–11), 753–761p.

Boxall, A. B. A., Keller, V. D. J., Straub, J. O., Monteiro, S. C., Fussell, R. e Williams, R. J. (2014). "Exploiting monitoring data in environmental exposure modelling and risk assessment of pharmaceuticals." *Environment International*. Elsevier Ltd **73**, 176–185p.

Cetesb (2011). "Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos." *Companhia Ambiental do Estado de São Paulo*. 326pp.

Halling-Sorensen, B., Holten Lutzhoft, H. C., Andersen, H. R. e Ingerslev, F. (2000). "Environmental risk assessment of antibiotics: Comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin." *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. **46**(SUPPL. 1), 53–58p.

Kostich, M. S., Batt, A. L. e Lazorchak, J. M. (2014). "Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation." *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd **184**, 354–359p.

Moletta, N. R. (2011). "Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea." 0–61p.

Rocha, F. R. P. e Teixeira, L. S. G. (2004). "ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DE SENSIBILIDADE EM ESPECTRO-FOTOMETRIA UV-VIS Fábio." *Quimica Nova*. **27**(5), 807–812p.

Schwab, B. W., Hayes, E. P., Fiori, J.M., Mastrocco, F. J., Roden, N. M.,Cragin, D., Meyerhoff, R. D., D'Aco,V. J. e Anderson, P. D. (2005). "Humanpharmaceuticals in US surface waters:A human health risk assessment."*Regulatory Toxicology andPharmacology*. **42**(3), 296–312p.

Stanley, J. K., Ramirez, A. J.,Chambliss, C. K. e Brooks, B. W.(2007). "Enantiospecific sublethaleffects of the antidepressant luoxetineto a model aquatic vertebrate andinvertebrate." *Chemosphere*. **69**(1), 9–16p.

Ana S. et al. 2014. "Activated Carbons Prepared from Industrial Pre-Treated Cork: Sustainable Adsorbents for Pharmaceutical Compounds Removal." Chemical Engineering Journal 253(106637):408–17.

Sotelo, J. L. et al. 2012. "Adsorption of Pharmaceutical Compounds and an Endocrine Disruptor from Aqueous Solutions by Carbon Materials." J Environ Sci Health B 47(7):640–52. Retrieved http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22560026).

Zhang, Ming et al. 2014. "One-Pot Synthesis, Characterization and Desulfurization of Functional Mesoporous W-MCM-41 from POM-Based Ionic Liquids." Chemical Engineering Journal 243:386–93. Retrieved June 11, 2015 (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S'

USO DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS MOLECULARES DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Jossano Saldanha Marcuzzo[1], Patricia Soares Silva[2], Allan Saddi Arnesen[2], Marcelo Mikki[2], Mauricio Ribeiro Baldan[1]
[1]*INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*
[2]*SABESP – Saneamento Básico do Estado de São Paulo*
jossano@gmail.com

Resumo

Compostos orgânicos em água de abastecimento, tais como 2-metilisoborneol (MIB) e a trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol(GEO),causam gosto, odor e são de difícil remoção. Processos como ultrafiltração, osmose reversa e oxidação avançada costumam ser processos consagrados para este problema. Por outro lado grandes estações de tratamento como a ETA Alto da Boa Vista, em São Paulo, que trata 16m^3 por segundo,usa toneladas de carvão ativado em pó para contornar eventos de MIB e GEO. Este trabalho propõe a utilização de fibra de carbono ativada produzida a partir da poliacrilonitrila têxtil,de baixo custo, para remoção destes contaminantes. Desta maneira, este material mostra-seuma alternativa mais eficiente que o tradicional carvão ativado e mais barato comparados aos processos de tratamento avançado.

Palavras-chave: Fibra de carbono ativada, PAN têxtil, tratamento de água, contaminante orgânico.

ABSTRACT

Organic compounds in feed water, such as 2-methylisoborneol (MIB) and trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol (GEO), cause taste, odor and are difficult to remove. Processes such as ultrafiltration, reverse osmosis and advanced oxidation are usually well established processes for this problem. On the other hand large treatment plants such as Alto da Boa Vista ETA in São Paulo, which treats 16m3 per second, uses tons of activated carbon powder to bypass MIB and GEO events. This work proposes the use of activated carbon fiber produced from the textile polyacrylonitrile, of low cost, for the removal of these contaminants. In this way, this material shows itself to be an alternative more efficient than traditional activated carbon and cheaper compared to the advanced treatment processes

Keywords: Activated carbon fiber, textile PAN, water treatment, organic contaminant

1. Introdução

A proliferação de algas em mananciais contaminados causa o aparecimento de compostos orgânicos dissolvidos responsáveis pelo gosto e odor na água. O 2-metilisoborneol (MIB) e a trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol (Geosmina), apresentados na Figura 1, são dois destes compostos que apresentam dimensões moleculares e, por consequência, são de difícil remoção no tratamento convencional de água. Portanto uma fração perceptível destes compostos chega à população.

Estas substâncias podem ser percebidas em níveis muito baixos. O paladar humano percebe concentraçõesinferiores a 42 ng/L para MIB e 10 ng/L para a geosmina[1,2].Embora não existam padrões reguladores destas substâncias na legislação brasileira(Portaria MS nº 2914/2011),a presença de compostos orgânicos, ainda que não patógenos, estão atreladas com características de gosto e

odor e podem causar rejeição dos consumidores de água.

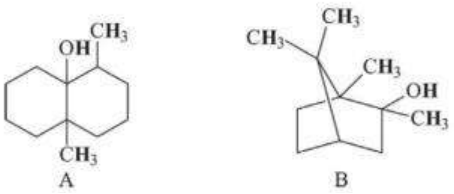


Figura 1. Estrutura química de (A) geosmina e(B) 2-metilisoborneol.

Um dos caminhos, para a remoção destes componentes, são os processos baseados em adsorção, os quais podem reter os compostos orgânicos dissolvidos da água. Em geral, o carvão ativado em pó (CAP) é o material mais utilizado para remover estes compostos de grandes sistemas de produção de água de abastecimento. Contudo, a eficiência deste processo é dependente das características da água, tempo de contato, agitaçãoe temperatura[3].

Processos de oxidação avançada, ultrafiltração e osmose reversão são consagrados na remoção de contaminantes como o MIB, o GEO[4] e assemelhados. Entretanto estes processos são de alto custo e muitas vezes (pela estrutura ou custo) de difícil aplicação em grandes sistemas de tratamento.

Este trabalho propõe-se a investigar a eficiência de Fibra de Carbono Ativado (FAC) produzidos a partir de matéria prima de baixo custo e comparar com ~~a~~ o carvão ativado. As FCA são matérias semelhantes aos carvões ativados, entretanto podem ser convertidos em artefatos testeis, tais como tecidos, feltros e outros. As FCA possuem poros de ordem nano métricos (< 3nm) diretamente ligados à superfície, normalmente contem ausência de meso e macroporos e podem chegar facilmente a 2000m^2/g. Por outro lado, os CAP possuem uma intricada rede de macro, meso e microporos evalores entre típicos de área superfície entre 600 e 1000 m^2/g.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O carvão ativado em pó utilizado neste trabalho é proveniente da pirólise de madeira de reflorestamento. Contendo característica mesoporosa e área variando de 600 a 1200m^2/g, foi fornecido pela SABESP. Este material é normalmente utilizado para o controle de eventos de GEO e MIB na Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista em São Paulo (ETA ABV).

A fibra de carbono ativada é proveniente do processo de conversão térmica de feltros de fibra PAN oxidada proveniente de matéria prima têxtil[5] (FAPESP 12/51087-6), possui característica microporosa atrelada a uma área de superfície entre 1000 e 1300 m^2/g.

2.2. Metodologia

Visando a comparação entre a FCA com a CAP, a metodologia laboratorial adotada foi a considerada padrão de processo na operação ETA Alto da Boa Vista. Com o objetivo de comparar a eficiência da FCA e a CAP inicialmente levantou-se as isotermas de adsorção em meio liquido para determinar um perfil de adsorção para o MIB. A cinética de adsorção foi observada considerando-se tempos de contato limitados pelos tempos inerentes ao tratamento de água na ETA ABV.

Foram avaliadas interferências em relação aos tipos de água (bruta, decantada e filtrada), em função da etapa de processo, na estação de tratamento ETA ABV.

Optou-se pelo uso de padrões de MIB para o preparo da água para os ensaios. O MIB é difícil remoção enquanto o GEO é removido mais facilmente, desta maneira os ensaios foram organizados levando em consideração a remoção do MIB.

A determinação da concentração inicial e final de MIB foi determinada por HPLC seguindo protocolos de analises padrão da SABESP.

O pH nos ensaios foram fixados em 7 por meio de solução tampão de fosfato.

Tanto a FCA quanto o CAP passaram por moagem manual em almofariz de porcelana para, ao final, possuírem morfologia semelhante.

3. Resultados e Discussões

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção líquida de MIB para FCA e CAP. Os ensaios ocorreram em solução sintética, sob agitação, e tempo de contato de 24h. Tanto a FCA quanto o CAP mostram capacidade expressiva de remoção de MIB e devido ao limite de detecção do HPLC utilizado, ser na ordem de ng/L, altas concentrações de MIB necessitavam severas diluições introduzindo dispersão nas medidas. Desta maneira optou-se pelo ajuste dos pontos a medidos a isotermas teóricas fazendo uma projeção do que seria a curva completa.

Os dados da adsorção com CAP foram ajustados para a isotema de Langmuir enquanto para FCA foram ajustadas ao modelo de Freundlich. Observa-se uma expressiva capacidade de adsorção da FCA em comparação ao CAP.

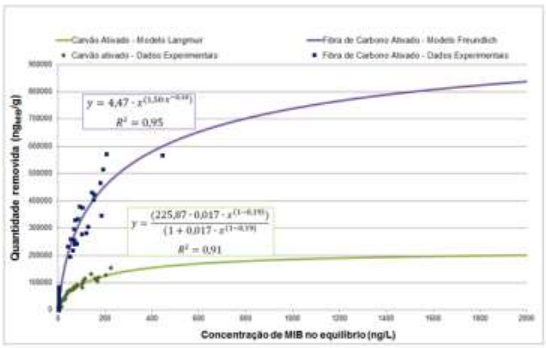


Figura 2. Isoterma liquida de MIB para FCA e CAP.

A Figura 3 apresenta a curva de cinética de adsorção para solução sintética de MIB para um tempo máximo de 360min. Conforme a curva, a FCA apresenta remoção superior a 90% antes dos primeiro 15 minutos, enquanto o CAP aponta uma remoção inferior a 70%. Em 180 min a FCA apresenta a remoção de 100% do contaminante, por outro lado o CAP termina os 360min sem atingir 100%. O ensaio de cinética mostra que a FCA é capaz de remover uma quantidade maior de contaminante em função do tempo, isso é um fator importante visto que o tempo é uma variável limitante.

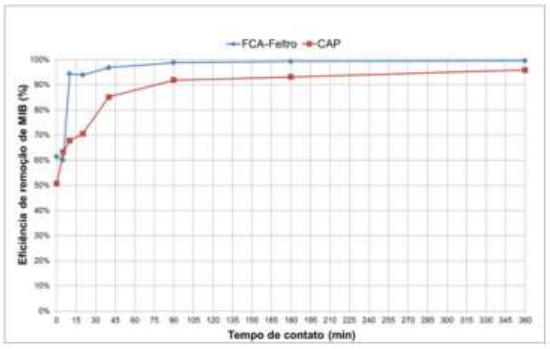


Figura 3. Cinética de adsorção de MIB para FCA e CAP, concentração inicial 24.085 ng/L.

A fim de estudar o comportamento da FCA e CAP em situação operacional da ETA ABV foram selecionadas água de três diferentes etapas do processo: Bruta (conforme coletada); decantada; filtrada (etapa anterior à linha). O tempo de ensaio foi fixado em 30 minutos baseado nos processos padrões de tratamento. A concentração inicial de MIB foi fixada em 15.000ng/L que representa uma presença significativa deste composto orgânico.

Na Figura 4 é apresentada a variação da concentração de MIB em função do tempo para ensaios com CAP em água bruta, decantada e filtrada. Enquanto na Figura 5 é apresentado o mesmo cenário para o ensaio feito com FCA. Observa-se que para as três situações a FCA foi capaz de remover mais de 2/3 do contaminante após 30 minutos, enquanto a melhor resposta da CAP significou a metade da concentração inicial. Em ambos os casos, os ensaios em água bruta teve uma maior quantidade de remoção de MIB enquanto em água filtrada apresentou pior desempenho. A pesar da água bruta conter uma gama maior de compostos orgânicos e inorgânicos, que sugere competição pelos sítios ativos, os pirões desempenhos

foram constatados tanto a água decantada quanto a filtrada que possuem cloro. Nos ensaios fica evidenciado que o cloro compete como MIB no processo de adsorção.

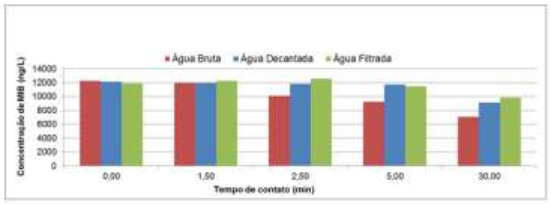


Figura 4. Variação da concentração de MIB em CAP.

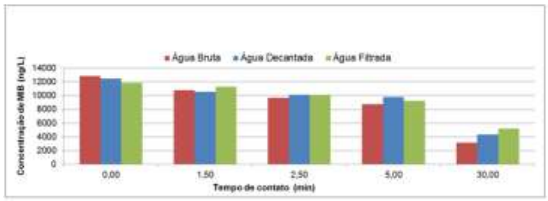


Figura 5. Variação da concentração de MIB em FCA.

4. Conclusões

A FCA produzida a partir de fibra têxtil mostrou eficiência significativamente maior na remoção do contaminante MIB quando comparada ao CAP atualmenteutilizado pela SABESP. A possibilidade do uso da FCA em forma de feltro ou outro artefato têxtil mostra-se atrativo, visto que o CAP é vertido na capitação e acaba por decantar e ser retirado como lodo.

Agradecimentos

Agradecimento a SABESP e a equipe da ETA ABV por ter tornado esse trabalho possível. A FAPESP pelo financiamento do desenvolvimento da fibra de carbono ativada. Ao INPE pela infraestrutura.

Referências

[1] SUNG, Y., LI, T., HUANG, S. Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry. **Talanta**, v. 65, p. 518-524, 2005.

[2] WATSON, S.B., BROWNLEE, B., SATCHWILL, T., HARGESHEIMER, E.E. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. **Water Research**, v. 34, n.10, p.2818-2828, 2000.

[3] SILVA, P.S. et al. Avaliação do potencial da fibra de carbono ativado para remoção de compostos causadores de gosto e odor em água de abastecimento. In Anais 26º Encontro Técnico da AESABESP. 2016.

[4] FREITAS, A.M., SIRTORI, C., PERALTA-ZAMORA, P.G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Química Nova**, v.31, n.1, p.75-78, 2008.

[5] MARCUZZO, J.S Fibra de carbono ativada – Produção ultrarrápida a partir da PAN Têxtil. Tese de Doutorado. São José dos Campos, 2012. Tese de doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2012.

CARACTERIZAÇÂO RAMAN DE CARBONO AMORFO PRODUZIDO PELA "ROTA NHK"

F.S.A.Santos[1]*; M.Sparvoli[2]

[1] *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Escola Politécnica da UFBA, Bahia, Brasil;*

[2] *Universidade Federal do ABC, Centro de Matemática, Computação e Cognição, Santo André, Brasil.*

francisleisantos@yahoo.com.br

Resumo

O carbono é útil ao homem da atualidade pela versatilidade e aplicações diversas. O carbono amorfo é produzido através pirólise. Esta rota de produção é a maior causa de emissão de CO_2 na atmosfera. Este trabalho teve o objetivo de caracterizar uma amostra de carbono produzido por um processo mais limpo de produção de carbono amorfo. A "ROTA NHK" em patente (BR 10 2016012475 1) é caracterizada por um processo redox que opera na CNTP, com baixa emissão de poluentes, alto rendimento, alta pureza, controle das etapas de reação, seguro ao meio ambiente e com reprodutibilidade nas escalas de laboratório e industrial. A Amostra NHK na forma de pó foi analisada por espectroscopia Raman empregando-se um espectrômetro Raman Witec (Alpha 500), acoplado a um detector CCD Witec (modelo DV401A-BV-352) e indica a presença de carbono amorfo na amostra do produto obtido pela rota apresentada.

Palavras-chave: Carbono amorfo, Raman, Produção mais limpa, NHK

Abstract

Carbon is useful to man of today for the versatility and diverse applications. Amorphous carbon is produced through pyrolysis. This production route is the major cause of CO_2 emission in the atmosphere. This work aimed to characterize a sample of carbon produced by a cleaner amorphous carbon production process. The "NHK ROUTE" in patent (BR 10 2016012475 1) is characterized by a redox process that operates at CNTP, with low emission of pollutants, high yield, high purity, reaction stages control, safe to the environment and with reproducibility in the Laboratory and industrial scales. The NHK Sample in powder form was analyzed by Raman spectroscopy using a Witec Raman spectrometer (Alpha 500) coupled to a Witec CCD detector (model DV401A-BV-352) and indicates the presence of amorphous carbon in the sample of the product obtained Route.

Keywords: Amorphous carbon, Raman, Cleaner production, NHK

1. Introdução

A versatilidade do carbono faz desse elemento químico muito útil ao homem da atualidade e suas aplicações crescem a cada dia.

Atualmente, as formas alotrópicas de carbono mais conhecidas são: diamante, grafite, nanoestruturas de carbono (grafeno, nano tubos, fulerenos) e carbono amorfo (aC). Todos com forma e volume definidos que são característicos do estado sólido.

Carbono amorfo corresponde a uma mistura de sítios de carbono com hibridizações sp^3, sp^2 e sp^1, cujo nome é empregado para designar carbono que não possui estrutura cristalina[2]. Na mineralogia é também conhecido como carvão ou fuligem. Pirólise é a rota convencional de produção do aC e opera em alto forno com temperatura acima de 1.000 ^oC. A cadeia produtiva do carbono amorfo é o maior emissor de CO_2 na atmosfera.

O carbono amorfo em meio aquoso produzido pela “ROTA NHK” tem volume definido e forma indefinida, que são característicos do estado líquido da mistura produzida de carbono-água que foi denominado de NHK. O produto final obtido tem propriedade fluída semelhante ao grafeno como mostra a Figura 1.

Fig. 1. Carbono amorfo disperso em meio aquoso produzido pela "ROTA NHK". (Elaborado pelo Autor.)

A propriedade de fluído da mistura carbono-água facilita seu manuseio operacional e potencializa sua eficiência quando comparado com as proriedades catalíticas do carvão sólido convencional. O NHK pode viabilizar várias aplicações industriais que foram desenvolvidas em escala de laboratório com o uso do grafeno. Como por exemplos: dessalinização de água, baterias recarregáveis e polímeros condutores. O inovador material tem sido estudado na, captura de carbono, proteção UV, tratamento de efluente, neutralização de odores, tratamento do chorume, biodigestores e outras aplicações ambientais, prioritariamente.

As bandas observadas em um espectro Raman correspondem a modos vibracionais específicos da molécula com uma frequência de vibração bem estabelecida, permitindo, dessa forma, a identificação dos alótropos de carbono.

Na Figura 2 são apresentados espectros Raman típicos de diferentes compostos sp^2 de carbono, onde se observa a variação do padrão espectral com a morfologia do composto.

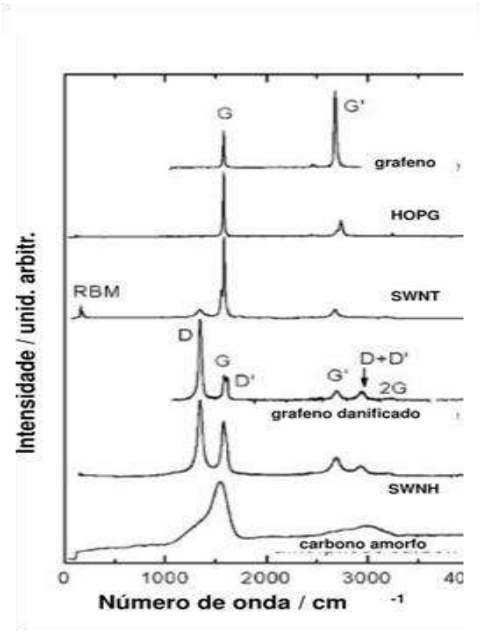


Fig. 2. A Figura 2 apresenta Espectros Raman de diferentes tipos de compostos de carbono. Espectros Raman de diferentes tipos de compostos de carbono a citar: HOPG – grafite pirolítica altamente ordenada; SWNT – nanotubo de carbono de parede única; SWNH – nanocones de parede única; G – modo de vibração referente ao estiramento da ligação C-C em compostos grafíticos; G´- banda harmônica da banda G; D – banda desordem associada à presença de defeitos na rede grafítica; RBM – modo de respiração radial dos SWNT. (Adaptado de [1])

Na Figura 2 observa-se que a banda em aproximadamente 1580 cm^{-1} está presente em todos os compostos. Esta banda é chamada de “banda G” e é atribuída ao estiramento da ligação C-C de carbonos com hibridização sp^2 [1][3][4]. Desta figura tem-se ainda que a largura à meia altura da banda G de carbono amorfo é muito maior que aquela observada para os compostos grafíticos (grafeno, HOPG, SWNT e SWNH). Outra banda típica de compostos grafíticos é a banda D observada em cerca de 1360 cm^{-1}. Esta banda está associada ao

modo de estiramento em fase dos átomos de carbono sp^2 presentes nos anéis hexagonais da estrutura grafítica[2]. Quanto mais danificada a estrutura grafítica do material, menor a intensidade da banda D. No espectro do carbono amorfo mostrado na Figura 2, esta banda aparece apenas como um ombro da banda G.

Este trabalho teve o objetivo de apresentar um processo mais limpo de produção de estruturas de carbono que contém carbono amorfo.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Amostra de carbono em dispersão aquosa obtido pela rota proposta foi caracterizada por espectroscopia.

2.2. Metodologia

A Figura 3 representa a "ROTA NHK" de produção de nanoestruturas de carbono que contém carbono amorfo produzido à temperatura ambiente. Nesta conversão química, em patente (BR 10 2016012475 1), a massa de carbono (1) é totalmente convertida a carbono amorfo. Nas superfícies inertes dos eletrodos (3) ocorrem as reações anodicas e catódicas. Esses eletrodos energizados através dos fios de cobre (5) são imersos no reator (2). Uma fonte de energia (4) gera a diferença de potencial (ddp) necessária para a conversão e formação das nanoestruturas em dispersão aquosa na CNTP. As vantagens da tecnologia mais limpa de produção desse alótropo do carbono são: alto rendimento, baixas pressões e temperaturas de operação, processo simples, controle total das etapas de reação, alta pureza, seguro ao meio ambiente, seguro ao trabalhador e de alta reprodutibilidade.

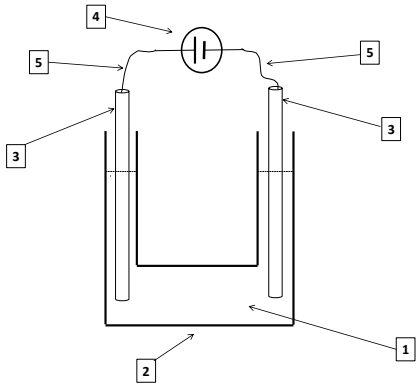


Fig. 3. "Rota NHK" de produção de nanoestruturas de carbono a temperatura ambiente. (Fonte: Elaborado pelo autor).

Equipamento

A amostra na forma de pó foi analisada por espectroscopia Raman empregando-se um espectrômetro Raman Witec (Alpha 500), acoplado a um detector CCD Witec (modelo DV401A-BV-352). A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio óptico Witec (Carl Zeiss, Serien-Nr 334000409).

Foi utilizada linha de excitação na região do visível em 532,0 nm de um laser de argônio (Witec). Os espectros são resultado da média de dez espectros obtidos com tempo de integração de 1 s, utilizando-se rede de difração de 600 linhas/mm; lente de aumento de 100x (número de abertura 0,55, CF Plan).

3. Resultados e Discussões

A Figura 4 mostra a imagem da Amostra NHK vista por Microscopia Eletrônica de Varredura.

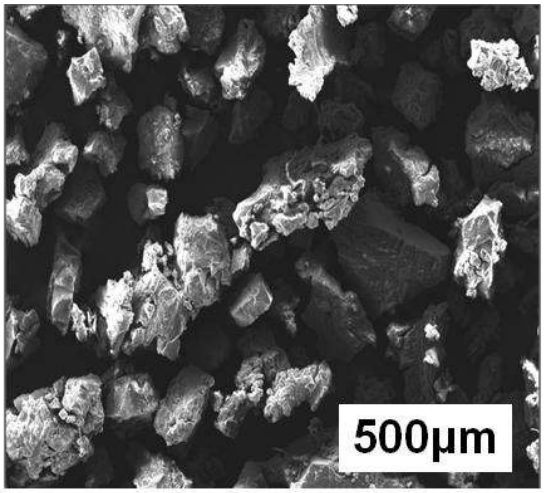


Fig. 4. MEV da Amostra NHK.

Na Figura 5 são apresentados os espectros Raman para as radiações excitantes em 532 nm do pó obtido por evaporação do solvente da Amostra NHK. Estes espectros representam os padrões observados em diferentes pontos da amostra.

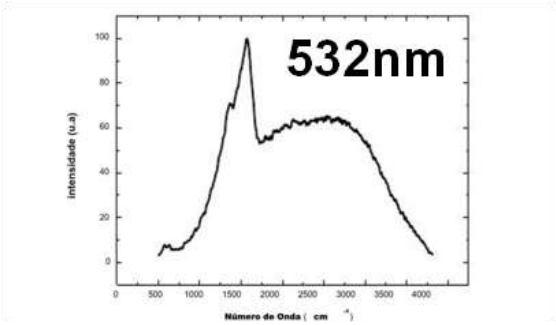


Fig. 5. Espectro Raman nas radiações excitantes 532 nm. do pó obtido por evaporação do solvente da Amostra NHK.

Para ambas as radiações excitantes empregadas observa-se uma variação no padrão espectral com o ponto de análise indicando que a amostra não é homogênea.

No espectro da Figura 5 estão presentes duas bandas largas em, aproximadamente , 1360cm^{-1} e 1580 cm^{-1}. Estas bandas podem ser atribuídas às bandas D e G, respectivamente, de compostos grafíticos de carbono. A baixa intensidade da banda D (1360 cm^{-1}) em relação à banda G (1580 cm^{-1}) indica degradação da estrutura grafítica e a grande largura das bandas sugere a presença de carbono amorfo.

Este padrão espectral é semelhante àquele mostrado na Figura 2 para carbono amorfo na mesma radiação excitante, indicando, portanto, a presença de carbono amorfo na Amostra NHK.

4. Conclusões

A amostra produzida pela "ROTA NHK" foi analisada por espectroscopia Raman, empregando-se as radiações excitantes em 532 nm e indica a presença de carbono amorfo.

5. Agradecimentos

Pesquisa realizada com recursos próprios.

6. Referências

[1] DRESSELHAUS, M.S.; JORIO, A.; HOFMAN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Perspectives on carbono nanotubes and graphene Raman spectroscopy. Nano letters. 2010, v.10, p.751-758.

[2] FERRARI, A.C.; ROBERTSON J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbono, and nanodiamond. Philosophical transactions of the royal society A. 2004, v.362, p.2477-2512.

[3] JORIO,A.; PIMENTA, M.A.; SOUZA FILHO, A.G.; SATIO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. Characterizing carbono nanotube samples with resonance Raman scattering. New Journal of Physics. 2003, v. 5, p. 139.1-139.17.

[4] FERRARI, A.C.; RODIL, S.E.; ROBERTSON, J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbono nitrides. Physical Reviews B. 2003, v. 67, p. 155306-1155306-20

ÓXIDOS DE GRAFENO A PARTIR DA EXPANSÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE

W.G. Corrêa[1]*; A.G. Oliveira[1], P.B. Martelli[1], H.F. Gorgulho[1], J.P. Nascimento[2], C.A. Furtado[2], A.P. Santos[2]
[1] *Universidade Federal de São João del-Rei;*
[2] *Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear*
**will-1997cr@bol.com.br*

Resumo

Dentre os métodos de obtenção do óxido de grafeno (GO), a produção eletroquímica direta, a partir do grafite, seguida da esfoliação em fase líquida do grafite expandido eletroquimicamente, representa um dos processos mais limpos, de menor custo e rápidos. Neste contexto, este trabalho explorou a obtenção de GO por meio da expansão eletroquímica de um grafite de origem nacional, fornecido pela ***Nacional do Grafite*** **LTDA**. Os produtos foram caracterizados por difração de raios-x e espectroscopia Raman. Os resultados obtidos mostraram uma maior expansão das camadas interplanares do grafite (3,369 Å) somente pela eletroquímica, por meio da voltametria cíclica, com a obtenção de GO.

Palavras-chave: Expansão, Grafeno, Eletroquímica, Voltametria Cíclica.

Abstract

Among the methods to obtain graphene oxide (GO), the direct electrochemical production, coming from graphite, followed by the exfoliation of graphite in liquid phase represents one of the cleanest, cheapest and fastest procedures. In this context, this paper explored the obtention of GO using the electrochemical expansion of a national originated graphite, provided by ***Nacional do Grafite LDTA***. The products were characterized by x-ray diffraction and Raman spectroscopy. The results obtained showed a bigger expansion of the graphite's interplanar layers (3,369 Å) only by electrochemistry, using the cyclic voltammetry, obtaining GO.

Key words: Expansion, Graphene, Electrochemistry, Cyclic Voltammetry.

1. Introdução

A síntese do G, na busca de um material de alta qualidade, a baixo custo, de uma forma reprodutível, com compatibilidade ambiental e que possa ser produzido em escala industrial é um dos maiores desafios enfrentados atualmente pela comunidade científica. Dentre os métodos de obtenção de G ou do GO vem tomando destaque a produção eletroquímica direta a partir do grafite ou a esfoliação em fase líquida do grafite expandido eletroquimicamente. A expansão do grafite utilizando métodos eletroquímicos envolve a oxidação ou redução do eletrodo de trabalho (grafite) e gera a intercalação de cátions ou ânions do eletrólito. [1,2]

Assim, este trabalho utilizou uma célula de sólidos e a técnica de voltametria cíclica para a expansão do grafite, que consiste em aplicar, no eletrodo de trabalho, um potencial linear na forma de onda triangular, que é o sinal de excitação. Este potencial é aplicado a uma velocidade constante, e o varrimento é feito a partir de um potencial inicial (V_0) em duas direções, que pode ser no sentido do potencial negativo (catódico) ou positivo (anódico). O potencial é aplicado primeiro em uma direção até um certo valor potencial máximo (V_{max}), onde o sentido de aplicação é invertido (inverte a varredura) até um potencial mínimo (V_{min}) e retorna para o potencial de repouso (V_0). Enquanto o potencial é varrido, mede-se a corrente proveniente do eletrodo, que é considerada como um sinal resposta ao sinal de excitação. Monitorando continuamente a variação da corrente que atravessa a célula em função do potencial aplicado, podemos

obter a manifestação (representação) da corrente em função do potencial, que é denominada de voltamograma. [3]

Além do potencial usado no processo, o eletrólito e o grafite de partida são as variáveis mais importantes para obtenção de um produto final de qualidade. Neste trabalho além da expansão eletroquímica, a esfoliação em fase líquida do grafite expandido foi explorada.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O grafite utilizado foi o micrografite da Nacional do Grafite, o qual possui dimensões da ordem de 3 a 60 µm. Como eletrólito, utilizou-se uma solução de ácido acético glacial da Merck em 60% v/v e dimetilformamida (DMF) da Merck no processo de esfoliação em fase líquida.

2.2. Metodologia

A metodologia envolveu um arranjo típico de intercalação/expansão eletroquímica para os eletrodos, ou seja, uma célula para sólidos, uma solução de eletrólito (ácido acético) e um potenciostato para a aplicação do potencial. O grafite, no eletrodo de trabalho, foi expandido usando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, a qual consistiu das variadas aplicações de potenciais (20, 50, 100 e 200mV/s) durante 5 horas, utilizando um eletrólito de ácido acético e demais eletrodos. Além disso, na parte da esfoliação em fase líquida, algumas amostras de materiais de carbono foram dispersas em dimetilformamida usando um dispersor, numa rotação de 5000 rpm por 5 min, e depois colocadas no banho de ultrassom com agitação mecânica por 5 horas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x e espectroscopia Raman.

3. Resultados e Discussões

Neste trabalho utilizamos diferentes potenciais na voltametria cíclica para investigar o efeito na expansão eletroquímica do grafite. Nas análises de DRX dos grafites expandidos foi observado que o pico característico (002) apresentou diminuição da intensidade em relação ao grafite sintético (branco), e a velocidade de 20 mV/s foi o que apresentou maior distância interplanar (3,369 Å) comparado ao branco (3,357 Å).

Tab. 1. Resultados da distância interplanar dos grafites expandidos.

Amostras	2 θ	Distância Interplanar (Å)
Branco	26,52	3,357
20 mV/s	26,	3,369
50 mV/s	26,48	3,368
100 mV/s	26,52	3,358
200 mV/s	26,49	3,361

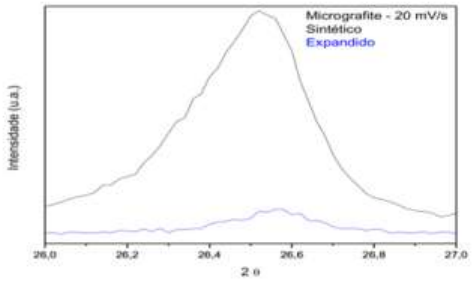


Fig. 1. DRX do grafite expandido a 20 mV/s.

A partir dos grafites eletroquimicamente expandidos, foram obtidas as análises de Raman para as dispersões de grafenos, pelo método da esfoliação em fase líquida e pela análise direta do grafite expandido.

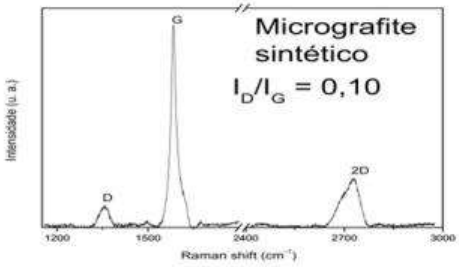


Fig. 1. Raman grafite sem expansão - branco.

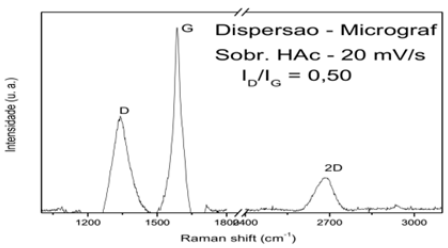


Fig. 3. Raman do grafite expandido a 20 mV/s.

Verifica-se no espectro obtido para o grafite em eletrólito de 20 mV/s picos característicos do GO, tendo a banda D um aumento significativo, com I_D/I_G = 0,50, o que indica uma maior concentração de GO neste eletrólito. Isso é um indicativo que o processo de esfoliação aumentou a quantidade de defeitos em sua estrutura, domínios sp^3, rompendo as ligações de Van der Waals da estrutura grafitica. Sendo que neste caso, não foi necessário a esfoliação em fase líquida.

Tab. 2. Resultados do I_D/I_G dos grafites expandidos.

Amostras	I_D/I_G
Branco	0,10
20 mV/s	0,50
50 mV/s	0,12
100 mV/s	0,28

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os objetivos foram alcançados. Conclui-se que quanto menor a velocidade de varredura na voltametria cíclica maior a expansão eletroquímica do grafite, com os melhores resultados de distância interplanar a 20mV/s. O processo de obtenção de GO a partir do grafite expandido eletroquimicamente, mostra-se promissor (3,369 Å), principalmente pelo tempo reduzido (5 horas) e o baixo custo da operação, onde foi conseguido GO através da esfoliação direta do grafite, sem a necessidade de usar a esfoliação líquida.

5. Agradecimentos

CNPq-UFSJ, Instituto de Nanotecnologia do Carbono (INCT), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Fundação de Apoio a Pesquisa de MG (FAPEMIG) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

6. Referências

[1]Xia Z Y, Pezzini S, Treossi E, Giambastiani G, Corticelli F, Morandi V, Zanelli Lee G J, Lee H M, Rhee C K. Bismuth nano-power electrode for trace analyis of heavy metals using anodic stripping voltametry. Electrochemistry Communications 2007; 9: 2514-2518.

[2]Zhang Y, Chen L, Yang W, Ou J, Zheng B, Yuan H, Guo Y, Xiao D. Hierarchical graphite oxide fabricated from graphite via electrochemical cleavage as an anode material for lithium ion batteries. Royal Society of Chemistry Advances 2013, 3: 12758-12764.

[3] 14- Grayfer E D, Nazarov A S, Makotchenko V G, Kim S J, Fedorov V E. Chemically modified graphene sheets by functiionalization of highly exfoliated graphite. Journal of Materials Chemistry 2011, 21: 3410-3414.

PROPRIEDADES COLOIDAIS E FOTOFÍSICAS DE NANO ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADO POR AGITAÇÃO ULTRASÔNICA

C. C. C. Moreira[1*], A. R. Baggio[1] e L. G. Paterno[1]
Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília
**cm_coradi@hotmail.com*

Resumo

Nano óxido de grafeno (n-GO) é um derivado do grafeno exibindo grupos oxigenados acoplados a sua matriz. Neste trabalho foi produzido o n-GO pelo método de Hummers modificado com tempos diferentes de sonicação: 30min, 1h e 2h. Espectros de absorção UV-vis das suspensões mostraram as absorções típicas em 230 e 300nm que são referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. O potencial zeta das amostras sintetizadas foram de -30mV e não teve uma correlação com o tempo do banho de ultrassom. Os diâmetros hidrodinâmicos (DH) diminuem com o tempo do banho de ultrassom. A redução do tamanho lateral e o confinamento quântico mais pronunciado, que resultam em emissão permanente de fluorescência observado na região de 550 nm. O presente método é potencialmente promissor para a produção de n-GO para aplicações biomédicas, como imageamento celular e terapia fototérmica.

Palavras chave: nano óxido de grafeno; fluorescência; propriedades coloidais

Abstract

Nano graphene oxide (n-GO) is a derivative of graphene exhibiting oxygen groups coupled to its matrix. In this work, n-GO was produced by Hummers method modified with different times of sonication: 30min, 1h and 2h. UV-vis absorption spectra of the suspensions showed typical absorptions at 230 and 300nm which refer to the transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$, respectively. The zeta potential of the synthesized samples was -30mV and had no correlation with the time of the ultrasound bath. The hydrodynamic (DH) diameters decrease with the time of the ultrasonic bath. The reduction of the lateral size and the more pronounced quantum confinement, which results in permanent emission of fluorescence observed in the region of 550 nm. The present method is potentially promising for n-GO production for biomedical applications, such as cell imaging and photothermal therapy.

Keywords: nano graphene oxide; fluorescence; colloidal properties

1-Introdução

Entre as formas alotrópicas do carbono destaca-se o grafeno que possui propriedades mecânicas, elétricas e térmicas peculiares e rendeu em 2010 o Prêmio Nobel de Física, aos físicos Andre K. Geim e Konstantin S. Novoselov [1]. A síntese do óxido de grafeno (GO) é uma das maneiras de se obter grafeno processável, escalável e de baixo custo. Com uma matriz de grupos oxigenados é possível ter a ancoragem de grupos moleculares nessa estrutura além de melhorar a solubilidade em meio aquoso. O método de Hummers e Offeman[2] com modificações foi a metodologia empregada neste trabalho para a síntese do nano óxido de grafeno. Este método consiste na esfoliação oxidativa do grafite seguido de umtratamento com ultrassom. O óxido de grafeno está representado na Figura 1 mostrando

seus principais grupos oxigenados: ácido carboxílico, álcool e epóxido.

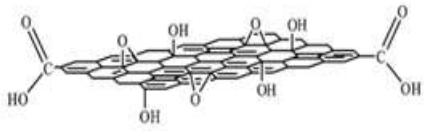


Fig.1: óxido de grafeno (GO) . Imagem adaptada da referência[3]

O emprego da agitação ultrasônica, com uma amplitude específica, é responsável por quebrar essas folhas para que assim haja uma redução lateral do óxido de grafeno bem como uma melhor dispersão em meio aquoso. O emprego deste tipo de nanomaterial,a base de carbono, está bastante presente em estudos para aplicações biomédicas como a terapiafototérmica.[4]

2-Materiais e Métodos

2.1- Materiais

Grafite em flocos (100 MESH) foi obtido da Sigma-Aldrich e usado sem purificação adicional. Ácido sulfúrico (H_2SO_4/98%), permanganato de potássio ($KMnO_4$), nitrato de sódio ($NaNO_3$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2/30%), ácido clorídrico (HCl/37%), ambos os reagentes foram adquiridos pela VETEC e foram usados quando recebidos.

2.2- Metodologia

O óxido de grafeno foi sintetizado melo método Hummers e Offeman[2], com modificações, utilizando como material de partida 1 g de flocos de grafite macerado. O protocolo consistiu na esfoliação oxidativa do grafite em meio ácido. O sólido foi separado por centrifugação e em seguida submetido a ciclos de lavagem, com água ultrapura, até a neutralização do pH.Imediatamente depois a suspensão (óxido de grafite) foi submetida à sonicação, com o auxílio de um disruptor ultrassônico (Branson Soni-tech Digital Sonifier 450W), para a obtenção do óxido de grafeno.

3- Resultados e Discussão

O nano óxido de grafeno (n-GO) foi produzido a partir da esfoliação de óxido de grafite em água ultra-pura com um ultrassom de ponteira ultrasônica. Retirou-se uma alíquota da suspensão em tempos diferentes de sonicação: 30min (A01), 1h (A02) e 2h (A03). Essas suspensões coloidais foram caracterizadas previamente via espectroscopia UV-vis. E apresentaram duas bandas características do GO em 300 e 230nm. Estas bandas representam as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente.[5] O espectro de absorção está representado na Figura 2.

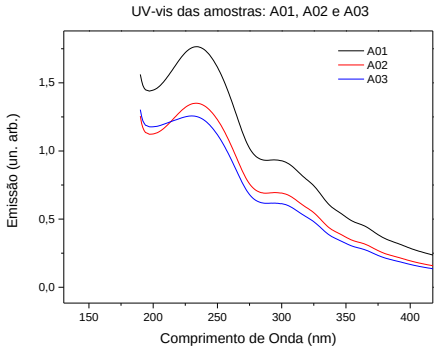


Fig. 2: espectro UV-vis das amostras: A01, A02 e A03.

As propriedades coloidais, das suspensões, foram investigadas a partir da medida do diâmetro hidrodinâmico (DH) e do potencial zeta (PZ). Esses dados estão representados na tabela 1.

Tab. 1: valores de diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta

AMOSTRA	PZ (mV)	DH (d.nm)
A01	-33,8	384,8
A02	-36,8	315,4
A03	-29,3	235,6

Foi observado que o potencial zeta de todas as amostras são bem parecidas e que não depende do tempo de agitação ultrasônica. Todavia, quanto maior o tempo do banho de ultrassom menor é o tamanho da folha. Ou seja, o tempo de agitação contribui bastante para a redução lateral das folhas de GO.

A espectroscopia de fluorescência também foi empregada na caracterização das amostras. O comportamento das amostras foi bastante similar e exibemfluorescência larga e centrada em 550nm quando excitada em 340nm.

Isso é uma consequência da redução do tamanho lateral e confinamento quântico mais pronunciado, que resultam em emissão permanente de fluorescência.

O estudo da fluorescência desses materiais nanoestruturados a base de carbono pode fornecer evidências sobre o tamanho da folha. Assim, espera-se que as transições eletrônicas ocorram entre os orbitais HOMO e LUMO, do sistema π-conjugado, correspondendo a uma absorção na região ultravioleta (<400nm) que é seguida pela emissão de fluorescência na faixa do visível. O GO em solução é bastante empregado em imagens biomédicas por ser um material a base de grafeno mais comum. Na literatura pode-se observar que um dos mecanismos propostos, para tal fluorescência do GO, revelando o intervalo de energia dependente do domínio do tamanho.[6]

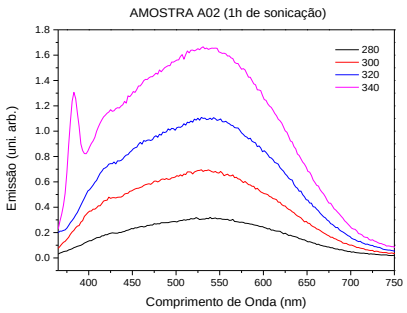


Fig. 3: espectro de emissão da amostra A02.

4- Conclusões

Foi comprovada, a partir da análise dos resultados, que a preparação do óxido de grafeno (GO) por meio do método Hummers e Offeman[2] foi realizada com boa reprodutibilidade. E que o tempo de agitação ultrasônica é um fator preponderante para a redução lateral das folhas de GO para síntese de n-GO. O potencial zeta forneceu informações sobre a estabilidade coloidal das suspensões e o diâmetro hidrodinâmico da extensão da folha. As amostras possuem uma emissão em 550nm quando excitadas em um comprimento de onda em 340nm.

Agradecimentos

- UnB
- CNPq

Referências

[1] Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, GRAPHENE, compiled.

[2] W. S. R. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80, 1339 (1958).

[3] X. Wang, N. Zhou, J. Yuan, W. Wang, Y. Tang, C. Lu, J. Zhang and J. Shen. Antibacterial and anticoagulation properties of carboxylated graphene oxide-lanthanum complexes. Journal of Materials Chemistry. J. Mater. Chem., 2012, 22, 1673.

[4] Kai Yang, Shuai Zhang, Guoxin Zhang, Xiaoming Sun, Shuit-Tong Lee, and Zhuang Liu. DOI: 10.1021/nl100996u | Nano Lett. 2010, 10, 3318–3323.

[5] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace, Nature Nanotechnol., 2008, 3, 101.

[6] Chem. Rev. 2015, 115, 10816−10906.

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF FUNCTIONALIZED CNTREINFORCED HDPE NANOCOMPOSITES

B.R.C. Menezes[1]*; F.V. Ferreira[2]; W. Franceschi[1], B.C. Silva[1], K.F. Rodrigues[1], T.M.B. Campos[1], L.S. Cividanes[1], G.P.Thim[1]
[1]*Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)*
[2] *Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)*
**beatriz1menezes@gmail.com*

Abstract

Reinforcing polymers with functionalized carbon nanotubes (CNT) is an efficient method to enhance its mechanical and electric properties. In this study, nanocomposites of high-density (HDPE) and functionalized CNT were produced using melting process. CNTs were surface modified with H_2SO_4/HNO_3 and octadecylamine (ODA). The crystallization kinetics of the nanocomposites were investigated under non-isothermal conditions using differential scanning calorimetry (DSC). Kinetic parameters, crystallization model, and Avrami coefficient (n) were obtained by isoconversional calculation method.

Key-words: Carbon Nanotubes, High-Density Polyethylene, Nanocomposite, Crystallization Kinetics, Isoconversional Method.

1. Introduction

High-density polyethylene is the most widely used commercial polymer due to its good processability, low cost and superior physical and chemical properties. However, some inadequate mechanical properties, such as brittleness and improper stiffness limit its application in several high-technology areas[1].

Reinforcing HDPE with functionalized carbon nanotubes is an efficient solution to enhance its properties. The addition of CNT in a polymer will strongly affect its crystallization behavior. Investigating the crystallization kinetics can help us to understand and control the structure of the polymer-based nanocomposite and, consequently, improve its mechanical properties [2].

Most of the researches test different theoretical models, such as Avrami, Ozawa, and Mo, to describe the crystallization process of a polymer. However, since they are an adaptation of the real situation to the theoretical model, some errors may be embedded in the calculations. So, it is difficult to define which is the most appropriate model [3].

Then, the use of isoconversional method is suggested. In this method, it is not necessary to assume a crystallization mechanism for performing the calculations and obtain the kinetic parameters. The most suitable mechanism is identified through a series of kinetic calculations [4].

There are not many papers that use the isoconversional method for kinetic study of crystallization of polymers and polymeric nanocomposite, especially for HDPE. The proper study of the crystallization kinetic will contribute to the clarification about the influence of nanofillers on the mechanical properties of the nanocomposite.

2. Experimental

The pristine multi-walled carbon nanotube (CNT-P) was prepared by chemical vapor deposition method. A portion (1.0 g) of CNT-P was treated with 120 mL of a mixture 3:1 of H_2SO_4/HNO_3 for acid functionalization (CNT-COOH). An amount (0.5 g) of CNT-COOH was dispersed in 50 mL of octadecylamine, producing the sample CNT-ODA.

The preparation of nanocomposites was initiated by dispersion of CNTs (0.8 % wt) in cyclohexane, and then, the pellets of

HDPE were added to it. The mixture was melted and followed by mechanical stirring. The molten polymer was poured into aluminium molds and casting under compression.

The crystallization course of pure HDPEand nanocomposites has been measured by DSC (Pyris 1 of PerkinElmer). Samples were put inside aluminium pans and protected by an inert atmosphere of N_2. Melt crystallization was studied by cooling down at several controlled rates (5, 7, 10, and 15 ºC/min).The samples were analyzed by polarized optical light microscopy (Leica DMLS) at an isothermal of 127 ºC.

3. Results and Discussion

The typical representative cooling DSC curves for pure HDPE and HDPE/CNT nanocomposites are displayed in Fig. 1.

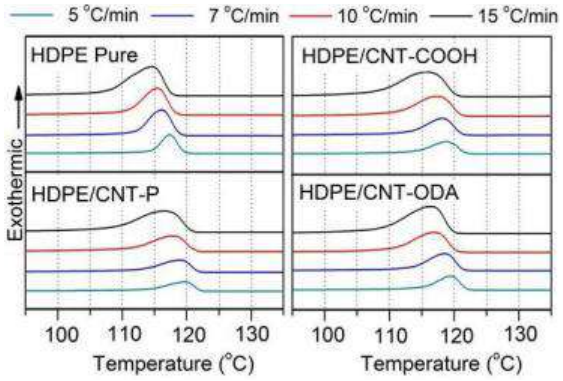


Fig. 1. Crystallization exotherms of HDPE and nanocomposites at cooling rate of 5, 7, 10, and 15 ºC/min.

All DSC curves showed a single peak around the temperature of 115 to 120 ºC, corresponding to the crystallization of polyethylene. It is possible to notice that with increasing the cooling rate, the peaks become wider and shifts to lower temperature. For higher cooling rates, the polymer chains cannot accommodate appropriately. Then, more time is needed for the organization of the chains and the crystallization occurs at lower temperatures.

From the DSC curves of Fig. 1, it is possible to determine the fraction of conversion (α) as a function of temperature, using Eq. (1),

$$\alpha = \frac{A_i}{A_t} \qquad (1)$$

where A_i is the area under the crystallization peak in a temperature T_i, and A_t is the total area.

With the values of fraction conversion for each temperature, it is possible to find the activation energy for each conversion fraction by plotting the logarithm of the heating rate by the inverse of temperature. The activation energy is found through the angular coefficient of this curve, as shown by Eq. (2):

$$\frac{d\ log\beta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\left(\frac{0{,}457}{R}\right).E_a \qquad (2)$$

where T is the temperature, β is the heating rate, and E_a is the activation energy. The activation energy curve by the conversion fraction is shown in Fig. 2.

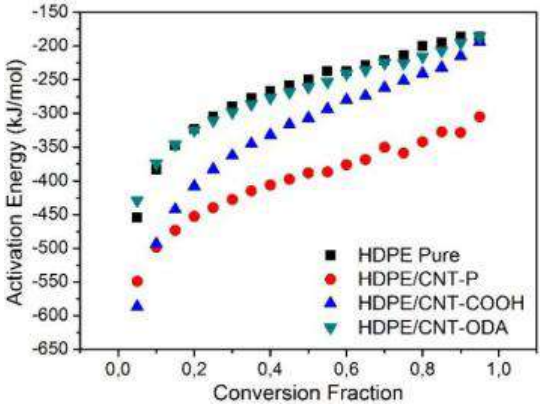


Fig. 2. Activation energy curve by the conversion fraction.

Activation energy is a dynamic control factor for the crystallization of polymers, being the energy required to the transport of crystalline chains through the phases.In this case, E_a is negative, indicating that the crystallization increases as the temperature

decreases. For all samples, the activation energy increased with the crystallinity, suggesting that as the crystallization proceeds, more difficult is for each polymeric system to continue its crystallization.

As shown in Fig. 2, the addition of CNT-P and CNT-COOH reduced the value of $E_a$when comparing with pure polyethylene. It is possible to assume that these nanotubes acting as heterogeneous nucleating agents for the crystallization of HDPE, accelerating the crystallization process. The nanotubes CNT-ODA do not act as intensively as nucleating agent as the CNT-P and the CNT-COOH, since their activation energy is slightly lower than that of pure HDPE.

This result is related to the similarity of the chains of polyethylene with the octadecylamine, both of which are composed primarily of methylene (CH_2). Due to this similarity of molecules, CNT-ODA presented better interaction and dispersion with the matrix. Therefore, for this nanocomposite, it is not expected the presence of large agglomerates that will act more intensively as nucleating agent.

With the values of E_a it is possible to find the curve of y(α) and z(α) by Eq. (3) and (4):

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT}.\beta.e^{E_a/R.T} \qquad (3)$$

$$z(\alpha) = y(\alpha).\int \frac{e^{-E_a/R.T}}{\beta} dT \qquad (4)$$

The derivatives of the curves of y(α) and z(α), denominated a_y and a_z,are used to determine the reaction mechanism that is taking place in the study samples[5]. The curves of y(α) and z(α) and the values of a_y and a_z are shown in Fig. 3.

For all samples, a_y is greater than zero and less than a_z, and a_z is close to 0.633.So, it can be concluded that the mechanism of the crystallization reaction is better represented by Johnson-Mehl-AvramiModel (JMA), of nucleation and growth[5].

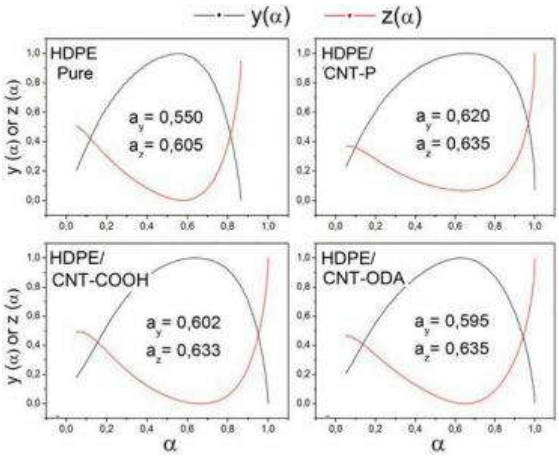


Fig. 3. Curves of y(α) and z(α) normalized as a function of the conversion fraction.

The equation of the JMA model is represented by Eq. (5). Replacing Eq. (5) in Eq.(6), and performing the curve fit of y(α) in Fig. 3, it is possible to obtain the values of the Avramicoefficient 'n'.

$$f(\alpha) = n(1-\alpha).[-ln(1-\alpha)]^{1-1/n} \qquad (5)$$

$$y(\alpha) = A.f(\alpha) \qquad (6)$$

Table 1 shows the values of 'n' obtained for each sample and dimension of crystallite growth according to the value of 'n'.

Tab. 1.Values of 'n' and dimension of growth.

Sample	n	Dimension ofGrowth
HDPE Pure	2,9	2-3
HDPE/CNT-P	1,9	1-2
HDPE/CNT-COOH	1,8	1-2
HDPE/CNT-ODA	1,8	1-2

The value of 'n' for pure polyethylene indicates that the crystallite growing occurs heterogeneously, in 2-3 dimensions. Normally, the growing of a solid phase during the crystallization of a polymer initiates by the nucleus formation, that will

develop in 3 dimensions, resulting in a spherulitic form. For the pure polyethylene, this process of nucleation and growth is sporadic.

After the incorporation of CNTs, the value of 'n' decreased. Due to the addition of the nanofillers, the nucleation is pre-determined by the nanotubes. So, the CNTs will act as nucleating agent, creating a great amount of nucleus that will grow and interrupt the growing of others nucleus. Consequently, the final structure in this case will be fibrillar, thinner than the structure of polyethylene.

Fig. 4 presents the optical polarized light microscopy images obtained for each sample.

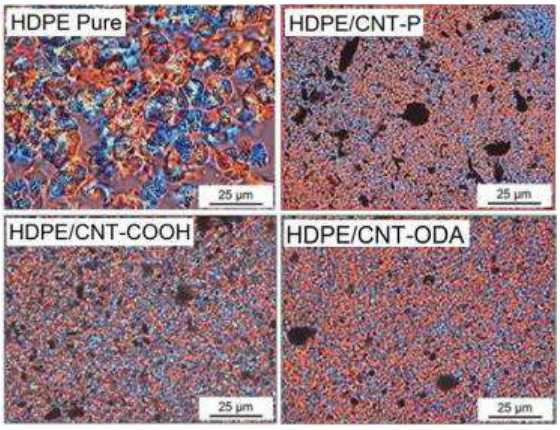


Fig. 4. Optical polarized light microscopy images.

For the pure polyethylene, the final structure is constituted of large spherulites (15-20 µm of diameter), as foreseen by Avrami model. The addition of nanotubes, significantly increased the nucleation sites, reducing the size of the crystallites. Besides, for the nanocomposites the nucleation and growing occurs simultaneously and homogeneously in all the sample, indicating that the growth nucleus as distributed uniformly around the polymeric matrix.

Fig. 4 also presents the distribution of CNTs inside the polyethylene. The addition of CNT-P resulted in a large amount of agglomerates with big dimensions. The functionalization with ODA provided a more homogeneous sample, with better dispersion of nanotubes, due to the similarity of ODA and HDPE chain and polarity.

4. Conclusions

The kinetic study showed that the crystallization mechanism for all the samples was JMA. The activation energy was lower for the nanocomposites than for the pure polyethylene and the Avrami coefficient 'n' was reduced, indicatingthat the CNTs acted as nucleating agent. So, the crystallization was facilitated, becoming faster. The kinetic results were proven by the images of polarized light microscopy.

The CNT functionalized with ODA was better dispersed and presented greater interaction with the polyethylene, due the similarity between ODA and HDPE chains.

Acknowledgements

FAPESP (Grant 2014/17492-6) and CAPES for financial support.

References

[1] ROUMELI, E. et al..Microscopic observation and micromechanical modeling to predict the enhanced mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced crosslinked high density polyethylene. **Carbon**, v. 67, p. 475-487, Feb. 2014.

[2] SHEN, H. et al.. Non-isothermal crystallization of polyethylene blends with bimodal molecular weight distribution. **Polymer Testing**, v. 32, n. 8, p. 1385-1391, Dec. 2013.

[3] SHEHZAD, F. et al.. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization. **ThermochimicaActa**, v. 589, p. 226-234, Aug. 2014.

[4] LÓPEZ-FONSECA, R.. Non-isothermal analysis of the kinetics of the combustion of carbonaceous materials. **J. Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, n.1, p. 65-69, Mar. 2005.

[5] MENEZES, B.R.C..**Nanocompósitos de PEAD com CNTs funcionalizados com ODA**. 2017.Thesis (Master in Science) – MechanicalandAeronauticalEngineering, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

IMPROVING MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN FROM INSERTED POLYMER-FUNCTIONALIZED CNTS

W. Franceschi[1]*; F.V. Ferreira[2], B.R.C.Menezes[1] F.S. Brito[1] L.S.C.Coppio[1] G.P.Thim[1]

[1] *Instituto Tecnológico da Aeronáutica - ITA;*

[2]*Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP.*

**itawesley@gmail.com*

Abstract

The remarkable characteristics of carbon nanotubes (CNTs) such as mechanical, electrical and thermal properties have been attracted attention to possible uses of them in different fields and applications of engineering materials. Surface modification on the CNTs walls has been an effective way of improving the CNTs properties. The aim of this paper was functionalized the CNT with an epoxy-based polymer, add the functionalized CNT into an epoxy resin and assess the mechanical properties of the composite with different CNT concentration. The CNTs was characterized by FT-IR, XPS and TEM. The mechanical properties of the composites were measured by hardness Vickers test (HV) and Dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed the functionalization improve dispersion of CNT onto the polymer matrix and composite mechanical properties. It was notice that small amounts of CNTs increase the mechanical properties.

Keywords:CNT, functionalization, composites, mechanical properties.

1. Introdution

Since SumioIjima discovered CNTs [1] the research related to their structure and application has great attention due to their mechanical [2], electrical and thermal properties [3]. CNTs might be described as graphene sheets rolled-up to form cylindrical tubes. These tubes have layers of sp2-bonded carbon atoms linked to three others carbon atoms. These CNT structures have remarkable mechanical properties, such as Young's modulus from 4.4 to 8.8 GPa, which make them an important filler for polymer composites [4].

The favorable strength-to-weight and stiffness-to-weight ratios of nanocomposites can be very important to improve polymer application in several fields. However, CNTs have two majors limiting aspects as polymer filler: poor dispersion and weak interaction. The poor dispersion is related to Van der Waals force, which tends to agglomerate CNTs forming weak spots in the nanocomposites. Therefore, the mechanical properties of polymer matrices are reduced when the interactions between CNTs and polymeric matrices are poor. Covalent functionalization of CNTs was widely studied and the CNT surface modification is considered one of the best methods to overcome the two above limitations[5].

Thus, the aim of this research is assessing the influence of epoxide open-ring functionalization on dispersion and interaction of modified CNT with the polymer and evaluates the epoxy resin-based composite's properties, such as hardness, storage modulus and glass transition temperature.

2. Methods

A portion of (0,8g) CNT-WT was treated with a 3:1 (v/v) mixture of nitric acid and sulfuric acid. The mixture was maintained under magnetic stirring (450 rpm) for 6 h at room temperature. After that, the material was vacuum filtered

through a 0.45 µm pore size cellulose nitrate filter membrane. Then, CNTs were washed with deionized water until the filtered water reached a neutral pH.The CNT was dried in a vacuum oven at 40 °C for 16 h. The sample was labeled as CNT-AC. CNT-AC (0.4 g) were dispersed in epichlorohydrin (350 mL). An aqueous solution with 4 g of NaOH was added and the mixture was kept under magnetic stirring and heated at 80 °C for 3 hours. The epichloridrin with CNT was filtered with PTFE membrane and the CNT was washed with acetone and deionized water four times. Finally, the product was dried in a vacuum oven at 100 °C for 24 h. The sample was referred as CNT-EP[6]. The scheme of the functionalization is shown in Fig. 1.

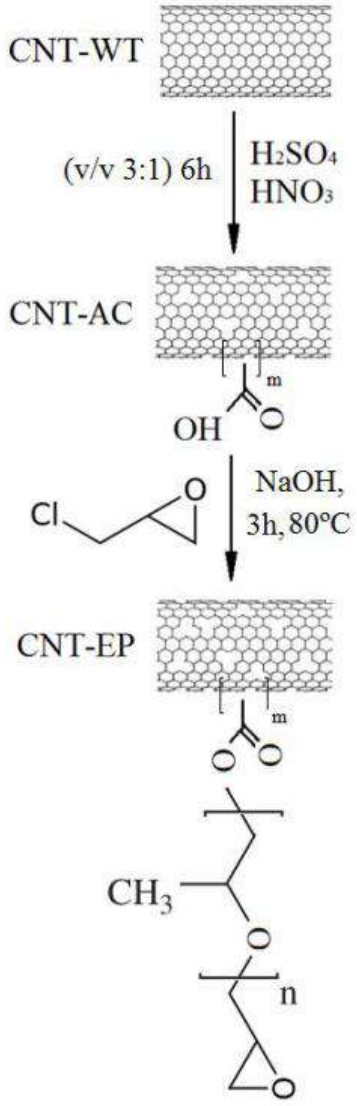


Fig. 1. Scheme of CNT treatment with acids and functionalization by open-ring polymerization

3. Results

The FT-IR spectra of the sample CNT-AC shows bands at 2925 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} after acid treatment, which correspond to sp3 C-H stretching vibrations from alkyl groups. The appearance of new peak at 1735 cm^{-1} related to C=O stretching of carboxyl groups indicated the efficiency of acids treatment. The FT-IR spectra of the sample CNT-EP shows bands at 2917 cm^{-1} and 2857 cm^{-1} after epoxide functionalization of the CNT. These peaks correspond to the aliphatic sp3 C-H stretching vibrations from alkyl groups. The appearance of two new peaks at 1255 cm^{-1} and at 841 cm^{-1}, which are assigned to asymmetrical C-O-C stretching vibration and symmetrical epoxide ring stretching vibration, respectively, proved the attachment of epoxide groups at the surface of CNT-EP after functionalization.

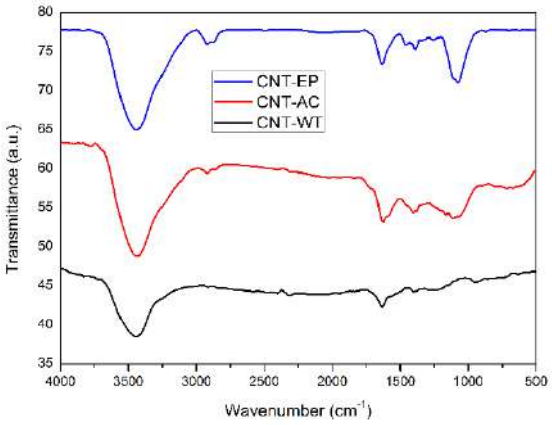


Fig. 2. FT-IR spectra of CNT-WT, CNT-AC and CNT-EP

Fig 3 shows the variation of the dynamic measurements of the storage modulus (E') and the loss factor (tan δ) of neat resin and composites filled with different carbon nanotubes. As shown in Figure 3a, the composites exhibit higher storage modulus than that of pure resin, given the reinforcing effect of carbon nanotubes on the matrix. Moreover, the storage modulus achieves maximum values in the

composite with carbon nanotube functionalized by epoxy group (CNT-EP/Epoxy), comparing with the other CNT/epoxy composites. The addition of functionalized carbon nanotube makes the storage modulus increases due the interaction filler-matrix be much better between the CNT-EP than CNT-WT. The epoxy groups attached to the CNT-EP surface not only avoided the nanotube agglomeration by steric factors, they also improved the interactions of nanotubes with the matrix through chemical compatibility. The better interaction between the CNT-EP and the epoxy helped to distribute the force evenly throughout the carbon structure and throughout the polymer, leading to a significantly improvement of storage modulus of composites. The variation of glass transition temperature (Tg) for neat resin and composites CNT/epoxy is presented in Figure 3b. The Tg temperature is associated with mobility of amorphous portion in the polymer network and it can also take to evaluate the epoxy resin properties. Generally, the glass transition temperature is determined from the peak position of the tan δ. It is reported that weak interaction between the nanotubes/matrix and the free volume fraction existing in the network may lead to defects on epoxy resin. As results, the polymer chains move easily and consequently the Tg temperature is decreased. On the other hand, when the interaction is increased and the free volume of epoxy matrix is occupied, the Tg increases due to restrictions of mobility of the polymer chains. It can be observed from Figure 3b that the Tg of samples gradually increases in the order of neat epoxy, CNT-WT/epoxy and CNT-EP/epoxy. The results suggest that the CNT-WT in epoxy composites is able to occupy part of the free volume of epoxy matrix leading to a limitation of the polymer chains. However, CNT-EP in epoxy composites may be able to occupy the free volume of epoxy matrix and also to improve the interaction between CNT/epoxy, limiting the mobility of the polymer chains and, hence, increasing the values of Tg. Therefore, the increase of the glass transition temperature seems to have these origins.

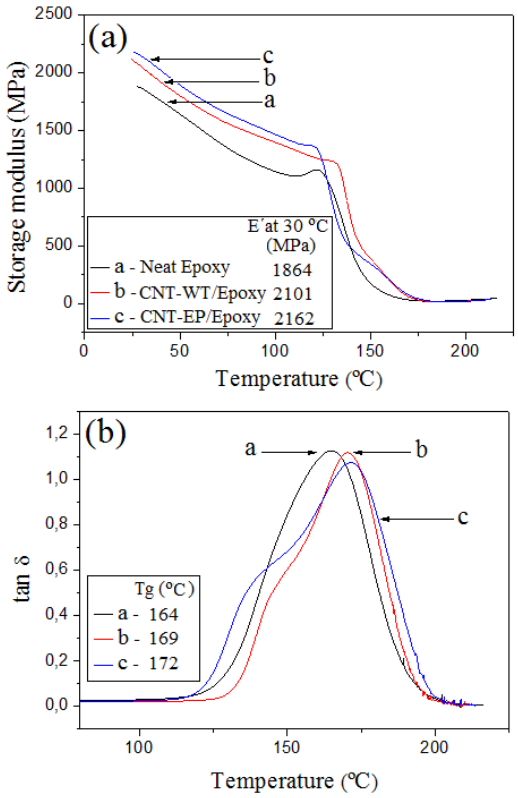


Fig. 3. (a) Storage modulus and (b) tan δ of neat epoxy and composites CNT/epoxy.

The mechanical properties of the neat resin and composites CNT/epoxy were investigated by Vickers hardness and the results are shown in Figure 4. As compared to neat resin, the hardness of the CNT-WT composites was decreased from 19.8 to 18.1 HV. This behavior perhaps occurred due the weak interaction between the CNT-WT and matrix that may have led to defects on epoxy resin. Consequently, the incorporation of raw carbon nanotube into epoxy resin reduced the mechanical behavior of the composites. Otherwise, the hardness was increased to 23.4 HV (improvement of about 18 %) when the modified nanotube (CNT-EP) was added to the composite. This increase may be

attributed to improved dispersion and enhanced interfacial interaction between functionalized carbon nanotube and epoxy resin. The CNT-EP has a greater affinity to the polymer matrix than that of CNT-WT. Additionally, if the functionalization has a significant effect on the structure and size of carbon, the shorter functionalized CNTs are much easier to be dispersed into the epoxy resin, improving the distribution of forces between the surfaces.

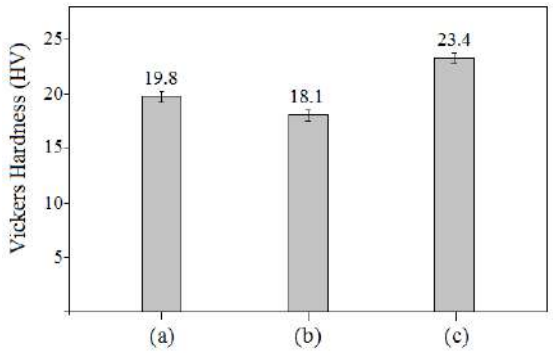


Fig. 4.Vickers hardness of the samples (a) neat resin, (b) CNT-WT/epoxy and (c) CNT-EP/epoxy.

4. Conclusion

The functionalization with epoxy group has a significant effect on the surface of nanotube. This modification of CNT surface reflects in the interaction effects of CNT epoxy and consequently on the composites properties. DMA analysis indicates dual increase of storage modulus (E´) and glass transition temperature (Tg) for the composite CNT-EP/epoxy. Moreover, correlated with the increase of E´ and Tg, the hardness is improved. Taking into regard the promising applications of carbon nanotube/epoxy composite, the capacity to customize the surface of CNTs improving their interaction with polymer broadens considerably the potential applications of this important nanomaterial.

Acknowledgements

The authorsacknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq — Grant 141197/2014-5) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP — Grant 2016/09588-9, 2013/23042-0) for financial support, besides Laboratório Associado de Sensores e Materiais - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais and Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons - Universidade Estadual Paulista for collaboration.

References

[1] IJIIMA S., 1991, Helical microtubles of graphitic carbon.pdf. Nature 1991;354:56–8.

[2] FERREIRA F V., FRANCISCO W, MENEZES BRC, BRITO FS, COUTINHO AS, CIVIDANES LS, et al. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites. Appl Surf Sci 2016;389:921–9.

[3] FERREIRA FV, FRANCESCHI W, MENEZES BRC, BRITO FS, LOZANO K, COUTINHO AR, et al. Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene based nanocomposites. Appl Surf Sci 2017;410:267–77.

[4]MIR M, TAHANI M, HASSANI B. Analytical prediction of Young ' s modulus of carbon nanotubes using a variational method. Appl Math Model 2017;45:1031–43.

[5]FRANCISCO W, FERREIRA FV, FERREIRA EV, CIVIDANES L DE S, COUTINHO A DOS R, THIM GP. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and mechanical property of epoxy-based nanocomposite. J Aerosp Technol Manag 2015;7:289–93.

[6] JIN FL, YOP RHEE K, PARK SJ. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes by epoxide ring-opening polymerization. J Solid State Chem 2011;184:3253–6.

TRATAMENTOS DE DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO (MWCNT) PARA SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE CATALÍTICO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TIO_2)

K. R. Faquine[1]*; F. S. Brito[1], G. P. Thim[1]
[1] *Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)*
**kafaquine@gmail.com*

RESUMO

Os nanotubos de carbono (CNTs) têm sido o foco da pesquisa na área de nanociências e tecnologia desde sua descoberta por Sumio Iijima em 1991. Devido às suas excelentes propriedades, como alta resistência mecânica, excelente condutividade térmica e alta área de superfície, as CNTs têm uma ampla campo de aplicabilidade. O foco deste estudo é a aplicação em fotocatálise, visando a formação de catalisadores, use os nanotubos revestidos com dióxido de titânio (TiO2). No entanto, há uma dificuldade encontrada ao trabalhar com eles, é a sua tendência a formar aglomerados, devido às interações de Van der Waals que atuam entre eles. Portanto, os CNTs foram submetidos a funcionalizações químicas, uso de surfactantes e um sonicador de ponta, para promover um material de dispersão. Posteriormente, os CNTs foram revestidos com TiO2 e caracterizados por: SEM, Espectroscopia Raman e FE-SEM.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, dióxido de titânio, fotocatálise.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) have been the focus of research in the area of nanoscience and technology since their discovery by Sumio Iijima in 1991. Due to their excellent properties such as high mechanical strength, excellent thermal conductivity and high surface area, CNTs have a wide field of applicability. The focus of this study it is the application in photocatalysis, aiming at the formation of catalysts, use the nanotubes coated with titanium dioxide (TiO_2). However, there is a difficulty encountered when working with them, it is their tendency to form agglomerates, due to the interactions of Van der Waals that act between them. Therefore, the CNTs were submitted to chemical functionalizations, surfactant use and a tip sonicator, in order to promote a dispersion material. Subsequently, the CNTs were coated with TiO_2 and characterized by: SEM, Raman Spectroscopy and FE-SEM.

Key words: Carbon Nanotubes, Titanium Dioxide, Photocatalysis.

1. Introdução

Os nanotubos de carbono (CNTs) são materiais com uma estrutura extraordinária, cuja possui excepcionais propriedades, as quais têm atraído à atenção de muitos pesquisadores da área.As aplicações dos nanotubos de carbono são diversas, como, por exemplo, na química, biologia, nanotecnologia e na medicina moderna[1]. Outra aplicação destinada a esse tipo de material, é o seu uso como suporte para a ação catalítica de alguns óxidos metálicos[2], como por exemplo, o dióxido de titânio.

O dióxido de titânio é um óxido semicondutor com baixo custo, possui boa fotoestabilidade, tem alto poderoxidante, é quimicamente estável, possui alto índice de refração à luz visível esemicondutância fotossensível.Este óxido possui diversas aplicações. Por exemplo, em consequência de sua boa atividade fotocatalítica[3], possui a capacidade de gerar hidroxilas em meio aquoso, sendo, dessa forma, muito utilizado na degradação depoluentes orgânicos na água.

Um catalisador bastante utilizado atualmente são aqueles preparados com CNTe TiO_2 para aplicações diversas, principalmente na vasta área da fotocatálise. Atuando na atividade autolimpante e fotodegração de corantes e remédiosem meio aquoso.

Os nanotubos de carbono funcionam como suporte para ação catalítica do dióxido detitânio, agindo como fixador dos elétrons do TiO_2.Dessa forma, o tempo de interação dos elétrons do TiO_2 com os componentes a serem degenerados, é ampliado.Sendo assim, por exemplo, faz com que aumente a quantidade de corante inorgânico a serdegradado em um determinado tempo.

Este trabalho tem o objetivo de sintetizarhíbridos de nanotubos de carbono revestidos com dióxido de titânio. Porém um obstáculo encontrado para se trabalhar com os CNTsé a tendênciade estes formarem aglomerados, devido às interações de Van der Waals que agem entreestes[4], exigindo um amplo empenho para obter a dispersão desse material.

Dessa forma, são empregadas algumas metodologias para alcançar a desagregação destes nanomateriais. Neste estudo, foram abordadas trêstécnicas para efetuar a dispersão dos CNTs: funcionalização com grupo funcional ácido,funcionalização com o grupo funcional amina e dispersão com surfactante.A funcionalização química promove uma maior dispersão dos nanotubos de carbono, agindo por meio da fixação de grupos funcionais nas paredes externas dos CNT[5].Os surfactantes (ou agentes tensioativos) são utilizados no auxílio à separação dos nanotubos de carbono, mediante a funcionalização não covalente dos mesmos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a realização deste estudo foram utilizados os seguintes reagentes: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) fornecidos pelo LAS/INPE, isopropóxido de titânio (ISOP-T), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), etilenodiamina (EDA), dodecilsulfato de sódio (SDS), álcool etílico anidro P.A. (EtOH), ácido acético (AcOH) e hidróxido de amônia (NH_4OH).

2.2. Metodologia

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho, têm o intuito de sintetizar catalisadores de CNT/TiO_2. Visando primeiramente desagregar os nanotubos de carbono, para posteriormente revesti-los com dióxido de titânio, com um filme homogêneo do óxido metálico no suporte catalítico.

2.2.1 Tratamentos dos CNTs com ácido e com amina

Primeiramente os nanotubos de carbono (CNT-ST) tiveram as suas superfícies modificadas pordois distintos processos. O primeiro foi à funcionalização com o grupo funcional ácido, utilizando H_2SO_4(98%) e HNO_3(70%).

Para isso, foi preparada uma solução com 45 mL de H_2SO_4 e 15 mL deHNO_3, na qual foi adicionado 0,5 g de CNTs. Esta solução foi submetida à agitação magnética por 6 h. Após esseperíodo, o agitador foi desligado e foram adicionados 100 mL de água DI.Os nanotubos de carbono foram filtrados a vácuo e lavados com 200mL água DI. Esses CNTs foram denominados como CNT-Ac.

O segundo tratamento foi com amina, utilizando o reagente EDA. Para isso, foi preparada uma mistura 0,350 g de CNTs e de 205 mL de EDA, esta foi colocada em um ultrassom de banho por 1 h. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma chapa de agitação magnética, na qual permaneceu por 4 dias a 100 ºC. Após esse período, os nanotubos de carbono foram filtrados a vácuo e lavados com 200 mL de EtOH.

2.2.2 Dispersão dos CNTs com SDS

Após os tratamentos de funcionalizações com ácido e com amina, os CNTs passaram por mais uma etapa de desagregação. Sendo ela, a dispersão com o surfactante SDS. Para isso, foi preparada uma mistura de CNTs, SDS e água DI. A qual foi submetida a um sonicador de ponteira por 30 min.Posteriormente a esse processo, os CNTs foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e porEspectroscopia Raman, sendo assim, foi concluído que os mesmos estavam aptos para a síntese dos catalisadores.

2.2.3 Síntese dos Catalisadores CNT/TiO_2

A amostra de nanotubos de carbono dispersados com SDSfoi colocada em um béquer com EtOH (Sol. 1).

Simultaneamente, em outro béquer foi preparada uma solução de ISOP-T (precursor do TiO_2), AcOH eEtOH (Sol. 2). Ambas as soluções foram submetidas à agitação magnética por 30 min. Após esse período, a Sol. 2 foi gotejada lentamente sobre aSol.1 e então, essa nova mistura foi colocada em agitação magnética por 2 h. Posteriormente, a solução foi ajustada ao pH a 9 com NH_4OH. Adicionou-se mais EtOH e novamente a mistura foi submetida a agitação, por 30 min. Subsequentemente, a mistura foi filtrada a vácuo. A amostra obtida foi colocada em uma estufa para secagem, depois foi moída em almofariz e peneirada. Após o processo de síntese a amostra foi calcinada a 400 ºC por 30 min, em atmosfera não oxidante.

Foram produzidas 3 distintas mostras por esse processo, com proporções mássicas de CNT/TiO_2 diferentes, com o intuito de se avaliar a melhor espessura para o revestimento dos nanotubos de carbono com dióxido de titânio. A quantidade de TiO_2 aumenta gradativamente nas seguintes amostras: CNT-TiO_2-1, CNT-TiO_2-2 e CNT-TiO_2-3. Essas amostras foram caracterizadas pormicroscopia Eletrônica de Varreduracom Fonte de Emissão de Campo (FEG).

3. Resultados e Discussões

A técnica de caracterização por MEV foi aplicada para uma análise morfológica das amostras CNT-ST e CNT-AM. A fim de comparar o nível dedispersão dos CNTs antes e depois das funcionalizações.

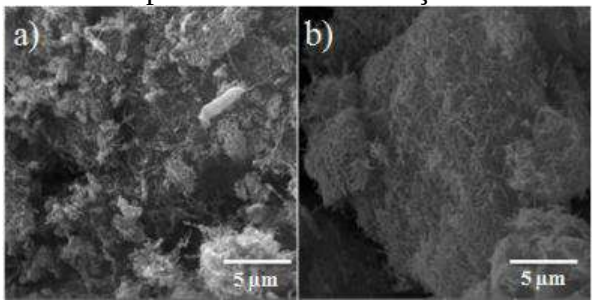


Fig. 1:Micrografias: a)CNT-ST eb)CNT-Am(ampliação de 10 mil vezes).

Ao comparar as micrografias dos CNT-ST e CNT-Am, é notado que os nanotubos encontram-se parcialmenteaglomerados, devido às forças de Van Der Waals[5] ainda não rompidas. Contudo, é possível observar também muitos nanotubos desagregados e orientadoslado a lado, devido a isto, os autores forammotivados a passarem para a próxima fase dos experimentos.

A técnica Espectroscopia Raman foi adotada neste estudo para avaliar as modificações estruturais dos CNTs, após os tratamentos com ácido e com amina. Este método foi aplicado para as amostras CNT-ST, CNT-Ac e CNT-Am, o qual tem o resultadoapresentado na Fig. 2.

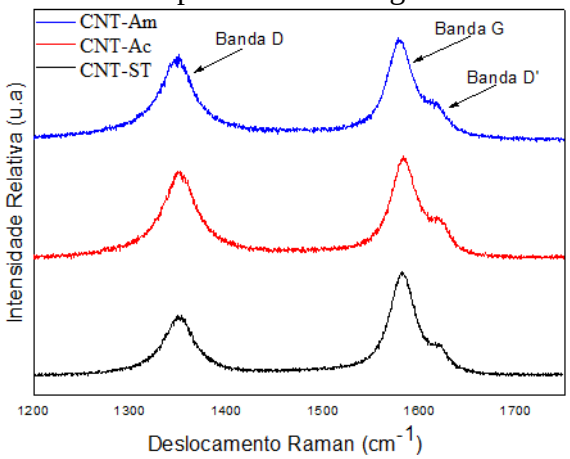


Fig. 2: Espectros Raman das amostras CNT-Am, CNT-Ac e CNT-ST.

Os picos em destaques são os referentes às bandas D, G e D', os quaiscorrespondem às posições 1347, 1577 e 1616 cm^{-1}no Deslocamento Raman. Um parâmetro muito importante que pode ser extraído desta técnica de caracterização, é a razão entre as bandas D e G. Para isso, é necessário compreender que, a natureza das ligações químicas dessas bandas, estãorelacionadas da seguinte forma: a banda D indica a hibridização sp^3do carbono (C-C),enquanto a banda G indica a hibridização sp^2 do carbono (C=C)[6]. Os valores da razão das bandas D/G obtidos por meio de cálculossão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores darazão entre as bandas D e G, para as amostras: CNT-ST, CNT-Ac, CNT-Am.

Amostra	CNT-ST	CNT-Ac	CNT-Am
Razão das Bandas D/G	0,71	1,11	1,13

Explorando os valores da Tabela 1, é constatado que os números do CNT-Ac e CNT-Am aumentam significativamente em relação ao CNT-ST. Isto pode ser explicadopela redução da proporção das ligações sp^2e aumento das sp^3. Tal fato ocorre devido aostratamentos de funcionalizações aplicados aos nanotubos[7]. Estes efeitos propiciaramque os grupos funcionais (ácido carboxílico, hidroxila e amida) se ligassem quimicamente à superfície dos CNTs.

A técnica FEG foi utilizada para analisar a morfologia dos CNTs/TiO_2, com a finalidade de verificar o revestimento os mesmos. A Fig. 3 é composta por três micrografias, referentes às amostras CNT-TiO_2-1, CNT-TiO_2-2 e CNT-TiO_2-3, apresentadas nas imagens –a, –b e –c, respectivamente.

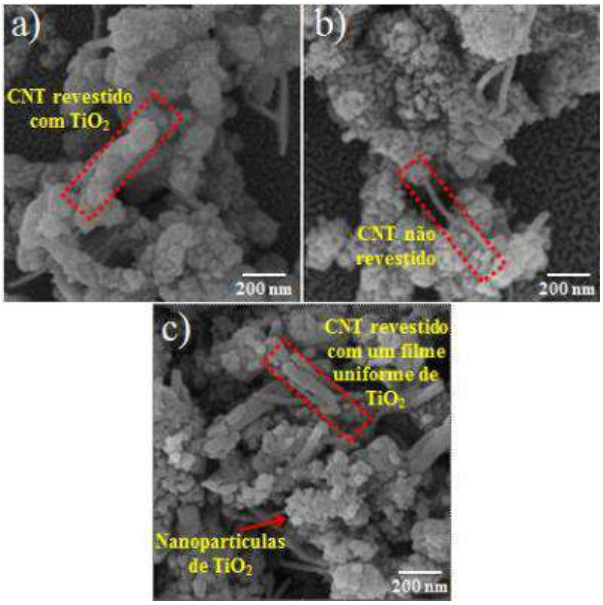


Fig. 3:Micrografias das amostras: a)CNT-TiO_2-1, b)CNT-TiO_2-2 e c) CNT-TiO_2-3 (ampliação de 200 mil vezes).

Na Fig. 3 pode-se observar que o revestimento com o TiO_2 foi eficaz, recobrindo praticamente todos os CNTs. Como já era esperado, nas 3 distintas imagens podem ser notadas diferenças no recobrimento, por exemplo, a –a possui filmes mais finos, por conter uma quantidade menor de TiO_2. Na –b, que possui uma quantidade intermediária de TiO_2, é possível notar um recobrimento mais espesso do mesmo.

Já a –c, com a maior quantidade de TiO_2, nota-se também um recobrimento mais espesso do TiO_2, a ponto de contribuir com a formação de nanopartículas do mesmo, nas regiões onde os CNTs estão mais concentrados. Ainda sobre a imagem –c, é possível observar nitidamente, CNTs com um filme uniforme de TiO_2, sendo este, o resultado esperado para este trabalho.

4. Conclusões

Os resultados mostram que os CNTstiveram suas estruturam modificadas pelos tratamentos de funcionalização, e que os mesmos, foram parcialmente desaglomerados. Além de que, foi obtido um bom revestimento com o TiO_2. De acordo com a Fig. 3, a amostra CNT-TiO_2-3 foi a que apresentou o revestimento mais satisfatório.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LAS/INPE pela colaboraçãoe a FAPESP pelo suporte financeiro (2016/11243-0).

Referências

[1] Saleh, H., Alali, E., Ebaid, A.. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. 2017. doi:10.1016/j.jaubas.2016.12.001

[2] Chen,Y. et al. Chemical Engineering Science. 299-3017, 2017. doi:10.1016/j.ces.2016.12.010

[3] Kim, S. H., Shahbaz, H. M., Park, D., Chun, S., Lee, W., Oh, J. W., Lee, D. U., Park, J. Innovative Food Science and Emerging Technologies. 39, 188-196, 2017. doi: 10.1016/j.ifset.2016.11.015

[4] Zhao, Z., Yang, Z., Hu, Y., Li, J., Fan, X.. Applied Surface Science, 276, 476–481, 2013. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.119

[5] OSORIO, A. G. Funcionalização de nanotubos de carbono e sua utilização como reforço em matriz de hidroxiapatita. 2008. 87 f. Dissertação de mestrado – UFRGS. Porto Alegre/RS. 2008.

[6] Li, S. S., Wu, B. J., Deng, Q. Y., Guo, Y. B., Leng, Y. X., Huang, N. Materials Science and Engineering: C. 75, 854-862, 2017. doi:10.1016/j.msec.2017.02.077

[7] Gomez, S. et al. Applied Surface Science. 379, 264–269, 2016. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.065

DEPOSIÇÃO E PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.

M.A. Gross[1]*; L.G. Paterno[1]
[1] *Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF.*
*andriola.marcos@gmail.com

Resumo

Neste trabalho, são preparados pela técnica de automontagem-LbL filmes nanocompósitos de óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanopartículas de óxido de zinco (ZnONP). Os filmes são obtidos por ciclos de imersão alternada de um substrato (quartzo e vidro condutor ITO) nas suspensões dos nanomateriais. A massa de nanomateriais adsorvidos nos filmes ZnONP/GO e ZnONP/RGO é controlável pelo número de ciclos de deposição. A caracterização estrutural dos filmes realizada por espectroscopias UV-vis, Raman e XPS sugere que as ZnONP se ancoram covalentemente às folhas de GO/RGO. O comportamento eletroquímico dos filmes caracterizado por voltametria cíclica e crono pontenciometria é de materiais potencialmente promissores em eletrodos de supercapacitores. A capacidade de armazenamento de carga dos filmes é diretamente proporcional ao número de ciclos de deposição e é maior nos filmes ZnONP/RGO.

Palavras-chave: óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanopartículas de óxido de zinco, automontagem, supercapacitores.

1. Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias de conversão e armazenamento de energia desempenha um papel importante nos dias de hoje. Os capacitores eletroquímicos (CE) ou supercapacitores são dispositivos promissores para armazenamento de energia devido à elevada capacidade de armazenar carga, superior a de capacitores comuns, e maior ciclo de vida que as baterias recarregáveis[1].

O óxido de grafeno (GO) e as nanopartículas de óxido de zinco (ZnONP) têm sido estudados com a finalidade de desenvolver supercapacitores. O GO é um isolante elétrico que pode ser reduzido por vias química, eletroquímica ou fotoquímica e se tornar um ótimo condutor[2]. Esta característica, associada ao comportamento pseudocapacitivo das ZnONP, permite a construção de CE de relação custo-benefício positiva.

O GO e as ZnONP formam suspensões coloidais estáveis, as quais podem ser diretamente empregadas na deposição de filmes nanocompósitos. A técnica de deposição por automontagem ou LbL (do inglês *layer-by-layer*) não exige o uso de equipamentos ou vidraria sofisticada, pode ser executada sem o controle da atmosfera e os filmes podem ser depositados sobre qualquer tipo de superfície de qualquer formato[3].

No presente trabalho são estudadas as propriedades eletroquímicas de filmes nanocompósitos de GO e ZnONP depositados pela técnica LbL. A estrutura e a morfologia dos filmes são avaliadas por espectroscopias de absorção UV-Vis, Raman, XPS e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento

eletroquímico dos filmes é investigado pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e crono pontenciometria (CP) visando viabilizar a construção de CE para armazenamento de energia.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a deposição dos filmes foram usadas as seguintes soluções/suspensões de deposição: hidrocloreto de poli (dialil dimetilamônio) PDAC (1 $g.L^{-1}$, pH = 8), ZnONP (8,55 $g.L^{-1}$, pH = 9), GO (0,2 $g.L^{-1}$, pH = 10) e RGO (0,2 $g.L^{-1}$, pH = 12).

Para o acompanhamento da deposição, os filmes foram depositados sobre lâminas circulares de quartzo (diâmetro: 1,0 cm). Para o estudo do comportamento eletroquímico, os filmes foram depositados sobre substratos de ITO (dimensões: 1 mm x 10 mm x 25 mm; resistividade: 15 ohm.quadrado).

2.2. Metodologia

Os filmes foram depositados pela técnica de automontagem em temperatura ambiente (~25°C) sobre os substratos previamente lavados, de acordo com as seguintes etapas: 1) imersão do substrato na suspensão de ZnONP por 5 min; 2) lavagem do substrato/ZnONP em água deionizada sob agitação magnética por 20 s; 3) secagem do substrato/ZnONP com jato de ar comprimido; 4) imersão do substrato/ZnONP na suspensão de GO por 5 min; 5) lavagem e 6) secagem idênticas às etapas 2 e 3. As etapas de (1) a (6) produzem uma bicamada ZnONP/GO e foram repetidas a fim de se obter filmes de (ZnONP/GO)n com várias bicamadas (n = 1, 3, 5, 7, 10, 20 e 30). A deposição do filme de (ZnONP/RGO)n foi realizada da mesma forma.

A estrutura dos filmes foi investigada por espectroscopias de absorção UV-Vis (Varian Cary 5000, na faixa de 200 nm a 1100 nm), Raman (Jobin Yvon T64000, com laser de 514 nm) e XPS (analisador hemisférico de energia PHOIBOS 100/150). A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada por voltametria cíclica (VC), e crono potenciometria (CP) com o auxílio de um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm). As medidas foram conduzidas em temperatura ambiente em solução de Na_2SO_4 (0,1 M, pH = 6,2). Os voltamogramas e as curvas de carga-descarga foram registrados em uma janela de potencial de -0,2 V até 0,5 V.

3. Resultados e Discussões

Os espectros dos filmes ZnONP/GO e ZnONP/RGO nas bicamadas de número 1, 3, 5, 7 e 10 são apresentados de modo comparativo na Fig. 1. Como mostram os gráficos inseridos, a absorbância em 340 nm varia linearmente com o número de bicamadas ZnONP/GO e ZnONP/RGO, o que indica que quantidades iguais de material são adsorvidas ao substrato a cada ciclo de deposição. Os resultados mostram ainda que o filme de ZnONP/GO cresce a uma taxa relativamente maior. Esse resultado está de acordo com o modelo de adsorção para híbridos de ZnONP/GO, nos quais as ZnONP estão adsorvidos às folhas de GO via interação de coordenação dos grupos epóxi (C-O-C) e hidroxila (-OH). Por apresentar uma quantidade muito maior desses grupos, as folhas de GO são capazes de ancorar mais nanopartículas de ZnO por deposição.

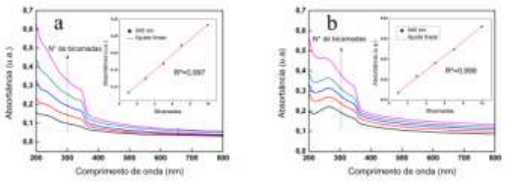


Fig. 1. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de (a) $(ZnONP/GO)_{10}$ e (b) $(ZnONP/RGO)_{10}$.

Na Fig. 2 são apresentados os espectros Raman dos filmes de $(ZnONP/GO)_{10}$ e $(ZnONP/RGO)_{10}$. Ambos apresentam duas

bandas de intensidade comparável, localizadas em aproximadamente 1340 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}. A primeira é conhecida como banda D e é permitida apenas em materiais com defeitos. A segunda recebe o nome de G e corresponde ao estiramento da ligação C=C em regiões grafíticas[2]. As posições destas bandas encontram-se deslocadas em relação aos nanomateriais GO e RGO puros. O deslocamento é positivo para a banda G e negativo para banda D em ambos os filmes, como mostra a Tab 1. Efeitos de deslocamento semelhantes já foram observados para compósitos de GO com íons metálicos e fornecem subsídio para uma interação covalente (via coordenação) entre os grupos oxigenados das folhas de GO (e RGO) e as np-ZnO[4].

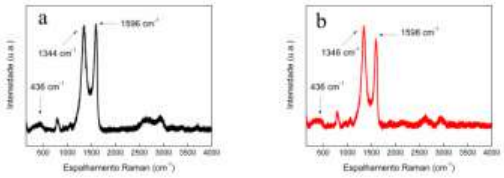


Fig. 3. Espectros Raman dos filmes de (a) $(ZnONP/GO)_{10}$ e (b) $(ZnONP/RGO)_{10}$.

Tab. 1. Deslocamentos (Δ) das bandas D e G dos filmes em relação aos materiais GO e RGO puros.

Material	Δ_D (cm^{-1})	Δ_G (cm^{-1})
$(ZnONP/GO)_{10}$	-3	+15
$(ZnONP/RGO)_{10}$	-10	+5

A Fig. 3 apresenta os espectros de XPS da região C1s para os filmes de $(ZnONP/GO)_{10}$ e $(ZnONP/RGO)_{10}$. As concentrações relativas dos grupos funcionais foram determinadas a partir das áreas de cada componente.

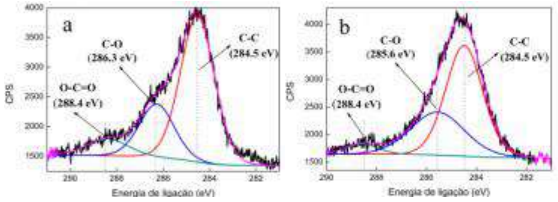


Fig. 3. Espectros de XPS da região C1s para o filme de (a) $(ZnONP/GO)_{10}$ e (b) de $(ZnONP/RGO)_{10}$.

Os grupos funcionais C-C e C-H, cuja presença é verificada pela componente de C1s em 284,5 eV, podem ser encontrados nas folhas de GO (e RGO), no acetato de zinco e moléculas de etanol ligados à superfície das ZnONP. O grupo C-O é identificado pela componente em 286,3 eV e está presente nas folhas de GO e moléculas de etanol adsorvidas no filme. O grupo O-C=O, que ocorre em torno de 288,3 eV, é encontrado no acetato de zinco adsorvido nas ZnONP.

A Fig. 5a compara os voltamogramas cíclicos dos filmes de $(ZnONP/GO)_{10}$ e $(ZnONP/RGO)_{10}$, a uma mesma velocidade de varredura (100 $mV.s^{-1}$). Ambas as curvas apresentam formato aproximadamente retangular, típico de um capacitor ideal. Pode ser observado que o filme de ZnONP/RGO é o que apresenta maior área cercada pelo voltamograma. Portanto, ele é o que armazena mais carga e assim possui melhor desempenho capacitivo. Este comportamento é esperado, tendo em vista que a fase RGO é melhor condutora que a fase GO e, por isso, há uma interface condutor-isolante maior no filme ZnONP/RGO.

Na Fig. 5b são apresentados os voltamogramas dos filmes com 1, 5, 10 e 30 bicamadas, obtidos a 100 $mV.s^{-1}$. É possível notar que a carga acumulada é tanto maior quanto maior é o número de bicamadas ZnONP/RGO, como resultado da maior área do filme acessível ao eletrólito a medida em que a massa no filme aumenta.

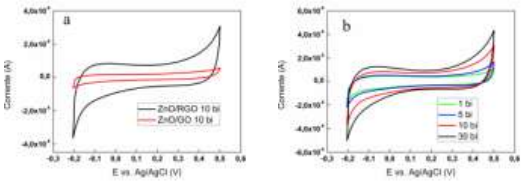


Fig. 5. (a) Voltamogramas comparativos dos filmes de $(ZnONP/GO)_{10}$ e $(ZnONP/RGO)_{10}$. (b) Voltamogramas dos filmes de ZnONP/RGO com diferentes bicamadas.

A Fig. 6a apresenta os resultados obtidos por crono potenciometria para os filmes de ZnONP/GO e ZnONP/RGO com

10 bicamadas, sob uma corrente aplicada de 5 µA. Como pode ser observado, o filme com RGO é o que apresenta maior duração dos seus ciclos de carga e descarga. Desta forma, ele é o que armazena mais carga, a qual é proporcional ao número de bicamadas.

As capacitâncias específicas do filme de ZnONP/RGO com 30 bicamadas em função do número de ciclos são apresentadas na Fig. 1b. Observa-se que estes valores variam muito pouco ao longo dos ciclos de operação, o que indica boa estabilidade de resposta eletroquímica dos filmes multicamadas de ZnONP/RGO.

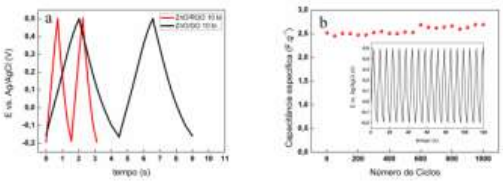


Fig 6. (a) Curvas de carga e descarga dos filmes de $(ZnONP/GO)_{10}$ e $(ZnONP/RGO)_{10}$ e (b) capacitância específica do filme de $(ZnONP/RGO)_{30}$ em função dos ciclos de operação.

4. Conclusões

O estudo da deposição dos filmes multicamadas de ZnONP com GO e RGO foi realizado por espectroscopia de absorção UV-Vis, e os resultados mostraram que quantidades iguais de nanomateriais são depositadas a cada ciclo de deposição. Além disso, o filme com GO apresentou maior adsorção de nanomateriais que o de RGO, atribuída ao maior número de sítios de ancoragem nas folhas de GO. Os deslocamentos nas bandas D e G, verificados por espectroscopia Raman, sugerem que a deposição das bicamadas ocorre por ligação covalente, formada entre as ZnONP e os grupos oxigenados nas folhas de GO (e RGO). Os filmes foram caracterizados eletroquimicamente pelas técnicas de VC e CP, sendo possível observar que o desempenho eletroquímico dos filmes com RGO é melhor que para os de GO, e que o acúmulo de carga aumenta com a deposição de mais bicamadas. Este resultado em conjunto com a estabilidade de resposta eletroquímica sugere que os filmes são candidatos promissores para serem usados como material de eletrodo em supercapacitores.

Agradecimentos

Agradecimentos a Capes e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

[1] W. Shi, J. Zhu, D.H. Sim, Y.Y. Tay, Z. Lu, X. Zhang, Y. Sharma, M. Srinivasan, H. Zhang, H.H. Hng, Q. Yan, Achieving high specific charge capacitances in Fe3O4/reduced graphene oxide nanocomposites, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3422.

[2] M.A. Gross, M.J.A. Sales, M.A.G. Soler, M.A. Pereira-da-Silva, M.F.P. da Silva, L.G. Paterno, Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing, RSC Adv. 4 (2014) 17917.

[3] K. Ariga, Y. Yamauchi, G. Rydzek, Q. Ji, Y. Yonamine, K.C.-W. Wu, J.P. Hill, Layer-by-layer Nanoarchitectonics: Invention, Innovation, and Evolution, Chem. Lett. 43 (2014) 36–68.

[4] M. Barathi, A.S.K. Kumar, C.U. Kumar, N. Rajesh, Graphene oxide–aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride, RSC Adv. 4 (2014) 53711–53721.

FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES TOWARD POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES WITH IMPROVED THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES

F.V. Ferreira[1,2*], W. Franceschi[1], B.R.C. Menezes[1], F.S. Brito[1], K. Lozano[2], L.S. Cividanes[1], A.R. Coutinho[3], G.P. Thim[1]

[1] Technological Institute of Aeronautics (ITA), Brazil; [2] University of Texas, United States. [3]Methodist University of Piracicaba (Unimep), Brazil.

**filipevargasf@gmail.com*

Abstract

In the present study, carbon nanotubes prepared by chemical vapor deposition (CVD) were functionalized with dodecylamine (CNT-DDA) and incorporated in high-density polyethylene (HDPE) matrix by melt mixing process. We showed that the functional group attached to the CNT-DDA surface is able to promote homogeneous dispersion of the carbon nanotubes in the surrounding polymer matrix due to steric hindrance, as well as improve the interfacial adhesion with the HDPE via non-covalent interactions. The better dispersion and interaction of CNT-DDA in the HDPE matrix as a function of the surface chemistry was correlated with the improved thermal and mechanical properties of the nanocomposites. The study here presented promotes further understanding of CNT functionalization mechanisms and its effect on the overall properties of polymeric nanocomposites.

Keywords: Carbon nanotubes; Surface modification; Polymeric nanocomposites; Mechanical properties

1. Introduction

Carbon nanotubes (CNT) are one of the most studied nanomaterials due to their promising mechanical, electrical and thermal properties, which make them a promising nanofillers for polymer matrices [1]. However, the strong self-interaction of CNT causes poor dispersion and weak interaction with most polymers [2]. Surface modification is one of the most commonly used strategies to improve the dispersion and interaction of CNT with surrounding polymer, and therefore, potentiates the reinforcing effect [3]. In this study we prepared dodecylamine-functionalized CNT (CNT-DDA) reinforced high density polyethylene (HDPE) nanocomposites. Our results demonstrated that the nonpolar functional group attached to the CNT-DDA plays a significant role in dispersion of CNT in nonpolar polymer matrix and it is able to promote non-covalent interactions with HDPE, thereby improving thermal and mechanical properties of nanocomposites.

2. Materials

2.1. Materials and methods

HDPE was purchased from Braskem. CNT were produced by chemical vapor deposition method (CVD), as previously described elsewhere [4]. CNT were functionalized with dodecylamine according the method reported in literature [5]. The nanocomposites were prepared with 0.8 wt.% CNT by melt mixing method.

2.2. Characterization

Fourier transform infrared (FT-IR) analysis was conducted in a Spectrum One FT-IR spectrometer (PerkinElmer). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the CNT samples was performed on a commercial spectrometer (UNI-SPECS UHV). The microstructure of the CNT was

characterized using a transmission electron microscope (TEM), FEI-TECNAI G2 with an accelerating voltage of 200 kV. The dispersion behavior of CNTs in water and xylene was studied at concentrations of 0.1 $mg.mL^{-1}$. The morphology of CNT/HDPE nanocomposites was examined using electron microscope (Philips FEG-SEM). Dynamic mechanical analysis (DMA) measurements were carried out by using a DMA Q 800 (TA Instrumental Company). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a TGA 7HT Perkin Elmer, samples were analyzed from 25 to 800 ºC, at 10 ºC/min in air.

3. Results and discussion

FT-IR spectroscopy (Fig. 1a) was used to qualitatively evaluate the changes after the surface of CNTs. All spectra showed bands at approximately 3445 and 1630 cm^{-1}, which correspond to the O-H and C=C stretching vibrations, respectively [2]. The most relevant change observed in CNT-Ac spectrum comes from the appearance of a band at 1726 cm^{-1}, which is associated with the carbonyl stretch of the carboxylic acid group [4]. After functionalization with DDA, the band at 1726 cm^{-1} almost disappeared and a new band at 1650 cm^{-1} appeared, suggesting the formation of amide functional groups on CNT-DDA [5]. The C1s XPS peak deconvolution (Fig. 1b) showed that C-C species (sp^2 hybridized carbon atoms) decreased after each step of the surface treatment, which is related to defects generated on the CNT surface during the surface modifications. The oxygen content increased from 11.4 to 18.7%, when CNT-Ac was compared to the CNT-H samples, while the oxygen content decreased after the surface modification by DDA. This behavior is related to the H_2O formation due to the coupling reaction between DDA and carboxylic groups introduced onto the surface of the CNTs after oxidation with H_2SO_4/HNO_3. Simultaneously, the sp^3 C-H species increased due to the long carbon chain contained in DDA molecules attached to the CNT-DDA surface. Moreover, the XPS spectrum of the CNT-DDA showed a new peak corresponding to the N1s (around 400.0 eV), which is due to the nitrogenated functional group incorporated on the CNT-DDA surface.

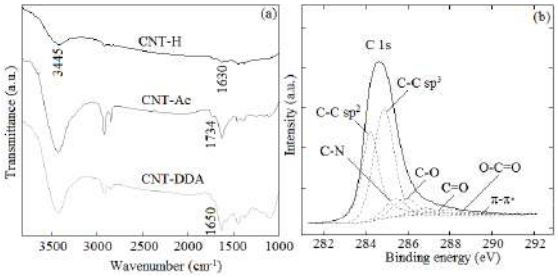


Fig. 1. (a) XPS survey spectra and (b) deconvoluted of C1s XPS spectrum.

Fig. 2a shows that CNT-H displays relatively smooth and homogeneous sidewalls, while CNT-Ac (Fig. 2b) showed thicker sidewalls. The alkane-modified CNT (Fig. 2c) also exhibited a rougher surface as well as an increase in wall defects compared to the CNT-Ac samples. Moreover, Fig. 2c shows that the CNT-DDA sample displays an additional outer layer which lacks the characteristic lines of concentric CNTs. This outer layer is related to the DDA molecules attached to the surface of the nanotube. The structural damage observed on the surface of the carbon nanotubes after each step of the surface treatment is related to the significant effect of the strong oxidizing agents on the graphitic surface of the material. This assumption was confirmed by the decrease of sp^2-hybridized carbon atoms observed in the XPS results. Fig 2d shows that CNT-H was completely non-dispersible in both water and xylene. The dispersion state of CNT-Ac (Fig. 2e) was classified as dispersed in water, while the CNT-DDA (Fig. 2f) was completely dispersible in xylene. The reasons for these occurrences are the polar groups (carboxylic groups) covalently attached on the CNT-Ac walls during surface modification with acid which increase the

polar character of the nanotubes, and the enhanced nonpolar character of the CNTs-DDA due to the nonpolar chain of DDA attached to the nanotube surface.

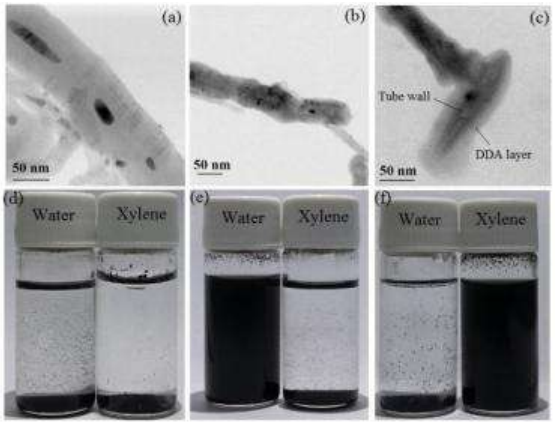


Fig. 2. Transmission electron micrographs and dispersion states in water and xylene of (a,d) CNT-H, (b,e) CNT-Ac and (c,f) CNT-DDA.

The formation of agglomerates is observed in the CNT-H based nanocomposites (red square in the Fig. 3a). Acid oxidation promoted a better dispersion, as can be observed in Fig. 3b. However, the interface between CNT-Ac and polyethylene is weak (poor wetting), as many CNTs pulled out of the matrix. CNT-DDA/HDPE composites (Fig. 3c) shows improved separation of nanotube bundles and improved interfacial interaction among the CNT with the polymeric matrix, CNT-DDA are breaking rather than being pulled-out. This behavior relates to the improved compatibility between the CNT-DDA and the nonpolar polymeric matrix. The measured Vickers hardness (Fig. 3d) for the pure HDPE matrix was 5.1 HV and it increased to 7.5 HV with the addition of CNT-H (an increase of about 47%). Hardness values for the CNT-Ac/HDPE (7.4 HV) are similar to those of CNT-H (7.5 HV). As mentioned above, steric hindrance contributions resulted in enhanced dispersibility of the CNT-Ac. However, the molecular interactions between CNT-Ac and nonpolar polymers are low. Consequently, the poor wetting of the filler by the matrix hinders an efficient load transfer effect given the poorly developed interface. The highest hardness value (7.7 HV) was observed for CNT-DDA based composites. An increase of about 50% is obtained when compared to the HDPE sample and an increase of about 4% when compared to the CNT-Ac/HDPE sample, CNTs-DDA show stronger interactions with the HDPE than the CNT-Ac.

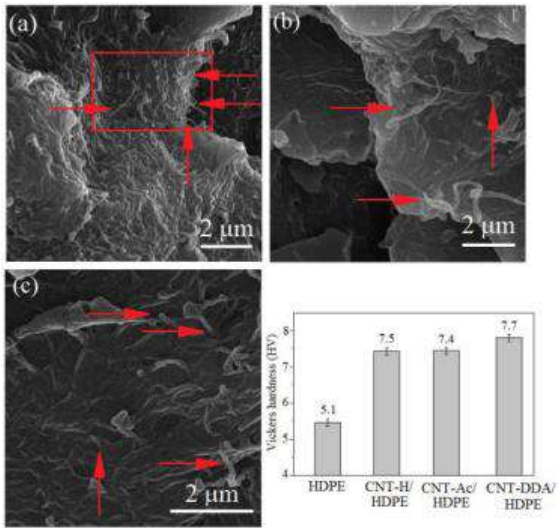


Fig. 3. (a-c) Fracture surface micrograph and (d) Vickers hardness of the neat epoxy, GO/epoxy and AGO/epoxy

CNT-DDA/HDPE nanocomposite also exhibited the highest value in T_{ONSET} (temperature at which 5% weight loss occurs) and degradation temperature (T_{MAX}; peak of the derivative TGA curve), suggesting a greater thermal stability of the nanocomposite. This enhanced thermal stability may be attributed to the uniform dispersion and improved interfacial interaction between the CNT-DDA and polyethylene.

The viscoelastic properties of the HDPE and nanocomposites were characterized by DMA (graphics are not presented here). The increase of the storage modulus of CNT-H/HDPE composites of about 3% compared with pure HDPE, indicated an effective reinforcement of the CNT. The storage

modulus of CNT-Ac/HDPE increased about 6% from values observed for the CNT-H/HDPE, while CNT-DDA reinforced polyethylene composites show the largest improvement, about 4.8% when compared to the CNT-Ac/HDPE sample, and about 14.6% when compared to the HDPE sample. The loss modulus behavior is similar to that one observed for the storage modulus: CNT-DDA > CNT-Ac > CNT-H. This behavior is also directly related to the improved carbon nanotube dispersion throughout the HDPE matrix.

It is worth to note that some authors working with amine-modified CNT and other polymeric matrices, especially epoxy resins, have observed higher increments in the thermo-mechanical properties of the nanocomposites [3]. The amino group attached on the modified CNT bonds covalently to epoxy resins, whereas in the case of the CNT-DDA samples, the prevalent bonding occurs by non-covalent interactions (van der Waals interactions) with HDPE. This conclusion is supported by computer simulation work [6], in which the interfacial strength of a CNT/polyethylene system predicted that using the covalent bonding is an order of magnitude greater (50 times) than those using the van der Waals interactions. Thus, the obtained results allow us to conclude that the overall improvements are from a synergistic effect of the improved dispersion of CNTs-DDA in the matrix and the non-covalent interfaces obtained by van der Waals interactions among the nonpolar chain of DDA and the polyethylene matrix. Moreover, the rougher surface of CNT-DDA observed in TEM micrographs (Fig. 2c) may have also contributed to strengthen the interface.

4. Conclusions

The functionalization of CNT decreases their graphitic nature. The oxidation with concentrated acids enables the dispersion of the CNTs in polar solvent, while the functionalization with DDA enables the dispersion of CNTs in nonpolar solvent. Additionally, both surface modification leads to the good dispersion of the CNTs within the HDPE matrix, whereas only the DDA modification enhances the interfacial bonding between the CNTs and HDPE matrix through van der Waals interactions, thereby improving the mechanical and thermal properties of the nanocomposites. The study here presented promotes further understanding of CNT functionalization mechanisms and its effect on the overall properties of polymeric nanocomposites.

Acknowledgements

The authors acknowledge FAPESP (Grants 2013/20218-0 and 2014/17492-6) and CNPq for financial support, and LEFE/UNESP for collaboration. We also gratefully acknowledge support received by NSF PREM award under grant No. DMR-1523577:UTRGV-UMN Partnership for Fostering Innovation by Bridging Excellence in Research and Student Success.

References

[1] ZHANG, S.et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts. Nature, v. 543, p. 234, 2017.

[2] FERREIRA, F.V. et al. Carbon nanotube functionalized with dodecylamine for the effective dispersion in solvents. Appl Surf Sci, v. 357, p. 2154–9, 2015.

[3] FRANCISCO, W. et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and mechanical property of epoxy-based nanocomposite. J Aerosp Technol Manag, v. 7, 289–93, 2015.

[4] FERREIRA, F.V. et al. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites. Appl Surf Sci, v. 389, p. 921–9, 2016.

[5] FERREIRA, F.V. et al. Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene based nanocomposites. Appl Surf Sci, v. 410, p. 267–77, 2017.

[6] LIAO, K.; LI, S. Interfacial characteristics of a carbon nanotube–polystyrene composite system. Appl. Phys. Lett. v. 79, p. 4225, 2001.

INCORPORAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO EM PROPANTES CERÂMICOS SINTÉTICOS

V.P.P. Campos[1]*; G.A.A. Labat[1], G.F.B.L. Silva[1]
[1] *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; PMT-POLI/USP*
**vitorppc@usp.br*

Resumo

De acordo com a dificuldade de extração de óleo e gás, como a necessidade de tecnologia e técnicas de alto custo, os reservatórios de hidrocarbonetos podem ser classificados como não convencionais ou convencionais. Atualmente a extração de hidrocarbonetos do xisto betuminoso, conhecido popularmente como gás/óleo de xisto, é realizada por meio da técnica de fraturamento hidráulico em reservatórios não convencionais onde utiliza-se 90,5% de água e 9,5% de propantes. A produção de produtos em nanoescala como propantes anticorrosivos, propantes inteligentes e nanotubos já é realizada em escala de toneladas por ano na Bélgica, Alemanha e na Ásia. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos a base de metacaulim ativado alcalinamente, sinterizado e contendo diferentes tipos de nanomateriais de carbono. A incorporação dos nanotubos de carbono se mostrou efetiva e foi possível observar o ferro contaminante criando uma ligação entre a matriz e o nanomaterial.

Palavras-chave: Propante cerâmico sintético, nanotecnologia, nanomateriais de carbono, fraturamento hidráulico, gás de xisto.

Abstract

Hydrocarbon reservoirs can be classified as unconventional or conventional depending on the oil and gas extraction difficulty, such as the need for high-cost technology and techniques. The hydrocarbon extraction from bituminous shale, commonly known as shale gas/oil, is performed by using the hydraulic fracturing technique in unconventional reservoirs where 90.5% water and 9.5% of proppants is used. The production of nanoscale materials such as anticorrosive and intelligent proppants besides proppants with carbon nanotubes is already carried out on a scale of tonnes per year in Belgium, Germany and Asia. This article presents the development of synthetic ceramic proppants made of alkaline activate metakaolin, sintered and containing different types of carbon nanomaterials. The carbon nanotubes incorporation proved effective and was possible to observe the iron contamination creating a bond between the matrix and the nanomaterial.

Key-words: synthetic ceramic proppant, nanotechnology, carbon nanomaterial, hydraulic fracturing, shale gas.

1. Introdução

Reservatórios não convencionais de óleo/gás são os principais propósitos para utilização da técnica de fraturamento hidráulico. Essa técnica pode melhorar o nível de produção de poços de petróleo e de gás ao longo do processo de produção ou para produzir em camadas de baixa permeabilidade[1].

As etapas que envolvem o fraturamento hidráulico após a análise geológica, de prospecção do petróleo e da avaliação das formações, podem ser resumidas em: I-Perfuração; II-Completação; III-Estimulação (aplicação do fluido de fraturamento) e IV-Acidificação (se

necessário). O fluido de fraturamento, aplicado em alta pressão em diferentes estágios na etapa de estimulação ("*pad*"e"*slurry*"), normalmente é composto por 90% de água, 4,5% de propante (agente escorante) e 0,5% de aditivos[2].

A bauxita, o caulim e outros minerais ricos em aluminossilicatos são as matérias-primas comumente utilizadas na confecção do propante cerâmico sintético[3]. O metacaulim (MTC) tem sido estudado como uma possível matéria-prima, em duas rodas de produção: com adição de reagentes alcalinos para a geopolimerização do MTC e por meio da sinterização do MTC[4,5]. A introdução de nanocarbonos em mais de MTC também tem sido explorada a fim de obter um melhor desempenho mecânico[6].

Com o objetivo de melhorar o desempenho da técnica de fraturamento, aumentando a produtividade e diminuindo ou evitando possíveis impactos ambientais[7], diversos pesquisadores e empresas trabalham para o desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos avançados. Estudos nanotecnológicos são desenvolvidos como sensores (utilizando nanotubos de carbono)[8], nanopartículas contrastanteaplicando ressonância magnética nuclear (RMN) para localizar as partículas[9], contrastes e sensores obtidos de nanomateriais ou nanoestruturas como nano robôs podem ser adicionados no fluido de fraturamento ou transportados nos poros dos propantes[10] ou revestimentos especiais de polímeros inteligentes/multifuncionais[11].

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos a base de MTC contendo NaOH e nanocarbonos: negro de fumo, nanotubos de carbono e grafeno. O objetivo é alcançar a resistência mecânica mínima de 4K (4.000 psi) e introduzir o nanocarbono na matriz cerâmica.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A matriz é composta de 57% de SiO_2 e 34% de Al_2O_3 (9% restantes referentes a pequenas quantidades de CaO, MgO, SO_3, Na_2O, Fe_2O_3 e TiO_2)., metacaulim fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil, tipo HP Ultra. Também foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH, PA, 99%, microperolado) em baixa quantidade (3,0, 3,7 e 4,4M), fora da proporção para formação de um geopolímero. Os nanomateriais de carbono utilizados foram negro de fumo (NF, Cancarb, THERMAX®), nanotubos de carbono (NTC, Chip Tubes USA - China, industrial grade, >95%, 30-50 nm diâmetro, multicamadas, comprimento 10-20μm) e grafeno reduzido (GR) por meio de grafite (Grafite do Brasil, 99,98%). Como aglomerantes foram utilizadas dextrina (goma arábica) e água, também agindo no controle da granulação.

2.2. Metodologia

Para a produção das amostras a metodologia adotada foi a mistura intensiva da composição obtida por meio de um Estudo de Experimentos (DOE - "*Design of Experiments*") resumida conforme a Tabela 1.

Para dispersão do NF (0,2% em massa total) foi realizada uma agitação intensiva durante 10 minutos em um moinho de alta energia (SPEX modelo 8000M), em solução com água destilada, policarboxilato, PABA e $NaNO_2$. Já para a dispersão do NTC também foi realizada a dispersão intensiva no moinho de alta energia (SPEX 8000M) em solução de NaOH.

O procedimento de obtenção do óxido de grafeno (OG) e do GR foi realizado por meio do método de Hummers modificado[12]e a suaredução foi realizada com pó de alumínio e solução de 15M de NaOH.

As amostras foram produzidas por meio de um misturador intensivo EIRICH modelo R02. Ao todo foram realizadas seis etapas de produção utilizando as composições descritas na Tabela 1. A Figura 1 apresenta o fluxograma resumido do procedimento utilizado para a obtenção das amostras estudadas. A sinterização foi realizada nas temperaturas de 1100, 1200, 1300 e 1400ºC durante 2h.

Tabela 1. Composições utilizadas para a produção das amostras.

Amostras	MTC [g]	NTC [g]	NF [g]	GR [g]	Água[mL]	Solução de NaOH 3.,0; 3,7 e 4,4 M [mL]	Tempo de granulação
MTC 3.0, 3,7 e 4,4M	2.000	-	-	-	500	200	7 min 35 seg
MTC-NTC		4.0	-	-	620		20 min
MTC-NF-I		-	4.0 (I)	-	500		9 min
MTC-NF-II		-	4.0 (II)	-	500		11 min
MTC-NF-III		-	4.0 (III)	-	560		11 min 10 seg
MTC-GR		-	-	0.0015	590		2 min 33 seg

Figura 1. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras.

Os ensaios de distribuição granulométrica, teste de esmagamento ("crush test"), turbidez, esfericidade e arredondamento (K&S) e densidade aparente foram realizados conforme a norma API RP 19C e NBR ISO 13503-2.

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG – INSPECT F50) como objetivo de comprovar e analisar a distribuição do nanomaterial presentes nas amostras.

3. Resultados e Discussões

As análises realizadas pelo grupo do Laboratório de Moagem de Alta Energia e de Materiais de Carbono[4,5] (LM^2C^2, PMT, EPUSP) são apresentadas. Este trabalho também realiza a continuidade com os resultados de incorporação dos nanocarbonos.

A resistência mecânica ao esmagamento foi realizada seguindo a norma API RP 19C e apresentou melhor desempenho para a amostra de MTC com 3,7M de NaOH, sinterizada a 1300ºC durante 2h. Essa amostra obteve um valor de 4K , possibilitando a sua aplicação em reservatórios de até 4.000 psi. Esse valor é referente aos propantes da categoria de areia.

Na amostra MTC-NTC os nanotubos de carbono foram observados junto às lamelas de metacaulim. Já na micrografia da Figura 3.e. foi detalhado o NTC em um dos poros da esfera e os diâmetros dos nanotubos observados variam entre 60 e 180 nm. Na maior parte da amostra de GR com alumínio em pó e solução de 15M de NaOH foi possível observar a formação de cristais de $NaAlO_2$, conforme apresenta a micrografia na Figura 3.f. Isso indica a necessidade de uma pré-lavagem do material para a remoção dos cristais e, desta forma, a possível observação do produto final.

É possível observar uma camada de GR por meio da micrografia da Figura 3.g onde existem algumas dobras e também notamos que a camada apresenta transparência. Por fim, a micrografia da Figura 3.h apresenta uma amostra de propante de MTC contendo 15M de NaOH e 0,03% em massa de GR onde são observadas placas de GR. A variação do tamanho das placas pode ser proveniente da etapa de granulação no misturador intensivo.

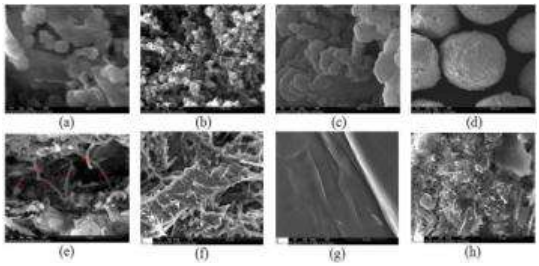


Figura 3. (a) amostra de MTC, (b) amostra de NF, (c,d) amostra MTC-NF-III, (e) amostra de MTC contendo 0,2% em massa de NTC, (f) cristais de $NaAlO_2$ da redução do OG, (g) folhas de GR e (h) MTC 4,4M com GR.

A amostra MTC-NTC foi submetida a sinterização a 1300ºC, com taxa de 10 K/min no aquecimento e 40 K/min no resfriamento ao atingir 1300ºC e em atmosfera inerte de argônio 99,999% (ultra puro, UP). Esse tratamento foi realizado a fim de observar o efeito da temperatura de sinterização na amostra contendo nanocarbono (NTC). As partículas brancas

foram identificadas por meio da análise de EDS como sendo ferro e foi observada a redução do diâmetro dos NTC. Outro detalhe que podemos observar na Figura 4 é que os NTC saem da matriz de forma cônica (na interface NTC/matriz) e percorrem aleatoriamente se conectando até uma partícula de ferro. O ferro é proveniente do processo de obtenção do NTC por meio da pirólise de cânfora e ferroceno.

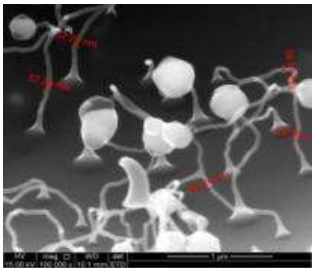


Figura 4. Micrografia de MEV da amostra MTC-NTC contendo 0,2% de NTC em massa, após a sinterização a 1300ºC em atmosfera inerte de argônio 99,999% (UP).

O estreitamento, a identificação dos NTC e a agregação do ferro nos poros junto com o NTC indicam o efeito da sinterização na amostra e principalmente indica que o NTC não sofreu oxidação, perdendo a sua função de possível carregador/transportador de outros elementos.

4. Conclusões

A rota de produção em escala laboratorial do material utilizando MTC apresentou ser eficiente e adequada. O MTC utilizado como matéria-prima apresentou qualidade satisfatória em termos de arredondamento, esfericidade e resistência mecânica antes do tratamento térmico (sinterização).

Os ensaios de resistência à compressão alcançaram o valor de 4K, possibilitando a aplicação do material em reservatórios de pressão de esmagamento de até 4.000 psi.

A observação da dispersão desses nanocarbonos na matriz cerâmica granulada bem como a presença do NTC após a sinterização podem abrir novas oportunidade de desenvolvimento em propantes funcionalizados de nanocarbono-cerâmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes, CNPq e a ANP pelo auxílio em recursos e a empresa Metacaulim do Brasil pela matéria-prima fornecida.

Referências

[1] Aproveitamento de Hidrocarbonetos em Reservatórios Não Convencionais no Brasil, CTMA/PROMINP, Projeto MA 09 (2016).

[2] SMITH, M. B.; MONTGOMERY, C. T., Hydraulic Fracturing. Boca Raton, FL: CRC Press, (2015).

[3] DROPPERT, D.; FIORE, P., DESSUREAULT, Y. e CARDARELLI, F. . Canadian Patent Application. OPIC CIPO 191, CA 2 329 834, Ottawa-Hull KA1 0C9 (2002).

[4] CAMPOS, V. P. P.; LABAT, G. A. A.; SANSONE, E. C.; GOUVEA, D. e SILVA, G. F. B. L., Development of Sodium Hydroxide-Activated Metakaolin with Nanocarbon Materials as Synthetic Ceramic Proppants. Clem: submitted to Journal of Materials Research (2016).

[5] CAMPOS, V. P. P.; LABAT, G. A. A.; SANSONE, E. C.; GOUVEA, D. e SILVA, G. F. B. L., Proppants Development and the Shale Oil and Gas Market Perspective. Clem: submitted to Journal of Materials Research (2016).

[6] GOLDONI, A. G. L. P., Geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono. [S.l.]: Novas Edições Acadêmicas (2014).

[7] KRISHNAMOORTI, R. Extracting the benefits of nanotechnology for the oil industry. J. Petroleum Technol., (2006).

[8] BARRON, A. R. et al. Big Things in Small Packages. Oilfield Review, v. 22, n. 3, p. 38-49, (2010).

[9] JOHNSON, K. Nanoscale Technologies Leap From Science Fiction Into Real-World Engineering. The American Oil & Gas Reporter, p. 1-7, July (2010).

[10] RYOO, S. et al. Theoretical and experimental investigation of the motion of multiphase fluids containing paramagnetic nanoparticles in porous media. Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, Italy, p. 19-22, Sep (2010).

[11] BOURA, S. H. . M. S. M. P. A. A. A. Smart and multi-functional coatings based on Micro/Nano sized additives and their implementation. Proceedings of the SPE International Conference on Oilfield Corrosion, Aberdeen, United Kingdom, p. 24-25 (2010).

[12] NEGRETI, M. A. P. Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafite reduzido. São Paulo: Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2016).

A INFLUÊNCIA DO ADITIVO MAGNÉTICO NAS PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

A.G.D. Impere[1,2]; S. F. Quirino[3]; E. S. Gonçalves[2]; A.M. Gama[2]
[1] *Universiade Federal de São Paulo*
[2] *Instituto de Aeronática e Espaço*
[3] *ETEP Faculdades*
anagabyimpere@gmail.com

Resumo

Os filtros eletromagnéticos são compósitos onde o elemento de carga exibe propriedades dielétricas e ou magnéticas, onde visa absorver radiação de alta intensidade da onda eletromagnética. O estudo tem o intuito de analisar o desempenho de interação onda-matéria de compósitos de óxido de grafeno reduzido e tratado termicamente a 400°C com aditivos magnéticos diferentes: ferrita de Mn-Zn e ferrocarbonila incorporados em uma matriz polimérica de resina epóxi. A caracterização do filtro foi realizada usando-se técnicas, sendo: a dispersão múltipla da onda eletromagnética incidente e a utilização de materiais com perdas eletromagnéticas intrínsecas, estudando-se a eficiência do compósito em uma banda larga de frequência e, com objetivo de ter aplicações diversas na área civil e militar. Os parâmetros analisados foram a permissividade dielétrica e permeabilidade magnética. A permissividade elétrica dos compósitos aumenta com a presença de óxido de grafeno reduzido, onde a ferrita de Mn-Zn contribui para permissividade elétrica, e a permeabilidade magnética é melhorada com a presença da ferrocarbonila.

Palavras-chave: Filtros eletromagnéticos, Permissividade elétrica, Permeabilidade magnética, óxido de grafeno

.

ABSTRACT

Electromagnetic filters are composites where the charge element exhibits dielectric and / or magnetic properties, where it aims to absorb high intensity radiation from the electromagnetic wave. The study aims to analyze the performance of wave-matter interaction of thermally treated and reduced graphene oxide composites at 400 ° C with different magnetic additives: Mn-Zn ferrite and ferrocarbonyl incorporated in a polymer matrix of epoxy resin. The characterization of the filter was carried out using techniques such as: the multiple dispersion of the incident electromagnetic wave and the use of materials with intrinsic electromagnetic losses, studying the efficiency of the composite in a wide band of frequency and, in order to have applications civil and military areas. The analyzed parameters were dielectric permittivity and magnetic permeability. The electrical permissiveness of the composites increases with the presence of reduced graphene oxide, where the Mn-Zn ferrite contributes to electrical permissiveness, and the magnetic permeability is improved with the presence of the ferrocarbon.

Key words: Electromagnetic filters, Electrical permissiveness, Magnetic permeability, graphene oxide

1. Introdução

O aumento da necessidade por filtros e/ou sensores eletromagnéticos tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nas últimas décadas. Impulsionadas principalmente por aplicações nas áreas militar e civil, tais pesquisas reúnem profissionais de diferentes áreas. A radiação eletromagnética indesejada é a responsável por um tipo específico de poluição ambiental, conhecido como interferência eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*) [1].As aplicações desses materiais concentram-se no setor da indústria de telecomunicações e aeronáutica, podendo relacionar desde blindagem em ambientes com fontes intensas de RF (radio frequência), controle de interferência eletromagnética a redução de assinatura radar (RCS – *radar cross section*) em aeronaves e dispositivos [2].O funcionamento de um filtro eletromagnético se dá pelo cancelamento de fases e espalhamento da onda eletromagnética incidente, e o uso de materiais com perdas magnéticas e dielétricas intrínsecas dentro da faixa de frequências de interesse. Materiais como o carbono e os polímeros condutores atenuam a onda incidente via mecanismos

de perdas dielétricas e as ferritas por perdas magnéticas. A utilização de materiais com características descritas anteriormente envolve, de maneira geral, a atenuação da energia do campo eletromagnético incidente pela conversão da energia da onda em calor. Quando há absorção simultânea dos campos magnético e elétrico são chamados de filtros híbridos para frequência de RF, onde as perdas são resultantes de variados efeitos que acontecem a nível atômico e molecular [2]. Na prática são considerados apenas os efeitos cumulativos das perdas e, portanto, é suficiente relacionar todos os seus mecanismos com a permissividade (ε) e permeabilidade (μ) do material. Essas grandezas físicas podem ser expressas na forma complexa (equações 1 e 2):

$$\varepsilon r = \varepsilon' r + i\,\varepsilon'' r \quad (1)$$
$$\mu r = \mu' r + i\,\mu'' r \quad (2)$$

Onde εr e μr são a permissividade e permeabilidade relativas, as quais estão normalizadas pelos valores no vácuo ε_0 e μ0. As partes reais das grandezas, ε'r e μ' r, estão relacionadas com energia armazenada, enquanto que as partes imaginárias, ε"r e μ"r, estão relacionadas com as perdas[2]. O material em destaque para produção do compósito é o óxido de grafeno, onde sua estrutura consiste em uma monocamada grafítica no disposto no arranjo hexagonal, formando um aspecto atômico que vem ganhando destaque no ramo científico devido as suas propriedades físico-químicas e podendo atuar em diversas aplicações na produção de sensores, capacitores, célula eletro voltaicas, entre outros; o que torna o grafeno um material que pode contribuir; para grandes avanços tecnológicos[3]. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do aditivo magnético (ferrocarbonila e ferrita de manganês-zinco) nas propriedades eletromagnéticas como permissividade/permeabilidade complexas e refletividade do óxido de grafeno reduzido (rGO) incorporados na matriz polimérica na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz.

2. Materiais e métodos

Foram utilizadospós de ferrocarbonila e ferrita de Mn-Zn (como aditivo magnético), o óxido de grafeno reduzido (como aditivo dielétrico) e resina epóxi. As matérias primas foram pesadas em recipientes adequados e a pesagem da resina epóxi e do catalisador foi feita na proporção de 1:10. Após a homogeneização, acrescentaram-se os aditivos magnético e dielétrico. Após a completa homogeneização da mistura, foram vertidas no molde de espessura de 2,0 mm e curadas em temperatura ambiente durante 24h. Após a cura do compósito, as amostras foram retiradas do molde. A tabela 1 apresenta a concentração em massa para os aditivos magnéticos e dielétricos utilizados no processamento dos compósitos. Foi utilizada a relação em massa de 60% aditivos magnéticos e dielétricos, e 40% de resina polimérica.

Tabela 1 – Concentrações dos aditivos dielétricos e magnéticos

	Ferrita de Mn-Zn (%w/w)	Óxido de grafeno reduzido (% w/w)	Ferrocarbonila (%w/w)
Amostra A	60,00	0	-
Amostra B	59,75	0,25	-
Amostra C	59,50	0,50	-
Amostra D	-	0	60,00
Amostra E	-	0,25	59,75
Amostra F	-	0,50	59,50

O método de caracterização eletromagnética do compósito baseou-se na técnica de medidas de transmissão/reflexão em guia de ondas retangular, utilizando-se um analisador de rede vetorial (VNA) HP8510C na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz.

3. Resultados e Discussões

AsFigura 1 e 2 apresentam as curvas de permissividade real (ε') e imaginária (ε'')

para as amostras A, B, C, D, E e F. Observou-se que tanto o valor de ε' quanto de ε'' aumentaram com a adição de rGO. Para ε', a capacidade de armazenamento naamostra com ferrita de manganês-zinco apresentaram maiores valores em relação as amostras com aditivo ferrocarbonila. As amostras A, B e C demonstrou pico na região de 10,5 GHz. Com a concentração de 0,25 w/w de rGO (amostra B e E) houve evidente contribuição para ε'.Já para ε'', a dissipação foi maior na amostra C (0,50% w/w de rGO). Esse efeito pode estar relacionado com a absorção não alinhada da onda eletromagnética devido à distribuição não ordenada (aleatória) das partículas de óxido de grafeno reduzido, como aglomerados, distanciamento dos grãos dos compostos e mistura heterogênea, o que pode levar a alterações dos valores de permissividade elétrica do material. Nas amostras que contém ferrita de manganês-zinco ocorreu uma queda na região de 10,5 GHz. Os compósitos D, E e F permanecem valores constantes com o aumento da frequência

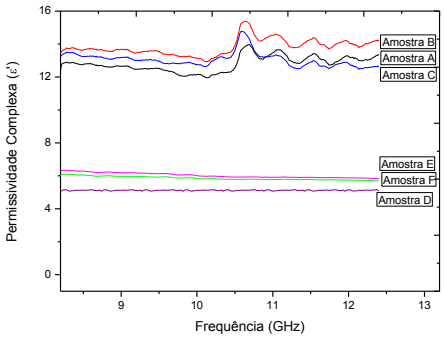


Figura 1 – Curvas de permissividade real (ε') das amostra A, B, C, D, E e F.

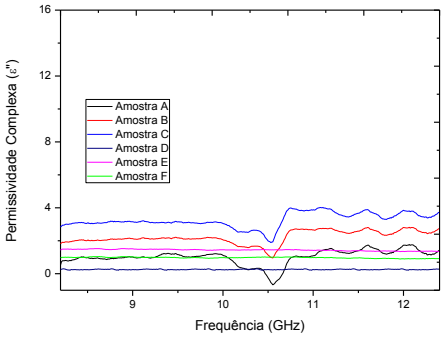


Figura 2 – Curvas de permissividade imaginária (ε'') das amostra A, B, C, D, E e F.

No caso da permeabilidade real e imaginária (μ' e μ'') (Figura 3 e 4) observou-se que com a adição de óxido de grafeno reduzido na ferrocarbonila a curvas permaneceram constantes ao longo de toda faixa de frequências. Isso ocorre, devido ao fato dorGO ser um aditivo dielétrico, o mesmo não interfere no valores de permeabilidade magnética. Porém, os valores μ' das amostra D, E e F houve acréscimo na capacidade de armazenamento.

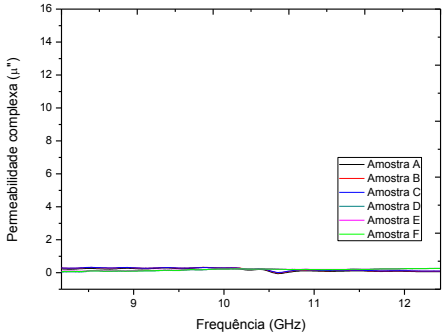


Figura 3– Curvas de permeabilidade real (μ') das amostra A, B, C, D, E e F.

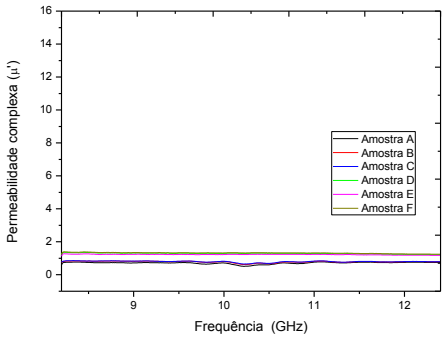


Figura 4– Curvas de permeabilidade imaginária (μ'') das amostra A, B, C, D, E e F.

Observou-se quea variação na concentração de óxido de grafeno reduzido interfere nos valores de refletividade (Figura 5). Esta é a atenuação máxima da onda incidente e indica a frequência com a qual o material oferece as suas melhores propriedades de atenuação da onda. A frequência da perda mínima por reflexão é

deslocada coma adição de óxido de grafeno reduzido nas amostras.

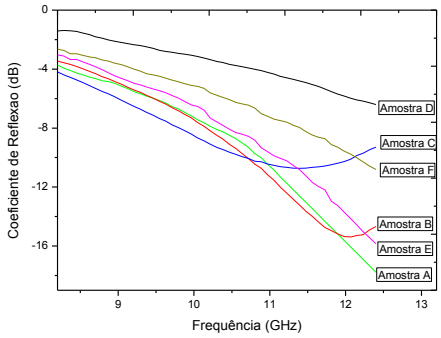


Figura 5 – Curvas de coeficiente de reflexão das amostras A, B, C, D, E e F.

As amostras com aditivo de ferrita manganês-zinco, o coeficiente de reflexão é alterado, com aumento da concentração de rGO a capacidade de atenuação é diminuída, o valor da refletividade foi alterado de -15dB equivalente a 96,9 % de energia absorvida (tabela 2) para -10dB para as amostras B e C, respectivamente. O maior valor de refletividade foi encontrado para a amostra A (60% w/w ferrita de Mn-Zn e sem a adição de rGO) apresentando -21dB, ou seja, 99% de absorção de energia incidente. Nas amostras com a presença de ferrocarbonila, houve influência com adição de óxido de grafeno reduzido, onde os melhores valores apresentados de coeficiente de reflexão foi para a amostra E (0,25 w/w de rGO), com -15dB equivalente a 96,9 % de energia absorvida.

Tabela 2 – Relação entre refletividade e porcentagem de energia absorvida [1].

Refletividade (dB)	Energia Absorvida (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

4. Conclusões

O trabalho apresentou o efeito de aditivos magnéticos e/ou dielétricos no comportamento das propriedades eletromagnéticas (permissividade elétrica, permeabilidade magnética e refletividade) de filtros eletromagnéticos, sendo verificado que através da combinação de diferentes aditivos é possível obter absorvedores híbridos do tipo banda larga. A ferrita de manganês-zinco demonstrou destaque nas propriedades eletromagnéticas do óxido de grafeno reduzido, porém com aditivo magnético ferrocarbonila, o comportamento da refletividade foi evidente no aditivo dielétrico (rGO). Portanto, os aditivos magnéticos com a junção de óxido de grafeno reduzido mostraram-se eficientes como filtros absorvedores de radiação na faixa de micro-ondas.

Agradecimentos

Ao CNPQ pelo apoio financeiro e ao IAE.

Referências

[1] A. M. Gama / M. C. Rezende, Estudo da influência dos parâmetros de concentração de ferro carbonila e espessura em medidas de refletividade MARE.
[2]] I. L. T. Albuquerque / K. R. O. Pereira / M. R. F. dos Santos / D. R. Cornejo / A. C. F. M. Costa, Avaliação das propriedades magnéticas da ferrita MnZn modificada com agente silano, objetivando seu uso como biossensor, XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014
[3] Singh, V./ Joung, D./ Zhai, L./ Das, S./ khondaker, S. I./ Seal, S., Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Material Science, v. 56, p. 1178-1271, 2011.

PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO MAGNÉTICOS POR PLASMA FRIO – RESULTADOS PARCIAIS

K.D. Mannrich*[1], L. Cottet[1], L.O de B. Benetoli[1], N.A. Debacher[1].
[1] *Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.*
*karina.mnn@gmail.com; leilacottet@hotmail.com

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma técnica de produção de nanotubos de carbonomagnéticos (CNTMs). Amostras de negro de carbono e óxido de ferro foram tratadas usando um reator de plasma frioe se reestruturaram em CNTMs. A atmosfera utilizada para gerar o plasma frio foi a de nitrogênio. Análises de microscopia, Energia Dispersiva de raios-X, difração de raios-X, potencial zeta e infravermelhoforam utilizadas para estudar o material. Tratamentos por plasma frio são considerados uma tecnologia verde e tem algumas vantagens em relação aos métodos convencionais de produção de materiais.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono magnéticos, plasma frio, negro de carbono.

Abstract

In this work, a technique for the production of carbonomagnetic nanotubes (CNTMs) was developed. Samples of carbon black and iron oxide were treated using a cold plasma reactor and restructured into CNTMs. The atmosphere used to generate the cold plasma was that of nitrogen. Microscopy analyzes, X-ray Dispersive Energy, X-ray diffraction, zeta potential and infrared were used to study the material. Cold plasma treatments are considered a green technology and have some advantages over conventional methods of producing materials.

Keywords: Carbon nanotubes, cold plasma, carbon black

1. Introdução

CNTs apresentam propriedades únicas de resistência mecânica, condutividade térmica e condutividade elétrica[1,2,3]. Existem três tipos básicos de CNTs, os de parede simples (SWCNT), os de parede dupla (DWCNT) e os de parede múltipla (MWCNT)[1,2]. Atualmente, os principais métodos de produção de CNTs são: descarga por arco, ablação a laser, deposição de vapor químico e jato de plasma[1,2,3]. Estas técnicas têm algumas desvantagens quanto ao uso de catalisadores metálicos, desgaste de eletrodos e alto custo de energia, justificando a busca e o desenvolvimento de novos métodos de produção[1]. O tratamento por plasma frio (NTP) pode ser uma alternativa, limpa e econômica aos processos químicos convencionais[4]. As tecnologias NTP são eficientes para gerar espécies químicas altamente reativas no meio de reação, como radicais livres,elétrons de alta energia, íons, átomos e moléculas excitadas, acompanhados de ondas de pressão e emissão de luz ultravioleta[4,5].Um exemplo de tratamento por NTP é o do negro de carbono (CB), que consiste em partículas de carbono amorfo (hidrofóbicas) que podem ser obtidas por decomposição térmica de hidrocarbonetos[6].

Outros materiais de grande interesse científico, que vem sendo estudados são os óxidos de ferro. Esses materiais podem ser magnéticos e apresentam vantagens por serem atóxicos, estáveis, terem biocompatibilidade e baixo custo de síntese. Os óxidos de ferroapresentam diversas aplicabilidades principalmente na área médica e tecnológica[7,8]. Neste trabalho o óxido de ferro utilizado é a magnetita.

Este trabalho apresenta resultados parciais relacionados ao desenvolvimento de uma nova técnica para a produção de CNTMs a partir de CB e magnetita tratados simultaneamente por NTP em meio aquoso. Características como morfologia, composição química e estrutura cristalina do produto obtido foram investigadas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O CB utilizado foi obtido a partir de pirólise de metano[6]. A magnetita nanoestruturadautilizada foi produzido por co-precipitação. O CNTs comerciais possuem diâmetro entre 20-40 nm e foram fornecidos pela Nanostructural &amorphose materials Inc. A figura 1 mostra o sistema de NTP utilizado neste trabalho[4].

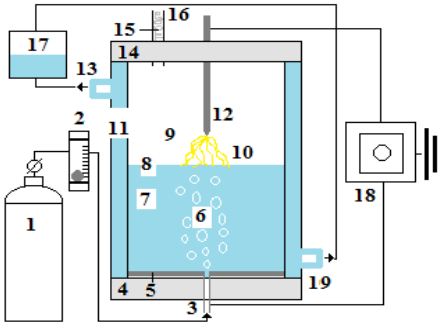


Figura 1. Desenho esquemático do sistema NTP:

(1) Cilindro N_2; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás; (4) tampa de teflon; (5) eletrodo; (6) bolhas de gás; (7) meio aquoso; (8) superfície da água; (9) atmosfera gasosa; (10) descarga NTP; (11) jaqueta de água; (12) eletrodo; (13) saída de água; (14) tampa de teflon; (15) lã de vidro; (16) saída de gás; (17) banho térmico; (18) fonte de energia 220 V; (19) entrada de água[4].

2.2. Metodologia

A magnetita nanoestruturada foi produzida por co-precipitaçãoa partir de cloreto de ferro, sulfato de ferro (2:1) e hidróxido de amônio (1M). Os dois sais de ferro foram colocados sob agitação mecânica (750 rpm) e a solução de hidróxido de sódio foi adicionada por gotejamento até a formação da magnetita.

As condições experimentais do NTP foram: meio aquoso (água deionizada); gás N_2 (0,1 $L.min^{-1}$); potência aplicada de 60 W (RMS); tempo de tratamento de 2 h;temperatura de 20˚C. A amostra de CNTM tratada em NTP foi filtrada e seca a 60 ˚C.

Um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JEOL JSM-6701F (FE-SEM) acoplado a um Espectrômetro de raios-X com dispersão de energia (EDX) foi utilizado para estudar a morfologia dos CNTs. O infravermelho da amostra foi realizado em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR para comprovação dos grupos funcionais presentes no material. A difração de raios-X da amostra foi realizada em um difratômetro Breker, modelo D2PHASER antes e após o tratamento por NTP essa análise foi utilizada para estudar as modificações na cristalinidade após o tratamento.

3. Resultados e Discussões

A figura 2 mostra os resultados de FE-SEM para a amostra de CB.

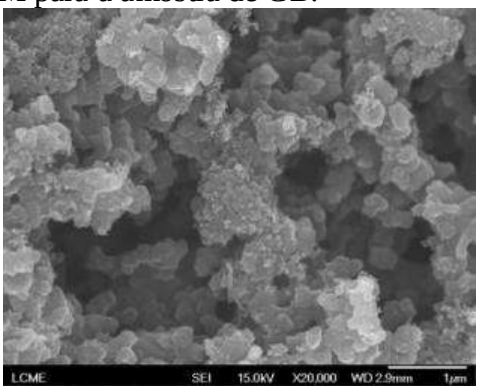


Figura 2. FE-SEM do CB.

As partículas possuem tamanhos entre 50 e 500 nm e estão dispostas em formas de aglomerados com estrutura amorfa[6].

A figura 3 mostra as imagens de FE-SEM para a magnetita.

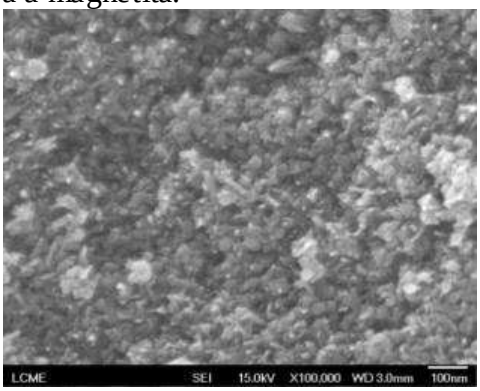


Figura 3. FE-SEM magnetita

As nanopartículas de magnetita produzidas por co-precipitação tem distribuição uniforme e tamanhos entre 30 e 50 nm.

A figura 4 mostra o FE-SEM para a amostra CNTM.

Na figura 4 é possível observar a presença de materiais com morfologia e estrutura semelhantes à CNTs. Os tamanhos observados são compatíveis com estas estruturas[11,12]. Também podem ser observadas estruturas amorfas e aglomeradas, que podem ser CB que não se reestruturou em CNTs ou até mesmo óxido de ferro aglomerado. Assim, na amostra CNTM temos uma mistura de materiais, a possível presença de CNT, que se formou durante o tratamento NTP e a produção de um novo nanocompósito com características hidrofílicas e magnéticas.

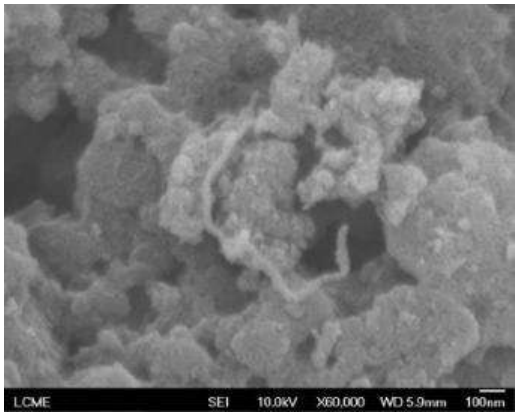


Figura 4. FE-SEM de CNTM.

De acordo com Cottet o negro de carbono tratado por NTP nas mesmas condições deste trabalho(sem a presença de óxido de ferro no meio) formou CNTs hidrofílicos (CNTH) e CB hidrofílico, semelhantes aos observados na figura 4[13].

Assim, os resultados de FE-SEM sugerem que foram formados CNTs durante o tratamento por plasma frio e que estas estruturas podem estar recobertas por magnetita, já que a amostra como um todo apresenta características magnéticas.

A figura 5 apresenta um comparativo da solubilidade em meio aquoso das amostras: CNTM, CB tratado por plasma frio sem magnetita[13] e CNT comercial.

Na figura 5 (a) podemos observar que a amostra CNTM ficou hidrofílica e apresenta características magnéticas quando exposta a um campo magnético permanente. A solução ficou amarelada, possivelmente pela presença de $FeCl_3$utilizado na produção da magnetita. Na amostra (b) o CB tratado por plasma frio sem a presença de magnetita ficou hidrofílico, ou seja, fica disperso em meio aquoso, conforme foi descrito por Cottet [13]. Na amostra (c) o CNT comercial por diferença de densidade ficou depositado no fundo do recipiente, ou seja, o material é hidrofóbico.

Figura 5. Comparativo de solubilidade.(a) CNTM; (b) CB tratado por plasma frio[13]; (c) CNT comercial sem tratamento.

Assim, observamos que o tratamento por plasma frio, do CNTM e do CB, produziu materiais que se solubilizam melhor e apresentam características hidrofílicas em meio aquoso[13]. O nanocompósito produzido neste trabalho CNTM além de ser hidrofílico apresentou excelentes características magnéticas.

Para tentarmos identificar quais grupos funcionais estão presentes no CNTM para torná-lo hidrofílico a análise de FTIR foi realizada e é apresentada na figura 6.

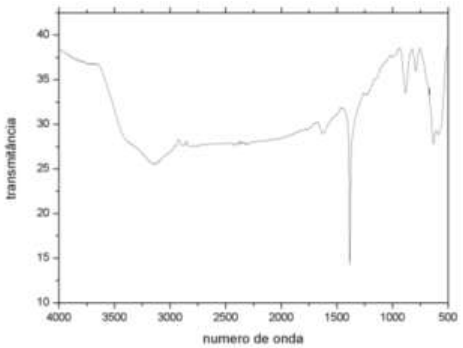


Figura 6. FTIR de CNTM.

Na análise de FTIR pode-se identificar as bandas em 583 cm^{-1},792 cm^{-1}, 892 cm^{-1}, 1650cm^{-1} banda entre 3600-2950 cm^{-1}que são características da magnetita e são visíveis no espectro após o tratamento com plasma. Assim, o CB pode ter sido recoberto por magnetita e por isso ficou

hidrofílico, porém para confirmar este resultado mais análises químicas precisam ser realizadas.

Para análise estrutural do material foram realizadas por difração de raios-X, o resultado é apresentado na Figura 7.

Na figura 7 (a) é possível observar que a amostra a apresenta dois picos em 25,90°e 43,2° relativos às estruturas de carbono com um arranjo de átomos hexagonal, ou seja, a maior parte das ligações são sp^2ao carbono[14]. Em (b) temos o espectro característico da magnetita. Já na amostra (c) de CNTM vemos que parte do espectro da magnetita é reproduzido e que as bandas entre 20° e 40° se dividem, assim seria necessário fazer a deconvolução para termos uma ideia mais aproximada das modificações que ocorreram durante o tratamento de plasma frio. Quando analisamos os espectros em relação à magnetita, é possível verificar as bandas referentes a esse material continuam as mesmas no espectro de CNTM, ou seja, a magnetita mantém sua estrutura cristalina.

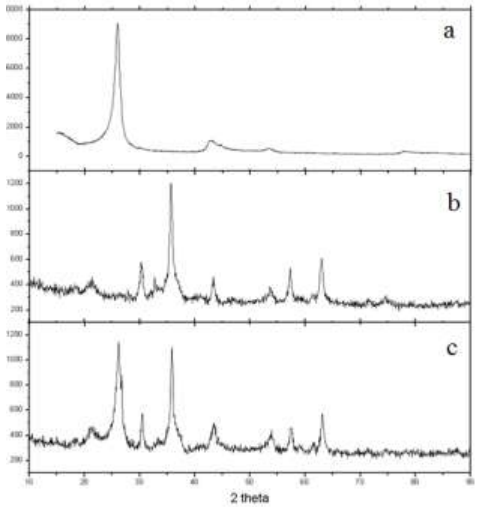


Figura 7. Espectros de difração de raios-X. (a) CB sem tratamento; (b) óxido de ferro; (c) CNTM.

Este trabalho apresentou os resultados parciais e indica que um novo nanocompósito foi produzido, porém para a confirmação de sua estrutura e características físicas e químicas mais análises químicas são necessárias.

4. Conclusões

O método de produção de CNTMs descrito neste trabalho traz uma alternativa para produção de nanoestruturas de carbono com características magnéticas.

Foram apresentados resultados parciais e mais análises químicas serão necessárias para que a produção do compósito de CNTM seja confirmada.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e do CNPq. Gostaríamos também de agradecer ao LCME da UFSC pelas análises de microscopia.

Referências

[1] YING L. S. et al. Continuous production of carbon nanotubes – A review. **Journal ofIndustrial and Engineering Chemistry,** v.17, p. 367-376, 2011.

[2] JAURIS, I. et al. Production of carbon nanotubes by chemical vapor deposition technique. **Revista Disciplinarum Scientia,** v.12, p.125-137, 2011.

[3] HERRERA-HERRERA, A. V. et al. Carbon nanotubes applications in separation science: A review.**AnalyticaChimica Acta,** v.734, p. 1-30, 2012.

[4] BENETOLI, L. O. de B. et al. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor.**Journal of Hazardous Materials,** p.237-238:55-62, 2012.

[5] JIANG, B. et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Enginnering Journal,**v.236, p.348-368, 2014.

[6] COTTET, L. et al. Produção de Hidrogênio e Negro de Carbono a partir da Degradação de Metano por Plasma Térmico. **Semina: Ciências exatas e tecnológicas,**v. 35, p.103-114, 2014.

[7]Jazirehpour, M. et al Synthesis of magnetite nanostructures with complex morphologies and effect of these morphologies on magnetic and electromagnetic properties. **Ceramics Internacional**, v. 42, p. 16512-16520, 2016

[8]WU, W et al. Recent progress on magnetic iron oxidenanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications**. Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, p.1-46, 2015.

[9]REN et al. A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v.710, p 875-879, 2017

[10]SUPPIAH et al,One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 414, p. 204-208, 2015

[11] DJOKCI et al The dependence of the photocatalytic activity of TiO2/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes. **Ceramic Internacional**,v 40 p 4009-4018, 2014

[12] MICHALKIEWICZ et al Diameter-controlled carbon nanotubes and hydrogen production, **international journal of hydrogen energy,** v.39 p.4691-4697, 2014

[13] COTTET,L. Produção de nanotubos de carbono hidrofílicos a partir de negro de carbono tratado por plasma frio em meio líquido. **Tese de doutorado,** 2015.

[14] KANG, J.; LI, O. L.; SAITO, N. Synthesis of structures-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. Carbon, v.60, p.292-298, 20013.

TRANSPORTE DEPENDENTE DE SPIN EM DISPOSITIVOS À BASE DE NANOFLAKES DE GRAFENO COM FILTRO DE SPIN SENSÍVEL A DOPAGEM DE B E N

P.V. Da Silva[1]*; A. Saraiva-Souza[2], E. C. Girão[2], A. G. Souza Filho[1]
[1]*Universidade Federal do Ceará;*
[2] *Universidade Federal do Piauí*
**paloma.vieira@fisica.ufc.br*

Resumo

Sistemas à base de carbono tais como moléculas individuais e pedaços de grafeno (nanoflakes) têm sido considerados nanoestruturas promissoras para o desenvolvimento de novos dispositivos. Neste trabalho estudamos um sistema do tipo sonda composto por um nanoflake de grafeno na forma romboédrica (rGNF), acoplado a duas nanofitas de grafeno de borda armchair (11-AGNR). As propriedades de transporte foram investigadas através da técnica da função de Green combinada com o formalismo tight-binding incluindo um Hamiltoniano de Hubbard. Os resultados mostram que o dispositivo no ordenamento ferromagnético (FM) composto unicamente por átomos de carbono apresenta um efeito de válvula de spin. Foi verificado através de cálculos sistemáticos que esta válvula pode ser controlada por meio de dopagem de átomos B/N. Neste caso são criadas junções típicas do tipo *p-n*. Nossos resultados mostram que estes sistemas podem ser usados como um filtro de spin com uma eficiência em torno de 98%.

Palavras-chave: Nanoflake de grafeno, nanofitas de grafeno, válvula de spin, filtro de spin.

Abstract

Carbon-based systems such as individual molecules and pieces of graphene (nanoflakes) have been considered as promising nanostructures for the development of new eletronic devices. In this work we studied a two-probe system consisting of a rhombohedral graphene nanoflake (rGNF) coupled to two armchair edged graphene nanoribbons (11-AGNR). The transport properties were investigated using the Green's function technique combined with the tight-binding formalism including a Hubbard Hamiltonian. The results show that the device in the ferromagnetic (FM) arrangement composed uniquely of carbon atoms has a spin valve effect. It has been verified through systematic calculations that this valve can be controlled by doping with B / N atoms. In this case, typical joints of the p-n type are created. Our results show that these systems can be used as a spin filter with an efficiency around 98%.

1. Introdução

Os dispositivos moleculares baseados em grafeno tem atraído grande atenção devido suas interessantes propriedades eletrônicas e magnéticas[1]. Estes dispositivos, quando comparados àqueles com elétrodos metálicos, apresentam um maior controle sobre o acoplamento entre molécula e elétrodo[1]. Estudos teóricos e experimentais mostram que as propriedades dos nanomateriais à base de grafeno são altamente sensíveis às suas geometrias de bordas[2].

As nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês graphene nanoribbons) são classificadas por dois tipos básicos: nanofitas de grafeno de borda armchair (AGNR, do inglês armchair graphene nanoribbon) e zig-zag (ZGNR, do inglês zigzag graphene nanoribbon). Devido a seus estados magnéticos, fitas de bordas zig-zag tem

recebido maior atenção. O estado fundamental da ZGNR não possui momento magnétivo (S=0) devido ao acoplamento antiferromagnético (AFM) entre as bordas, como previsto pelo teorema de Lieb[2]. No entanto, o grau de liberdade de spin nos portadores de cargas pode ser explorado nessas estruturas. Para isto, fitas ZGNRs são ajustadas no ordenamento ferromagnético (FM) usando diferentes abordagens, tais como: dopagem com átomos de B e N, defeitos topológicos ou aplicação de um campo elétrico externo transversal[2].

Os nanoflakes de grafeno (GNF, do inglês graphene nano flake) formam outra classe de nanoestrutura à base de grafeno que apresentam propriedades relevantes[2]. Os GNFs são fragmentos de grafeno com formas arbitrárias, onde o ordenamento magnético dessas nanoestruturas é intensamente explorado em muitos dispositivos com propriedades físicas intrigantes, tais como válvula de spin, filtro de spin e resistência diferencial negativa. Recentemente dispositivos moleculares constituídos de uma única molécula acoplada à eletrodos de grafeno se tornou uma realidade[3]. Esses resultados suportam os estudos de que é possível fabricar um dispositivo molecular com eletrodos de grafeno.

Neste trabalho estamos interessados nas propriedades de transporte de um sistema de sonda composto por um nanoflake rômbico (rGNF) acoplado a dois eletrodos de AGNR. O rGNF isolado foi explorado em diferentes ordenamentos magnéticos. Apresentando na configuração FM um gap estreito altamente promissor na utilização de injeção de spin. Para o ordenamento FM foi observado um filtro de spin com alta eficiência sob o efeito de diferentes átomos substitucionais (B e N). A dopagem confere à 11-AGNR uma transição de semicondutor para metal que influenciam nas mudanças do espectro de transmissão eletrônico altamente dependente do spin, sugerindo sua utilização como dispositivo capaz de filtrar o spin com uma eficiência em torno de 98%.

2. Materiais e Métodos

Foi investigado o transporte eletrônico através de um dispositivo *two-probe* composto de três partes: eletrodo direito, região de espalhamento e eletrodo esquerdo. A região central é composta de um rGNF acoplado a duas 11-AGNRs semi-infinitas frequentemente tratadas como região de *buffer*, que estão acopladas aos eletrodos conforme mostra a Fig.1.

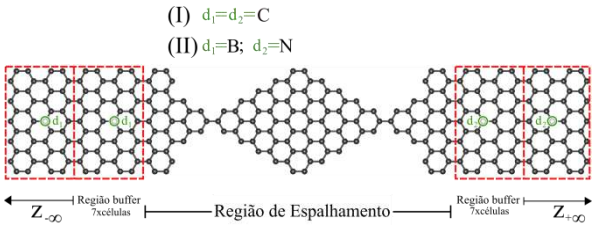


Fig. 1. Esquema da estrutura do dispositivo two-probe AGNR/rGNF/AGNR. As posições dos dopantes d_1 e d_2 são distinguidas por átomos marcados na região esquerda ($z_{-\infty}$) e direita ($z_{+\infty}$) em diferentes subredes. A configuração I e II representam o sistema puro e dopado, respectivamente.

As duas configurações estudadas são: (I) sistema puro (d_1=d_2=C) e (II) sistema dopado (d_1=B, d_2=N). O Hamiltoniano que descreve o sistema é escrito como , onde é o usual Hamiltoniano de tight-binding dado por

. (1)

onde representa o orbital atômico π com spin centrado no átomo . e são a energia de sítio e integrais de hopping, respectivamente. Esses parâmetros seguem uma parametrização apropriada que inclui interações até os terceiros vizinhos[4]. A repulsão de Coulomb é incluída no Hamiltoniano de Hubbard a partir da aproximação de campo médio.

As propriedades de transporte são calculadas através da técnica da função de Green. A função de Green avançada/ retarda é dada por

. (2)

Onde são as matrizes de auto-energias obtidas a partir de um procedimento iterativo e as são calculadas através de um conjunto de algoritmos recursivo[6]. O coeficiente de transmissão é obtido a partir da expressão

(3)

onde as matrizes acoplamento são determinadas através das auto-energias dadas por

(4)

3.0 Resultados e Discussões

As AGNRs apresentam um comportamento semicondutor, enquanto o rGNF isolado possui estados magnéticos. O objetivo é analisar como as propriedades de transporte se manifestam pelo acoplamento entre o rGNF e os eletrodos de 11-AGNRs puros e dopados com BN. Primeiramente, consideramos a estrutura eletrônica dos eletrodos e rGNF separadamente. Nas Figs.2 (a)-(c) é mostrado a estrutura de bandas para uma 11-AGNR pura e dopada com B e N, respectivamente. A AGNR pura apresenta um gap estreito de 0,11 eV. Este gap na energia pode ser modulado usando átomos de B (N) produzindo comportamento semelhante de semicondutores do tipo *p*-(*n*). Consequentemente, ocorre um deslocamento dos níveis de energia para cima (baixo) da banda de valência (condução) quando buracos (elétrons) são introduzidos pelo dopante aceitador (doador) B (N). Ambos os sistemas dopados apresentam bandas que atravessam o nível de Fermi (E_F) próximo ao ponto Γ. Estes níveis de energia podem permitir um alto processo de retificação em dispositivos eletrônicos baseados em eletrodos de AGNRs dopados.

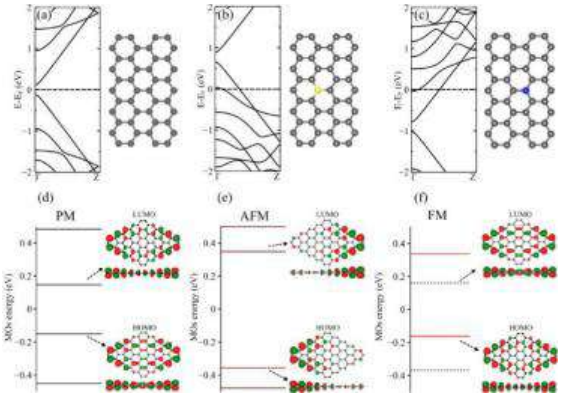


Fig. 2. Estrutura de bandas para os eletrodos de 11-AGNR (a) puro, dopado com (b) B e (c) N. Níveis de energia e os orbitais moleculares de fronteira do rGNF nas configurações (a) PM, (b) AFM e (d) FM. As componentes dos spins são representados pelas linhas: preta tracejada (up) e vermelha sólida (down).

Nas Figs.2 (d)-(f) é mostrado os níveis de energia e os orbitais moleculares de fronteira (HOMO-LUMO) para o rGNF. A configuração PM apresenta um gap estreito (≈0,29 eV), enquanto a AFM possui um gap largo (≈0,70 eV). Nesta última, o HOMO (LUMO) da componente de spin-down está fortemente localizada do lado esquerdo (direito) do rGNF. Na configuração FM a LDOS dos orbitais é semelhante ao PM. Por sua vez, o orbital HOMO só possui contribuição de spin-down, enquanto o LUMO de spin-up[5]. Na prática, o gap estreito caracteriza um estado ligado (*on*), enquanto um gap largo representa um estado desligado (*off*). O acoplamento do rGNF com as 11-AGNRs pode fornecer um dispositivo de alto desempenho. As Figs.3 (a)-(c) mostram os espectros de transmissão (E) para as configurações PM, AFM e FM, respectivamente. Nos estados PM e AFM o sistema apresenta comportamento semicondutor com dois picos pouco intenso próximos ao E_F. Na configuração FM a energia negativa mostra apenas contribuição de spin-down para transmissão, enquanto a energia positiva é predominada pelo spin-up. Este efeito é um interessante comportamento de transporte denominado válvula de spin.

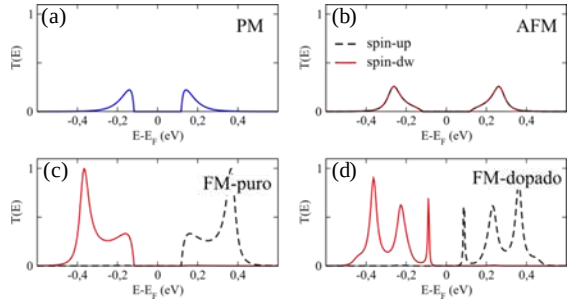


Fig. 3. Espectro de transmissão do 11-AGNR/rGNF/11-AGNR para a configuração I (d_1=d_2=C) nos estados (a) PM, (b) AFM, (c) FM e II (d_1=B, d_2=N) (d) FM.

Na Fig.3(d) é mostrado o espectro de transmissão para o caso II na configuração FM. A transmissão apresenta amplitudes significativas em torno [±0,08; ±0,5] eV, preservando o comportamento de válvula de spin do sistema puro. Com o objetivo de manipular este efeito para que o dispositivo opere como um eficiente filtro de spin, o sistema na configuração II foi investigado com o rGNF dopado com BN.

Na Fig.4 é mostrada a eficiência do filtro de spin (SFE) em função do número n de dopantes (B ou N) no rGNF para o estado FM. Observa-se que aumentando o número de dopantes no rGNF, é introduzido uma maior concentração de portadores de carga aumentando a eficiência do filtro de spin. Por exemplo, quando n=4 ou 5 o SFE atinge valores próximos a 100%, indicando um efeito de filtro de spin quase perfeito.

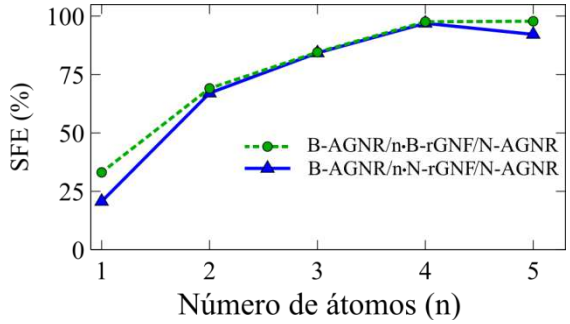


Fig. 4. Eficiência do filtro de spin (SFE) em função do número de dopantes B ou N no rGNF

2. Conclusões

Foi estudado o transporte dependente do spin através de um sistema do tipo sonda em função da dopagem de átomos B e/ou N. O espectro de transmissão do sistema puro indica que o mesmo pode funcionar como uma válvula de spin. Além disso, quando os eletrodos são dopados com átomos de BN com o rGNF dopado somente com B ou N, a transmissão para uma componente de spin é suprimida. Sugerindo que estes sistemas podem ser usados como dispositivos de filtro de spin com uma eficiência em torno de 98%.

Referências

[1] KONG, X. et al. A first principle study on the spin transport properties in heterojunctions based on zigzag-edged graphene nanoribbons and graphitic carbon nitride nanoribbons. **RSC Advances**, v. 86, n. 5, p. 70682–70688, ago. 2015.

[2] Oleg V Yazyev. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. **Rep. Prog. Phys**. v. 73, abr. 2010.

[3] PRINS, F. et al. Room-Temperature Gating of Molecular Junctions Using Few-Layer Graphene Nanogap Electrodes. **Nano Letters**. v. 11, p. 4607-46 out. 2011.

[4] GUNLYCKE, D.; WHITE, C. T. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. **Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 11, p. 1–6, mar. 2008.

[5] L. A. Agapito, N. Kioussis, E. Kaxiras, Electric-field control of magnetism in graphene quantum dots: Ab initio calculations, **Physical Review B**, v. 82, nov. 2010.

[6] E. C. Girão, V. Meunier, Patchwork algorithm for the parallel computation of the Green's function in open systems, **Journal of Computational Electronics**, v. 12, n. 2, p. 123-133, mar. 2013.

POLIANILINA ELETROSSINTETIZADA EM FIBRA DE CARBONO: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MONÔMEROS NO PROCESSO DE CRESCIMENTO.

P. T. C Loiola*[1]; R. M. Sanches[2,3];R. H. Oshiro [2,3];M. R. Baldan [4]; A. M. Gama [2]; E. S. Gonçalves [1,2]

[1] *Instituto Tecnológico de Aeronáutica 1;* [2] *Instituto de Aeronáutica e Espaço*
[3]*ETEP Faculdades;*[4]*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*
paulatcloiola@gmail.com

Resumo

A influência da concentração de monômeros de anilina na eletrossíntese de polianilina em fibras de carbono aeronáutico foi o objeto de estudo deste trabalho. A eletrossíntese foi realizada em cabos de fibra de carbono de 4 cm de comprimento, a uma taxa de varredura de 50 $mV \cdot s^{-1}$, varrendo o potencial elétrico aplicado entre -0,5 V a 1,05 V vs Ag/AgCl, por 9 ciclos. As concentrações de monômeros exploradas foram de 0,2 $mol \cdot L^{-1}$ e 0,5 $mol \cdot L^{-1}$. Observa-se que em baixa concentração, 0,2 $mol \cdot L^{-1}$, a formação de polianilina é pequena, quase imperceptível quando comparada a eletrossíntese realizada a 0,5 $mol \cdot L^{-1}$.Em alta concentração, a fibra é recoberta por uma camada do polímero, resultando, entretanto, na formação de polímero sobre polímero (PANi sobre PANi), perdendo especificidade entre os estados de oxidação da polianilina.

Palavras-chave: Polianilina, Fibra de Carbono, Eletrossíntese.

ABSTRACT

The influence of the concentration of aniline monomers on polyaniline electrosynthesis in aeronautical carbon fibers was the object of study of this work. The electrosynthesis was performed on 4 cm long carbon fiber cables at a scanning rate of 50 mV.s-1, sweeping the electric potential applied between -0.5 V to 1.05 V vs Ag / AgCl, for 9 cycles. The concentrations of monomers harvested were 0.2 mol.L-1 and 0.5 mol.L-1. It is observed that at low concentration, 0.2 mol.L-1, the formation of polyaniline is small, almost imperceptible when compared to electrosynthesis performed at 0.5 mol.L-1. In high concentration, the fiber is covered by a layer of the polymer, resulting, however, in the formation of polymer on polymer (PANi on PANi), losing specificity among the oxidation states of polyaniline.

Key words: Polyaniline, Carbon Fiber, Electrosynthesis.

1. Introdução

Polímeros condutores são materiais que apresentam grande interesse de estudo devido a sua aplicabilidade. Um dos polímeros condutores mais conhecidos e estudados é a polianilina. Possuindo propriedades eletroquímica e ópticas, é capaz de absorver e refletir radiação eletromagnética, sendo, sob determinadas condições adequados a filtros eletromagnéticos[1].

Esse tipo de aplicação torna-se então, interessante para o mercado aeronáutico, onde são necessárias a proteção contra raios e à blindagem contra a interferência eletromagnética[2]. Dessa forma, identificou-se a fibra de carbono em cabos como substrato para síntese do polímero. A fibra de carbono é conhecida por sua elevada resistência a tração e a sua baixa densidade (1,75 a 2,00 $g \cdot cm^{-3}$)[3].

Assim, optou-se por avaliar a formação de polianilina na fibra de carbono através da síntese eletroquímica. Como vantagem à síntese química, o polímero formado está quimicamente ligado à fibra, garantindo maior resistência a fixação[4].

A polianilina possui diferentes estados de oxidação, sendo este dependente da presença de grupos como: anéis aromáticos, benzenóides e quinóides. A leucoesmeraldina encontra-se no estado mais reduzido, com o maior número de anéis aromáticos na unidade monomérica. A pernigranilina apresenta o estado mais oxidado, com o maio número de grupos benzenóides e quinoides, e a esmeraldina, que se encontra como intermediário dos dois estados, Figura 1[5].

Tais estados de oxidação também são avaliados nos voltamogramas cíclicos de síntese, onde se identifica a contribuição de cada estado de oxidação na formação no polímero[6].

Motivada pela aplicabilidade, foi estudada a influência da concentração de monômero na síntese de polianilina no cabo de fibra de carbono, com o objetivo de recobrimento da fibra com o polímero condutor.

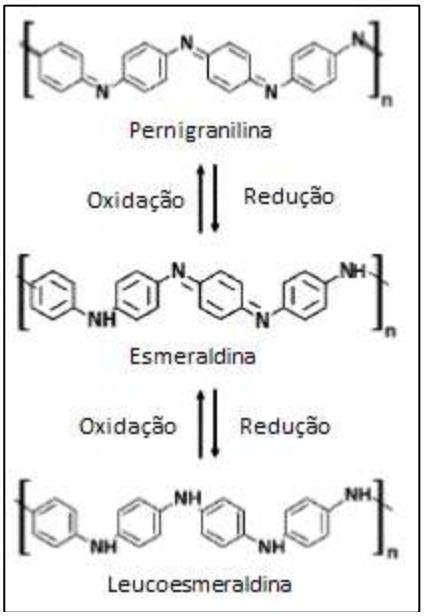


Fig. 1. Graus de oxidação visualizados em uma unidade monomérica da polianilina[5].

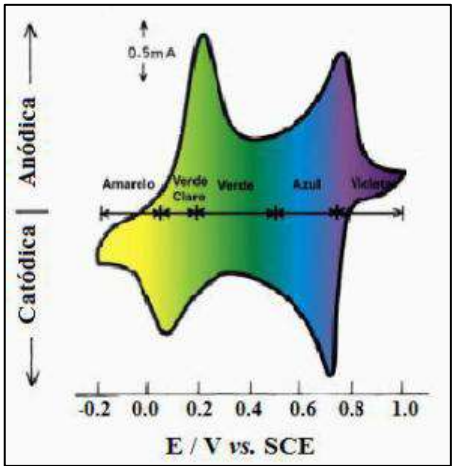


Fig. 2.Representação de um voltamograma cíclico de formação de polianilina, a esquerda o estado mais reduzido e a direita o mais oxidado[6].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A célula eletroquímica utilizada na síntese de polianilina sob fibra de carbono está apresentada na Figura 3.Em uma célula de vidro convencional, de um único compartimento, foram utilizados o eletrodo de Ag/AgCl (3 mol·L^{-1} KCl) como eletrodo de referência, uma cesta de platina como contra-eletrodo e a fibra de carbono de 4 cm de comprimento, 3000 filamentos de 0,800 mm de espessura,como eletrodo de trabalho.

Fig. 3. Célula eletroquímica utilizada na síntese de polianilina sob fibra de carbono.

A voltametria cíclica foi realizada em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302. O tratamento de dados foi realizado no software NOVA.

Análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento VEGA3 SCAN.

2.2. Metodologia

Síntese eletroquímica por voltametria cíclica. Foi realizada uma varredura do potencial elétrico aplicado entre -0,5 V e 1,05 V, a 50 mV·s^{-1}, durante 9 ciclos. Avaliou-se a deposição de polianilina em fibra de carbono em duas concentrações diferentes, 0,2 mol·L^{-1} e 0,5 mol·L^{-1}, avaliando o impacto da concentração de monômero na especificidade da polianilina gerada e também no rendimento de produção entre as concentrações.

As imagens de MEV foram geradas a 10,0 kV, utilizando detector de elétrons secundários, com 5000x de ampliação. Dessa forma, foi possível correlacionar os resultados dos voltamogramas cíclicos de síntese com as imagens da fibra recoberta

por polímero a 0,2 mol·L^{-1} e 0,5 mol·L^{-1} de anilina.

3. Resultados e Discussões

A polianilina foi sintetizada em nove ciclos a 50 mV·s^{-1}, em duas concentrações, 0,2 mol·L^{-1} e 0,5 mol·L^{-1} de anilina. Os voltamogramas da fibra em 0,2 mol·L^{-1} de anilina e 0,5 mol·L^{-1} de anilina estão apresentados nas Figuras 4 e 5, abaixo.

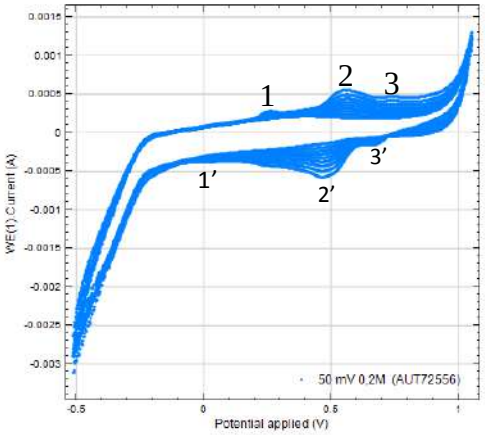


Fig. 4. Voltamograma cíclico de síntese para concentração de anilina igual a 0,2 mol·L^{-1}.

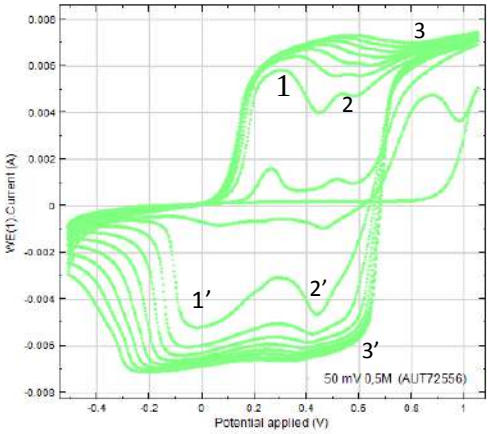


Fig. 5. Voltamograma cíclico de síntese para concentração de anilina igual a 0,5 mol·L^{-1}.

Em ambos voltamogramas é possível afirmar que ocorre formação de polianilina, pois é observado a presença dos três pares de picos redox característicos da polianilina: 1-1', 2-2', 3-3'.

O par 1-1', referente ao par leucoesmeraldina / esmeraldina, o par 3-3' referente a última oxidação em pernigranilina e o par intermediário, 2-2' referente aos produtos de degradação oxidativa ou a presença de crosslinkings na polianilina, resultado da reação de espécies nitrenio (R_2N^+)[7].

Entretanto, observa-se que para a concentração de 0,5 mol·L^{-1} os pares de picos redox perdem resolução com o avanço dos ciclos. Tal comportamento gera perda de especificidade e é característico de deposição (síntese) volumosa de polímero.

A Figura 6 compara o ciclo número 9 para a síntese em 0,2mol·L^{-1} (azul) e 0,5 mol·L^{-1} (verde).

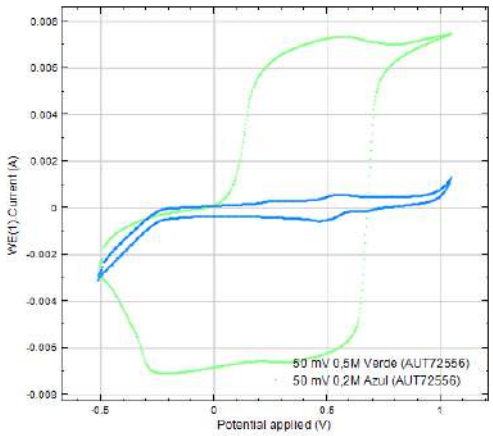


Fig. 6. Voltamograma cíclico de síntese, ciclo número 9, para concentração de anilina igual a 0,2 mol·L^{-1} (azul) e 0,5 mol·L^{-1}(verde).

A concentração monomérica no meio afeta diretamente a especificidade, os picos redox não são mais identificados, o que indica que ocorreu formação excessiva de polímero na fibra.

Para efeitos de validação das observações levantadas pelos voltamogramas, foram realizas imagens em microscópio eletrônico de varredura, MEV. Na Figura 7, abaixo, estão apresentadas as imagens coletadas com 5000 vezes de ampliação das fibras após a síntese.

As imagens obtidas confirmam as evidências levantadas pelos voltamogramas. Para concentração de 0,5 mol·L^{-1} de anilina há uma grande deposição de polianilina, recobrindo majoritariamente a superfície da fibra. Entretanto, para a concentração de 0,2

mol·L^{-1} de anilina, pequenos grupos de polímero estão dispersos pela fibra, não a recobrindo. Quanto maior a disponibilidade de monômeros, facilitada será a formação do polímero.

Em concentrações maiores de monômero o recobrimento da fibra de carbono é alcançado facilmente, entretanto o polímero perde especificidade entre suas espécies de oxidação.

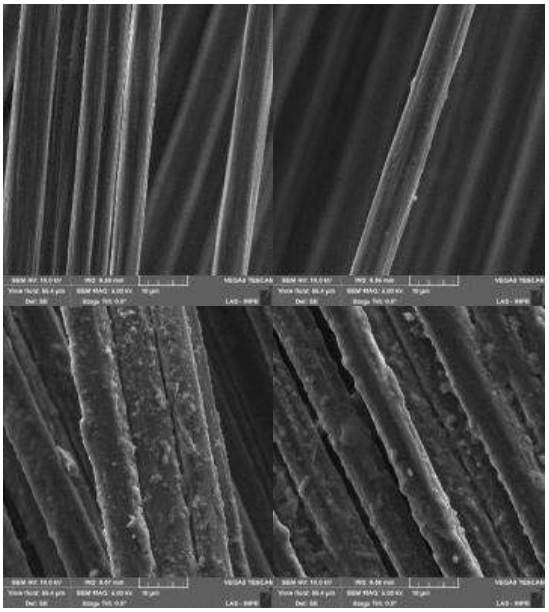


Fig. 7. Imagens obtidas por MEV com 5000 vezes de ampliação, para concentração de anilina igual a 0,2 mol·L^{-1} (acima) e 0,5 mol·L^{-1} (abaixo).

Em concentrações menores de monômero não é observado o recobrimento da fibra, somente deposição em alguns pontos localizados, mas, ainda é observada a especificidade ao final da síntese.

4. Conclusões

Os parâmetros de síntese utilizados foram satisfatórios para obtenção do polímero condutor sob a fibra de carbono aeronáutico, tais resultados são evidenciados pelos voltamogramas cíclicos com os principais picos redox referente à polianilina.

Pelas imagens de MEV, a 0,5 mol·L^{-1} de anilina o recobrimento total da fibra de carbono é atingido, perdendo, entretanto, especificidade do estado de oxidação, resultado evidenciado pelos ciclos final do voltamograma cíclico.

Agradecimentos

FAPESP, processo nº 2016/114623.

Referências

[1] MARJANOVIC, G. C. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms,structural aspects, properties and applications. Synthetic Metals, ELSEVIER, 2013

[2] HIRANO, Y; YOKOZEKI, T; ISHIDA, Y; GOTO, T; TAKAHASHI, T; QIAN, D; et al. Lightningdamage suppression in a carbon fiber-reinforced polymer with a polyanilinebasedconductive thermoset matrix. Compos Sci Technol 2016;127:1–7.

[3]FRANK, E; STEUDLE, LM; INGILDEEV, D; SPOERL, JM; BUCHMEISER, MR. Carbon fibers:precursor systems, processing, structure, and properties. Angew Chem – Int Ed2014;53(21):5262–98.

[4] SYED, A. A; DINESAN, M. K. Review: Polyaniline – a novel polymeric material. Talanta, volume 38, p 815-837, 1991.

[5] LI, D; HUANG, J; KANER, R. B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications.Acc. Chem. Res., 42 (1), p 135–145, 2009.

[6] ALMEIDA, D. A. L. Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina com eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, 2013.

[7] HARFOUCHE, N; NESSARK, B; PERRIN, F. X. Electrochemical and surface characterization of composite material: Polyaniline/$LiMn_2O_4$. Journal of Electroanalytical Chemistry. Volume 756, p 179–185, 2015.

PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONOHIDROFÍLICOS

L. Cottet[1]*; K.D. Mannrich[1], L.O de B. Benetoli[1], N.A. Debacher[1].
[1] *Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.*
*leilacottet@hotmail.com; karina.mnn@gmail.com

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma técnica de produção de nanotubos de carbono hidrofílicos (CNTHs). Amostras de negro de carbono foram tratadas usando um reator de plasma frioe se reestruturaram em CNTHs. Análises de microscopia, espectroscopia Raman e Energia Dispersiva de raios-X foram utilizadas para confirmar que CNTHs foram produzidos. Este método de produção é considerado uma tecnologia verde e tem algumas vantagens em relação aos métodos convencionais.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono hidrofílicos, plasma frio, negro de carbono.

Abstract

In this work a technique of hydrophilic carbon nanotubes (CNTHs) was developed. Carbon black samples were treated using a cold plasma reactor and restructured into CNTHs. Analyzes of microscopy, Raman spectroscopy and X-ray Dispersive Energy were used to confirm that CNTHs were produced. This method of production is considered a green technology and has some advantages over conventional methods.

Keywords: Hydrophilic carbon nanotubes, cold plasma, carbon black

1. Introdução

CNTs apresentam propriedades únicas de resistência mecânica, condutividade térmica e condutividade elétrica[1,2,3]. Existem três tipos básicos de CNTs, os de parede simples (SWCNT), os de parede dupla (DWCNT) e os de parede múltipla (MWCNT)[1,2]. Atualmente, os principais métodos de produção de CNTs são: descarga por arco, ablação a laser, deposição de vapor químico e jato de plasma[1,2,3]. Estas técnicas têm algumas desvantagens quanto ao uso de catalisadores metálicos, desgaste de eletrodos e alto custo de energia, justificando a busca e o desenvolvimento de novos métodos de produção[1]. O tratamento com plasma frio (NTP) pode ser uma alternativa, limpa e econômica aos processos químicos convencionais[4]. As tecnologias NTP geram espécies químicas altamente reativas no meio de reação, como radicais livres, elétrons de alta energia, íons, átomos e moléculas excitadas, acompanhados de ondas de pressão e emissão de luz ultravioleta[4,5].Um exemplo de tratamento por NTP é o do negro de carbono (CB), que consiste em partículas de carbono amorfo (hidrofóbicas) que podem ser obtidas por decomposição térmica de hidrocarbonetos[6].

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma nova técnica para a produção de CNTHs a partir do CB por tratamento de NTP em meio aquoso. Características como morfologia, composição química e estrutura cristalina do produto obtido foram investigadas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O CB utilizado foi obtido a partir de pirólise de metano[6].A figura 1 mostra o sistema de NTP utilizado neste trabalho [4].

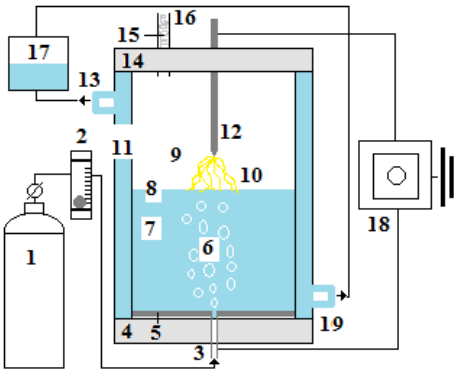


Fig. 1. Desenho esquemático do sistema NTP: (1) Cilindro N_2; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás; (4) tampa de teflon; (5) eletrodo; (6) bolhas de gás; (7) meio aquoso; (8) superfície da água; (9) atmosfera gasosa; (10) descarga NTP; (11) jaqueta de água; (12) eletrodo; (13) saída de água; (14) tampa de teflon; (15) lâ de vidro; (16) saída de gás; (17) banho térmico; (18) fonte de energia 220 V; (19) entrada de água [4].

2.2. Metodologia

As condições experimentais foram: meio aquoso (água deionizada); gás N_2 (0,1 $L.min^{-1}$); potência aplicada de 60 W (RMS); tempo de tratamento de 2 h; temperatura de 25 ˚C; A amostra de CB tratada em NTP foi filtrada e seca a 60 ˚C.

Os espectros de Raman (ER) das amostras de carbono foram obtidos por um equipamento Project WITec. As análises de Raman foram realizadas em três regiões diferentes da amostra de carbono não tratado e do tratado. Para a amostra do CB, as três regiões foram equivalentes e nos referimos a todas elas como CB. Cada região da amostra CNTH foi classificada como CP1, CP2 e CP3 porque representam diferentes regiões da mesma amostra heterogênea.

Um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JEOL JSM-6701F (FE-SEM) acoplado a um Espectrômetro de raios-X com dispersão de energia (EDX) e um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 (TEM) foram utilizados para estudar os materiais de carbono.

3. Resultados e Discussões

3.1. Espectroscopia Raman

O ER fornece um espectro característico para materiais com carbono. As principais bandas observadas são: banda D (~1350 cm^{-1}) que é atribuída ao modo de respiração A_{1g} da hibridação sp^3 do carbono, a banda G (~1580 cm^{-1}) que é causa por E_{2g} tangencial e átomos de carbono com hibridização sp^2, a banda G1'(2700 cm^{-1}) causados por uma propagação de segunda ordem e sensível ao número de defeitos. Bandas encontradas em (280 cm^{-1}) são características de SWCNTs[2,7]. Os ER também fornecem informações sobre o grau de grafitização. A razão das intensidades da banda D e banda G (ID/IG) é usada para avaliar a qualidade dos CNTs, uma vez que os valores da relação mais baixa indicam uma melhoria na estrutura ordenada e, portanto, os CNTs de melhor qualidade[2,7]. A banda D fornece uma indicação do grau de defeito na estrutura dos CNTs, por exemplo, impurezas ou defeitos nas paredes dos tubos. A banda G fornece dados sobre a cristalinidade. A banda G indica a pureza dos CNTs, considerando que a intensidade da banda G diminui de acordo com a quantidade de impurezas na amostra[2,7,8].A figura 2 mostra o ER de CB. É possível observar que a banda D tem maior intensidade que a banda G (ID/IG=1,03), o que sugere que a estrutura é desorganizada, indicando a presença de impurezas de carbono grafíticas ou amorfas[2,9,10]. Também é interessante observar a baixa intensidade da banda G que confirma que a estrutura está desorganizada[2,9,10]. Kameya e Hanamura apresentaram resultados semelhantes de ER do CB obtido por decomposição de metano[11].

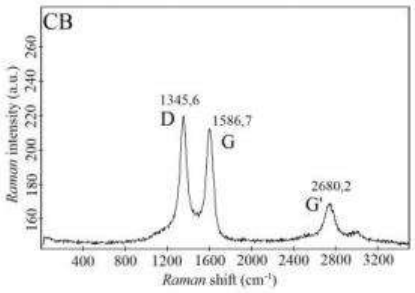


Fig. 2. Espectro Raman do CB.

O ER de CBP1 (Fig. 3) mostra uma proporção de ID/IG=1,03 e um espectro muito semelhante ao do CB (figura 2). Em ambos os ER pode-se observar as bandas e relações ID/IG semelhantes.Isto sugere que parte do CB não foi reestruturado durante o tratamento e permaneceu presente no produto final, porém o material apresenta características hidrofílicas.

O ER CBP2 (fig. 3) é característico de CNTs e tem uma relação ID/IG=0,87. Isso indica uma estrutura cristalina mais organizada do que na amostra CB[2,12]. A intensidade da banda G na amostra CBP2 também indica uma menor quantidade de impurezas, confirmando que a estrutura está organizada e os CNTs são de boa qualidade.Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho de Dileo e Colls [9]. O espectro CBP3 (fig.3) é característico de

SWCNTs e tem uma relação ID/IG=0,97, indicando a presença de estrutura cristalina. No entanto, o valor da relação ID/IG é menor do que o CBP2, o que pode indicar que os SWCNTs formandos não são tão perfeitos quanto os MWCNTs[13].Essa diferença pode ser devido à presença de defeitos nas paredes dos SWCNTs. Os dois picos do Raman entre 200 e 300 cm^{-1}estão relacionados aos modos de respiração radial (RBM) e distinguem os SWCNTs dos MWCNTs[2,3].Para purificar CNTs por meio térmico, Sarkar e Das relataram espectros similares ao deste trabalho[3].

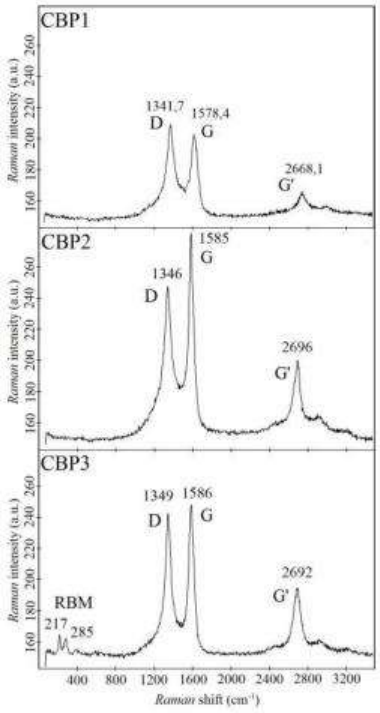


Fig. 3. Espectro Raman de CBP (CBP2, CPB2, CBP3).

Os resultados dos ER sugerem que o tratamento com CB por NTP em meio aquoso é uma nova técnica para a produção de CNTHs e o produto obtido foi uma mistura de MWCNTs, SWCNTs e CB todos com características hidrofílicas.

3.2. Microscopia FE-SEM e EDS

A figura 4 mostra uma imagem de FE-SEM da amostra de CB. Pode-se observar que a superfície do material é formada por agregadosde 100 a 300 nm[6,14,15].

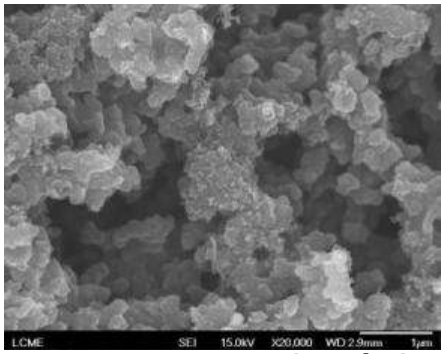


Fig. 4. Microscopia FE-SEM de CB.

De acordo com a literatura, o CB apresenta um material formado por agregados na forma de esferas [6,14]. Os resultados de EDS mostraram que o CB apresentou uma composição superficial elementar e 100% de carbono (alta pureza)[6,15]. Assim, o CBpode ser considerado livre de catalisadores e substratos metálicos.

A Figura 5 mostra a imagem de FE-SEM do CBP que indica modificações significativas na morfologia do CB após o tratamento por NTP.A imagem mostra CNTs com larguras médias entre 20 e 40 nm e vestígios de CB. A imagem do CBP confirma os resultados observados por ER.

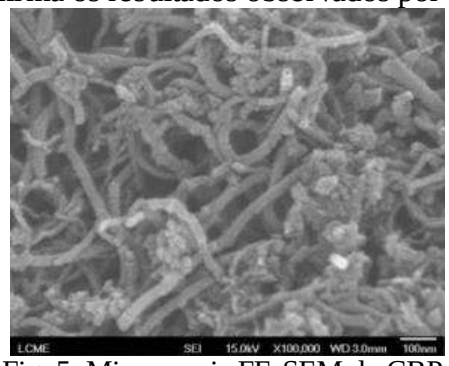


Fig. 5. Microscopia FE-SEM do CBP.

Djokic e colaboradores relataram uma imagem semelhante constituída por MWCNTs/TiO_2 ondeé possível observar agregados dispersos na amostra [16].

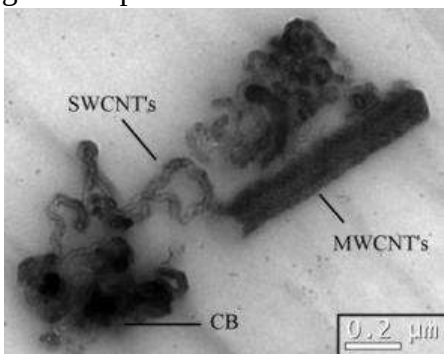


Fig. 6. Microscopia TEM de CBP.

A figura 6 mostra a imagem de TEM do CBP que mostra a presença de CB, SWCNTs e MWCNTs o que confirma os resultados da ER e indica que o produto obtido é uma mistura de materiais. A fig. 6 apresenta aglomerados de CB (100 e 300 nm), SWCNTs (20 e 40 nm) e MWCNts (40 e 60 nm).Acomb e colaboradores mostraram a produção de CNTs de alta qualidade mas com baixo rendimento[17].

Finalmente pode-se dizer que o método para a produção de CNTHs relatado aqui tem muitas aplicações potenciais em diferentes áreas, desde eletrônicos até ciências materiais. Também devemos relatar que o rendimento da técnica ainda não foi verificado e permanece como o próximo passo desse trabalho.

4. Conclusões

O método de produção de CNTHs descrito neste trabalho trás uma alternativa para produção de nanoestruturas de carbono e apresenta vantagens como: produção sem catalisadores metálicos ou substratos; síntese em meio aquoso, o que facilita a separação do material; possibilidade de utilizar matérias-primas de baixo custo como fonte de carbono; produção de CNTs hidrofílicos a partir de um método com apenas um passo; síntese de nanoestruturas de carbono à temperatura e pressão ambientes, o que torna a técnica viável industrialmente e agrega valor a um material reciclado.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e do CNPq. Gostaríamos também de agradecer a UFPR pela Análise de Raman, e ao LCME da UFSC pelas analises de microscopia.

Referências

[1] YING L. S. et al. Continuous production of carbon nanotubes – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v.17, p. 367-376, 2011.

[2] JAURIS, I. et al. Production of carbon nanotubes by chemical vapor depositiontechnique. **Revista Disciplinarum Scientia,** v.12, p.125-137, 2011.

[3] HERRERA-HERRERA, A. V. et al. Carbon nanotubes applications in separation science: A review.**Analytica Chimica Acta,** v.734, p. 1-30, 2012.

[4] BENETOLI, L. O. de B. et al.Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor.**Journal of Hazardous Materials,** p.237-238:55-62, 2012.

[5] JIANG, B. et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Enginnering Journal,**v.236, p.348-368, 2014.

[6] COTTET, L. et al. Produção de Hidrogênio e Negro de Carbono a partir da Degradação de Metano por Plasma Térmico. **Semina: Ciências exatas e tecnológicas,**v. 35, p.103-114, 2014.

[7] LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman.**Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo,** v.24, p.98-103, 2005.

[8] LING, X. et al. The effect of different order of purification treatment on the purity of multiwalled carbon nanotubes.**Applied Surface Science,** v.276, p.156-166, 2013.

[9] DILEO, R. A. et al.Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy.**Journal of Applied Physics,** v.101, p.1-5, 2007.

[10] MONHAN, A. N.;MANOJ, B. Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres from Hydrocarbon Soot. **International Journal Electrochemistry Science,** v.7, p.9537-9549, 2012.

[11] KAMEYA. Y. et al.Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition.**Chemical Engineering Journal,** v.173, p.627-635, 2011.

[12] SHAMSUDIN, M.S. et al. An Investigation on the Formation of Carbon Nanotubes by Two-Stage Chemical Vapor Deposition.**Journal of Nanomaterials,** v.1, p.1-5, 2012.

[13] RAI, P. et al. Appearance of radial breathing modes in Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes upon laser illumination.**Chemical Physics Letters,** v.455, p.83-87, 2008.

[14] ABÁNADES, A. et al. Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking.**Energy.** v.46, p.359-362, 2012.

[15] LONG, C. M. et al.Carbon black vs. black carbon and other materials containing elemental carbon: Physical and Chemical distinctions.**Environmental Pollution,** v.181, p.271-286, 2013.

[16] DJOKIC, V. R. et al. The dependence of the photocatalytic activity of TiO2/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes.**Ceramics International,** v.40, p.4009-4018, 2014.

[17] ACOUMB, J. C. et al.Control of steam input to the pyrolysis-gasification of waste plastics for improved production of hydrogen or carbon nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental,**v.147, 571-584, 2014.

ANALISE MORFOLÓGICA-ESTRUTURAL DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PRODUZIDO POR MÉTODO TÉRMICO E QUÍMICO

C.B. Souza[1]*; L. R. Vargas[1]; A. G. D. Impere[2]; M. R. Baldan[3];A. M. Gama[2]; E. S. Gonçalves[1,2]
[1] Instituto Tecnológico da Aeronáutica, [2]Instituto de Aeronáutica e Espaço.
[3] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
*cabsouzaa@gmail.com

Resumo

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um material derivado do grafeno e possui interessantes propriedades, que permitem diversas aplicações, como supercapacitores, sensores, filtros, entre outros. Assim, a presente pesquisa tem como objetivo a obtenção e o estudo morfológico e estrutural óxido de grafeno reduzido obtido por tratamento térmico e químico. Realizou-se síntese de óxido de grafite (GO) pelo método de Hummers, com posterior redução. Os materiais obtidos foram submetidos a caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) usando técnica de transmissão através de pastilhas de KBr. Com os resultados obtidos do rGO termicamente reduzido, verificou-se que tanto o tratamento térmico de 400 °C quanto a redução química com ácido áscorbico geraram materiais reduzidos e esfoliados, contudo o rGO 400°C apresentou uma maior retirada de grupos oxigenados que o rGO-AA, mostrando-se, portanto, mais eficaz que o tratamento químico.

Palavras-chave:grafeno, óxido de grafeno reduzido, redução térmica, redução química

Abstract

Reduced graphene oxide (rGO) is a material derived from graphene and has interesting properties, which allow various applications, such as supercapacitors, sensors, filters, among others. Thus, the present research has the objective of obtaining and the morphological and structural study of reduced graphene oxide obtained by thermal and chemical treatment. Graphite oxide (GO) was synthesized by the Hummers method, with subsequent reduction. The obtained materials were submitted to characterization of Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) using transmission technique through KBr inserts. With the results obtained from the thermally reduced rGO, it was verified that both the thermal treatment of 400 °C and the chemical reduction with ascorbic acid generated reduced and exfoliated materials, however the rGO 400 °Cshowed a greater withdrawal of oxygen groups than rGO-AA , thus proving to be more effective than chemical treatment.

Keywords: graphene, reduced graphene oxide, thermal reduction, chemical reduction

1. Introdução

O grafeno - último alótropo de carbono a ser descoberto – possui carbonos dispostos em uma monocamada de anéis hexagonais, formando uma configuração atômica que gera robustas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e térmicas[1,2]. Atualmente, têm se utilizado o óxido de grafeno (GO) e o óxido do grafeno reduzido (rGO) – derivados do grafeno – como materiais alternativos ao grafeno, uma vez que esse material é difícil de ser obtido em grande escala e com as propriedades adequadas para as aplicações tecnológicas atuais[3].

O óxido de grafeno reduzido (rGO), é obtido ao se retirar os grupos oxigenados presentes no óxido de grafite (GrO) ou no óxido de grafeno (GO), por meio de alguns métodos, sendo os processos térmicos e químicos mais atrativos, devido a simplicidade e baixo custo[4]. A redução térmica consiste em aplicar um tratamento térmico ao GrO em uma atmosfera inerte, visando com isso a retirada de grupos

oxigenados, gerando um desproporcionamento químico, em que os átomos de carbono se subdividem em formas sólidas reduzidas e subprodutos gasosos oxidados (CO, CO_2)[5]. Já a redução química consiste em um tratamento do GO com agentes redutoresl[6]. Cada método forma materiais com propriedades singulares, devido a característica especifica que cada processo gera, como por exemplo, materiais com espécies heteroatômicas, defeitos no plano basal do material, entre outros[7,8]. Dessa maneira, o estudo realizado pretende caracterizar a redução térmica e química do óxido de grafeno, visando realizar um estudo morfológico e estrutural desses materiais.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

- Ácido Fosfórico, Ácido Sulfúrico, Permanganato de Potássio, Peróxido de Hidrogênio, Ácido Ascórbico

2.2. Metodologia

2.1 Síntese de Óxido de Grafite (GrO)

Utilizou-se o método de Hummers. O óxido de grafite foi levado para secagem em estufa a vácuo a 40 ºC

2.2 Reduções

A redução térmica ocorreu em forno Spembly cilíndrico a 10 ºC/min até 400 ºC, com patamar de 15 min, obtendo-se após esse processo um pó escuro.

Já para a redução química, utilizou-se uma suspensão de GO de 0,5 mg/ml, sonificado por 2 horas. Adicionou-se ácido L(+)-ascórbico na solução de GO, sob agitação por 24 horas. Verificou-se decantação de um sólido preto, o qual foi filtrado e seco em estufa a 80 ºC por 10 horas.

2.3 Caracterizações do óxido de grafeno reduzido

Realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Zeiss LEO 440) e difração de raios-x (DRX) (Panalytical XPert PRO, sob feixe emitido por cobre a 0,154nm e $0 \leq 2\theta \leq 90º$) e espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer SpectrumOne, por modo de transmissão através de pastilhas de KBr).

3. Resultados e Discussões

As micrografias das reduções químicas estão representadas na Figura 1, sendo que a figura (A) representa o óxido de grafite (GrO), o (B) representa GO reduzido com ácido ascórbico (rGO-AA), e o (C) o GO reduzido por tratamento térmico a 400 ºC. Observa-se no GrO um material formado por placas que estão interligadas e que apresentam rugosidade em sua superfície. Após o tratamento químico o material passou a apresentar uma superficíe continua, coberta com pequenas partículas, que aparentemente são resíduos da redução. Para o tratamento térmico, verificou-se formação de um material particulado. Percebe-se, portanto, que a redução química mantêm integro o plano grafênico, enquanto na redução térmica há fragmentação do mesmo.

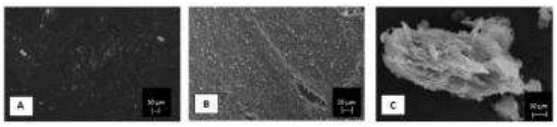


Fig. 1(A) GrO (B) rGO-AA (C)rGO 400

Ao analisar os difratogramas (Figura 2), observa-se que o Óxido de Grafite puro apresentou picos, que sugerem eficácia no processo de oxidação do grafite[9,10] em 2θ =13,5º - responsável por confirmar mudanças na estrutura cristalina ocorridas após oxidação, evidencia também o aumento da distância interplanar nos óxidos, devido aos grupos oxigenados e intercalação de moléculas de água - e um pico menos intenso em 2θ =23º- deslocamento do pico característico do grafite (2θ =26,7º), -, o que está de acordo com a Literatura[9]. Já os difratogramas do rGO-AA e do rGO a 400 ºCmostram indícios de que foi obtido óxido de grafeno

reduzido sob ambos tratamentos, visto que não há presença do pico característico do GrO, mostrando desintercalação de água, remoção de grupos oxigenados, e também restauração de carbonos com hibridização sp^2. Além disso, ambos apresentam seus picos característicos em valores próximos aos encontrados na Literatura[11, 12] - rGO-AA (2θ =23,9^0), e o rGO 400 °C (2θ =24,8^0). Para rGO's é importante bandas verificadas entre 20^0 -30^0 , que devem se aproximar o máximo possivel de 26˚ e serem o mais largas possível, indicando que se obteve uma a estrutura lamelar pura e de poucas camadas, e portanto com uma estrutura bem diferente do grafite puro[13].Deve-se acrescentar ainda que para o rGO-AA observou-se picos em 35˚, 40, 65˚, 70˚ e 80˚, os quais não são característicos do grafeno e seus derivados, mostrando a presença de outros materiais na amostra analisada. Comparando-se o difratograma dos ácido ascórbico presente na Literatur[14]percebe-se que esses picos - são característicos desse agente redutor, mostrando que houve impregnação do redutor no material.

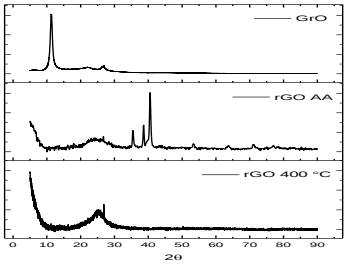


Fig. 2. Difratograma de GrO, rGO-AA e rGO 400°C

A Figura 3 apresenta graus de semelhança entre os espectros do material oxidado e os materiais reduzidos, notando-se apenas mudanças nas intensidades das bandas, e surgimento de algumas outras, referentes a impurezas.Ao analisar a banda em 3430 cm^{-1}, referente a hidroxilas (–OH)[15],verifica-se que houve uma pequena queda da mesma nos espectros do rGO quando comparado com o GrO, o que indica que houve perda desses grupos oxigenados, porém não em sua totalidade, além disso deve-se acrescentar que essa banda não está associada somente a hidroxilas presentes na estrutura do plano grafênico, mas também a hidroxilas de água que se encontra intercalada entre os planos. Naturalmente, essa perda foi maior para o rGO 400°C. Houve aumentodas bandas 2925 cm^{-1}(assimétricas –C-H) e 2853 cm^{-1}(simétricas do –C-H)para o rGO-AA, e uma diminuição para o rGO 400°C[15]. Esse grupo aparece devido a remanescência de estruturas não aromáticas ligadas aos planos grafênicos ainda provenientes do processo de oxidação do grafite. Embora o tratamento térmico tenha proporcionado mais intensa ruptura de planos grafênicos, conforme a Figura 1(C), esse efeito foi acompanhado da queda de incidência de carbono na forma sp^3. Esses grupos estão também relacionados diretamente a defeitos na estrutura. A Figura 3 evidencia a presença de espécies hidroxiladas para o rGO-AA (1380 a 1430 cm^{-1}), porém as mesmaspodem ser provenientes dos ácidos orgânicos em fase sólida remanescentes do material. Para o rGO obtido a 400°C, de oxigênio gera um aumento na quantidade de defeitos do tipo sp^3 no material.

Verificou-se um aumento da banda de 1740 cm^{-1}(–C=O) e aproximadamentte 1200 cm^{-1} (-C-O-C-), o que mostra que os tratamentos só foram suficientes para transformar as espécies menos estáveis (sobretudo hidroxílicas) do GrO em espécies oxigenadas metaestáveis (carbonilas e alcoxilas), que provavelmente só desapareceriam em tratamento térmico ou químico mais agressivo[15, 16]. Para o rGO-AA tem-se ainda que essa banda é influenciada pela presença de resíduos - ácido dehidroascórbico, ou ainda uma conversão desse para ácido oxálico ou glucônico [17,18].Notam-se bandas em 1632 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} (–C=C-) típica de anel aromático, indicando preservação do plano basalem carbono de hibridização sp^2.Percebe-se uma diminuição da banda de 1580 cm^{-1} e um aumento na de 1632 cm^{-1} para ambos os rGO's, ocorrendo mais intensamente para o rGO térmico[15]. A

retirada parcial de átomos oxigênio ligados ao carbono aumenta a estabilidade das ligações no plano basal, fazendo com que os átomos de carbono da estrutura passem a vibrar com uma frequência maior. As intensidades das bandas de 1450 e de 1385 cm^{-1} (C-OH) sofreram diminuição, sendo mais intensa para o rGO 400°C. A primeira banda trata somente de hidroxilas ligadas a cadeias alquílicas, enquanto a segunda banda está associada tanto a hidroxilas ligadas a cadeias aromáticas, ou seja, hidroxilas ligadas ao plano grafênico (em borda), quanto a alifáticas alquílicas.

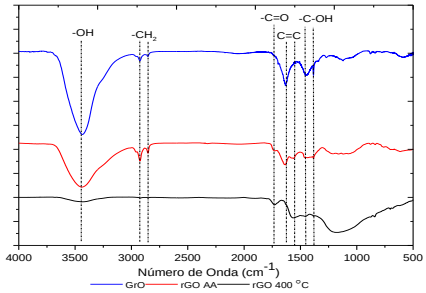


Fig. 3. Espectro de GrO, RGO-AA e RGO 400°C

4. Conclusões

Notou-se uma mudança morfológica significativa no óxido de grafite após o tratamento térmico e químico, sendo que o rGO-AA se mostrou um material contínuo com pequenas partículas na superfície, possivelmente de contaminantes, enquanto para o rGO 400°C verificou-se a formação de um material particulado, com muito provável ruptura dos planos basais.

Além disso, pelo DRX foi possivel verificar que houve tanto formação de GrO quanto de rGO, uma vez que se notou os picos característicos desses materiais. O ensaio sugeriu ainda que o rGO térmico foi esfoliado de maneira mais eficaz, uma vez que o centro de seu pico se aproximava mais do pico característico do grafite. Essa evidência foi comprovada pelo FT-IR, pelo quê se verificou processo de redução mais significativa para o rGO 400°C. Deve-se acrescentar que outra vantagem do tratamento térmico é a de não produzir resíduos tóxicos, dispensando uma etapa eficiente de purificação.

Agradecimentos

Ao CNPQ (137019/2016-5) e à FAPESP (2016/11462-3) pelo apoio financeiro.

Referências

[1] MEHL, H.; Matos, C. F.; Nelva, E. G. C. EFEITO DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS REACIONAIS NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO VIA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO GRAFITE Quim. Nova, 37(10) :1639-1645, 2014

[2]KUMAR, R.;Singh R. K.;Singh D. P. Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbono based nanomaterials: Graphene and CNTs. Renewable and Sustainable Energy Reviews 58: 976-1006. 2016.

[3] YU, J.; Ng Y. H.; Wong R. J. et al Reduced Graphene Oxide: Control of Water Miscibility, Conductivity, and Defects by Photocatalysis. Chem. Cat. Chem. (5): 3060–3067, 2013.

[4] GANGULY, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P. et al Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies

[5] QIU, Y.; Guo, F.; Hurt, R. et al Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications Carbon (72):215-223, 2014.

[6] CHUA C. K., Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chem. Soc. Rev. (43) 291-312. 2014.

[7] DREYER, D. R/ Ruoff, R. S. / Bielawski, C. W. From Conception to Realization: An Historial Account of graphene and some perspectives for its future. Angew. Chem. Int. 49:9336 – 9345, 2010.

[8] RAY, S. C. Application e uses of graphene oxide and reduced oxide graphene

[9] DOLBIN A. V.; Khlistyuck M. V.; Esel'son V. B; et al The effect of the termal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. Applied Surface Science (361) 213-220, 2016 .

[10]COSTA, C. B.;Silva, D. P; Senna, L. F.et al Sintese e Caracterizaçãodo óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014.

[11] HUY, S. H. Thermal Reduction of Graphene Oxide

[12]ABULIZI, A.; Okitsu, K.; Zhu, J.Ultrasound assisted reduction of graphene oxide to graphene in L-ascorbic acid aqueous solutions: Kinetics and effects of various factors on the rate of graphene formation. Ultrasonics Sonochemistry 21: 1174–1181, 2014

[13] WANG,Y.; Sun, L.; Fugetsu, B. Thiourea Dioxide as a Green Reductant for the Mass Production of Solution-Based Graphene Bull. Chem. Soc. Jpn. 85(12): 1339-1344 2012.

[14]SOUZA, C. A. G.; Siqueira, S. M. C; Amorim,A. F. V. .Encapsulação do ácido L-ascórbico no biopolímero natural galactomanana por *spray-drying*: preparação, caracterização e atividade antioxidante. Quim. Nova. 38 (7): 877-883, 2015.

[15] Drewniak, S.; Muzyka, R.; Stolarczyk, A. et al Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. Sensors 16 (103). 2016

[16] Zhou, S., Bongiorno, A. Origin of the chemical and kinetic stability of grapheme oxide. Sci. Rep., n.3, p.2484, 2013.

[17] ZHANG, J.; Yang, H.; Shen, G. et al Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. Chem. Commun. (46): 1112–1114. 2010.

[18]BUNACIU A. A.; Bacalum, E.; Aboul-Enein, H. et al. FT-IR Spectrophotometric Analysis of Ascorbic Acid and Biotin and their Pharmaceutical Formulations. Analytical Letters, 42: 1321–1327, 2009.

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS

C. M. S. Cougo[1]*; S. C. Amico[1], A. C. Ribeiro[1]
[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*
**santospetrarca@gmail.com*

Resumo

A utilização de nanocargas, como reforço polímericos tem crescido nas últimas décadas. Dentre estas, os nanotubos de carbono e as nanoplaquetas de grafite se destacam devido às suas propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência destas nanopartículas nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de resina epóxi. As nanocargas foram dispersas, em diferentes concentrações, utilizando ultrassonificação diretamente na resina. Após o processo de dispersão, foi adicionado o endurecedor e então foram moldados os corpos de prova através de *casting*. Estes foram curados à temperatura ambiente durante 24 h e então pós-curados por 6 h à 80 °C. Então, foram realizados os ensaios de tração, flexão e impacto. Os resultados indicam um aumento nas propriedades de tração da resina quando as nanocargas utilizadas conjuntamente enquanto as propriedades de flexão decaíram com a utilização das nanocargas. A capacidade de absorver energia em impacto, foi a que teve melhor desempenho com nanocargas.

Palavras-chave:

Nanotubos de Carbono, Nanoplaquetas de Grafite, Nanocompósitos, Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

The use of nanoparticles as reinforcing in polymers has grown in recent decades. Among these, carbon nanotubes and graphite nanoplates stand out due to their mechanical properties. The objective of this work is to evaluate the influence of these nanoparticles on the mechanical properties of epoxy resin nanocomposites. The nanoparticles were dispersed in different concentrations using ultrasonication directly on the resin. After the dispersion process, the hardener was added and then the specimens were cast through casting. These were cured at room temperature for 24 h and then post-cured for 6 h at 80 ° C. Then, tensile, flexure and impact tests were performed. The results indicate an increase in the tensile properties of the resin when the nanoparticless used together while the flexural properties decayed with the use of nanoparticles. The ability to absorb energy in impact was the one that had the best performance with nanoparticles.

KEY Words

Carbon nanotubes, Graphite nanoflakes, Nanocomposites, mechanical properties.

1. Introdução

O interesse na utilização de nanocargas como reforço em resinas poliméricas tem crescido exponencialmente nas últimas décadas. Dentre as diversas nanocargas disponíveis, as carbonáceas, como nanotubos de carbono e as nanoplaquetas de grafite, são as mais estudadas atualmente.

Os nanotubos de carbono são estruturas tubulares constituídas de átomos de carbono amplamente pesquisadas na literatura, devido suas excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e condutividade elétrica. Podem apresentar parede única ou paredes múltiplas (MWCNTs). [1]

Nanoplaquetas de grafite (GNPs) são poucas camadas de grafeno acopladas de maneira à formar partículas lamelares com espessura de alguns nm. Mais recentes que os MWCNTs, são apresentadas na literatura, em geral, com propriedades mecânicas melhores que os MWCNTs e custo mais acessível, devido ao seu processo de obtenção mais simples.

A utilização destas nanocargas de maneira conjunta apresenta resultados ainda mais interessante, onde autores descrevem um efeito de sinergia destas nanocargas. Esse efeito é descrito pela melhora na dispersão dessas nanopartículas devido à diferença na geometria das mesmas. [2-4]

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da presença de nanotubos de carbono e nanopartículas de grafite nas propriedades mecânicas de uma resina epóxi e verificar o efeito sinérgico da utilização destas nanopartículas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foi utilizada a resina polimérica epóxi AR 260 com endurecer AH 260, fornecida pela *BarracudaComposites*, numa proporção 100:26 (Resina:Endurecedor), conforme orientação do fornecedor. Foram utilizados MWCNTs com diâmetro médio de 10-30 nm, comprimento de 30 µm e pureza de 85%, fornecidos pela *ChegduOrganicChemicalsCo. Ltd*. As GNPsutilizadas foram fornecidas pela *StremChemicalsCo. Ltd*, com espessura média de 6 – 8 nm e largura de 25 µm.

2.2. Metodologia

As nanopartículas foram dispersas na resina nas concentrações apresentadas na tabela 1.

Tab. 1. Concentrações de nanopartículas utilizadas no estudo.

Amostra	CNTs (%wt)	GNPs (%wt)
A	0,25	-
B	0,5	-
C	-	0,25
D	-	0,5
E	0,125	0,125
F	0,25	0,25

O processo de dispersão foi feito utilizando o ultrassonificadorSonics Vibra-Cell VCX 750, onde as partículas fora ultrassonificadas diretamente na resina, com uma amplitude de 33%, pulso de 25 s/5 s durante 30 min. Após o resfriamento da resina até a temperatura ambiente, o endurecedor foi adicionado e misturado mecanicamente. Então, foi realizada a cura à temperatura ambiente durante 24 h e pós-cura à 80 °C, durante 6h, seguindo orientação do fornecedor da resina.

Nos nanocompósitos foram realizados ensaios de tração, flexão em três pontos e impacto Izod, seguindo as normas ASTM D638, ASTM D790 e D256, respectivamente, em uma máquina universal de ensaios Instron 3382.

3. Resultados e Discussões

O módulo e tensão máxima das amostras de tração com diferentes concentrações de nanopartículas, estão apresentados na tabela 2.

Tab. 2. Módulo e tensão máxima dos nanocompósitos em tração.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
A	1427	56,69
B	1658	55,71
C	1677	59.55
D	1556	46,34
E	1721	64,65
F	1756	60,56
Resina	1630	60,25

Avaliando os resultados obtidos, nota-se primeiramente que o módulo de elasticidade para as amostras contendo CNTs, aumentou com o aumento da concentração destes, como descrito na literatura, mas ainda se manteve muito próxima da resina sem adição de nanopartículas. [3-4]

Analisando as resinas com GNPs como reforço, o aumento de concentração das GNPs, ocasionou uma queda acentuada na tensão máxima resistida pelas amostras desse grupo.

A queda nas propriedades dos nanocompósitos quando comparados com a resina, pode ser dada à uma cura incompleta da resina, devido à presença destas nanocargas.

As amostras com concentração híbrida das nanopartículas foram as que alcançaram melhores propriedades na resistência à tração, alcançando a maior tensão máxima na ruptura do corpo-de-prova.

Tab. 3. Módulo e tensão máxima dos nanocompósitos em flexão.

Amostra	Módulo (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
A	2498,76	89.50
B	2268.26	85.53
C	2326,03	85,88
D	1819,64	74,36
E	2239.99	92.06
F	1197,02	88,46
Resina	2590.39	104.20

O módulo de flexão apresentou uma redução com a inserção das nanopartículas na resina. Alguns autores descrevem esta diminuição, para as concentrações utilizadas neste estudo. [2]

Este fator pode ser relacionado com uma possível má dispersão das nanocargas na resina. Um estudo mais aprofundado sobre o método de dispersão utilizando estes materiais é necessário.

A Figura 1. apresenta os valores obtidos através do ensaio de impacto Izoddas amostras.

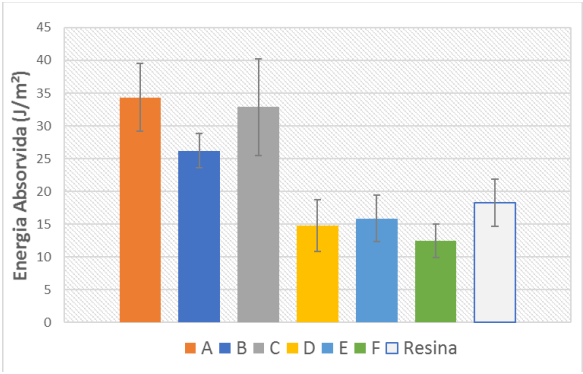


Fig. 1. Resultados obtidos da energia absorvida para o ensaio de impacto.

Para os ensaios de impacto, os CNTs se mostraram mais eficientes na absorção da energia. Neste ensaio também verificou-se uma queda nas propriedades com o aumento da concentração das nanopartículas para todas as nanocargas utilizadas, reforçando que um aumento na concentração pode prejudicar drasticamente as propriedades do nanocompósito.

Neste estudo, a concentração de 0,5%, apresentou melhores resultados para os ensaios escolhidos, sendo a concentração recomendada para os próximos estudos.

4. Conclusões

As nanopartículas foram efetivas na melhoradas propriedades de tração e impacto da resina, dependendo da concentração que estas estão sendo utilizadas. O efeito sinérgico das nanopartículas também foi verificado. Além disso, dentre as duas concentrações analisadas, a de 0,5% demonstrou melhores resultados em todas as análises, indicando que com o aumento da concentração há uma maior dificuldade de dispersão, e então, as propriedades dos nanocompósitos são prejudicadas.

Além disso, são necessários mais estudos para verificar se a dispersão está sendo efetiva através do método utilizado e avaliar a cinética de cura dos nanocompósitos. para confirmar se não houve alteração das características de cura da resina, devido à presença das nanopartículas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à UFRGS e ao Laboratório de Materiais Poliméricos pelo apoio dado ao estudo aqui apresentado.

Referências

[1] XIE, X. L.;MAI, Y. W.;ZHOU, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, **Materi**al **Science Engineering Reports**, v. 49, n. 4, p. 89–112, 2005.

[2] YUE, L.; PIRCHERAGHI, G.; MONEMIAN, S. A.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects. **Carbon**, v. 78, p. 268-278, 2014.

[3] LI, J.; WONG, P.; KIM, J. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. **Materials Science and Engineering A**, p. 660-663, 2008.

[4] LI, W.; DICHIARA, A.; BAI, J.; Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites.**Composites Science and Technology,** v. 74,p. 221-227, 2013.

SÍNTESE DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS UTILIZADO PARA DESCONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

S.L.Bazana[1]; C. Silveira[1]; B. A. A. Filho[2]; R.G.Gomes[3]; R. Bergamasco[1]*
[1] *Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química 1;*[2] *Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Ciências Básicas da Saúde 2;*[3] *Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos 3*
**ro.bergamasco@hotmail.com*

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar OG (óxido de grafeno), OGR (óxido de grafeno reduzido) e funcionalizar o OGR com nanopartículas metálicas de prata e cobre (OGR-AgCuO) para inativação de *Escherichia coli*. Mudanças físico-químicas significativas ocorreram durante a conversão química de OG para OGR, os materiais foram avaliados utilizando várias técnicas. A caracterização estrutural foi realizada por análise de Difração de Raio-X (DRX) e caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao EDS. A presença de nanopartículas de prata e cobre na superfície de OGR pode ser confirmada a partir do DRX. Os materiais OG e OGR não mostraram uma atividade bacteriana satisfatória, no entanto, no material funcionalizado com nanopartículas metálicas de (OGR-AgCuO) a inativação foi superior a 9 log de redução de bactérias, melhorando a qualidade antibacteriana da água. Portanto, pode ser considerado como um material potencial para purificação de água destinada ao consumo humano.

Palavras-chave: Grafeno, atividade antibacteriana, nanopartículas metálicas.

Abstract

The aim of the study is to synthesize GO (graphene oxide), reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide functionalized with metallic silver and copper nanoparticles (RGO-AgCuO) for the inactivation of *Escherichia coli*. Significant physico – chemical changes took place during the chemical conversion from GO to RGO, and the RGO composites were evaluated using various techniques. The structural characterization was performed by Diffraction X-Ray analysis (XRD) and morphological characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled to EDS. The presence of silver and copper nanoparticles on the surface of RGO can be confirmed from the XRD. The OG and OGR materials did not show satisfactory bacterial activity however, in the functionalized material with metal nanoparticles of (RGO-AgCuO) the inactivation was superior to 9 log reduction of bacteria, improving the antibacterial quality of the water. Therefore, it can be considered as a potential material for the purification of water intended for human consumption.

Keywords: Graphene, Antibacterial activity, metal nanoparticles.

1. Introdução

Com a industrialização e a urbanização a carga de vários poluentes nas águas naturais aumentou. Este aumento da poluição cria novos desafios para a proteção da qualidade da água das influências de diferentes atividades antropogênicas. Muitas tecnologias de tratamento de água foram desenvolvidas

para remover contaminantes químicos e patógenos [1].

As superfícies de grafeno funcionalizadas com metal e óxido de metal receberam grande interesse para a remoção de íons de metais pesados e outros poluentes como bactérias[2].

No presente trabalho foram sintetizados e funcionalizados os compostos de óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGR) e óxido de grafeno funcionalizado com nanopartículas metálicas (OGR-AgCuO), objetivando a inativação bacteriana mais especificamente *Escherichia coli* considerada um dos mais importantes indicadores biológicos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a síntese do grafeno foram utilizados flocos de grafite (100 mesh), ácido sulfúrico (95,0-98,0%), pentóxido de fósforo, persulfato de potássio, grafite pré oxidado, acido clorídrico (10%) permanganato de potássio peróxido de hidrogênio (30,0%), nitrato de prata, nitrato cúprico, nitrato de sódio, boro-hidreto de sódio, sorbato de sódio, etileno glicol e água deionizada. Todos os produtos de vidro foram lavados com água deionizada esterilizados, usando uma autoclave à 121 °C durante 15 min antes da utilização. A cepa *E.coli* (ATCC 11229) foi obtida no departamento de Ciências Básicas da Saúde da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

2.2. Metodologia

Para síntese do grafeno foi utilizado o método de Hummers modificado[3]. O método consiste em duas etapas a pré-oxidação e oxidação do grafite. Para a síntese de OGR- AgCu, foi utilizado o método de Dubey[2].

A caracterização estrutural foi realizada em Difratômetro de Raio-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu). Os difratogramas de Raio-X das amostras foram obtidos com ângulos de difração variando na faixa dos valores de 2θ entre 5° a 80º a uma taxa de 2°/min.

A caracterização morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (modelo Quanta 250, FEI Company) acoplado ao EDS.

Os ensaios foram realizados em batelada foi utilizada uma concentração de 0,5mg/mL dos materiais desenvolvidos para uma solução de *E. coli* 10^9 UFC, pH das soluções próximo a 7, as amostras foram deixadas em rotação orbital de 140 rpm à temperatura de 25 °C, nos tempos de pré - determinados para cada amostra. A cada tempo, foi retirada 1 mL da amostra , as amostras retiradas foram colocadas em placas de petrifilm individuais contendo meio de cultura, específico para *E. coli*, e posteriormente colocadas em estufa a 35°C. Após 24h, foram realizadas as contagens das bactérias em placas.

3. Resultados e Discussões

A presença de OG foi confirmada no espectro de DRX como mostra a Figura 1 por um forte pico de difração em 9,64 ° o que corresponde ao plano (0 0 1), a redução de OG foi confirmada por um pico fraco e largo a 25,78° (OGR) que corresponde ao plano (0 0 2), o que indica a oxidação completa de grafite e a formação de óxido de grafeno reduzido (OGR)[2].

A presença de nanopartículas de prata e cobre na superfície de OGR-AgCuO foi confirmada a partir do espectro de DRX. Os picos acentuados encontrados em 38,11°, 38,23°, 44,31°, 64,44° e 77,39º representam os planos cristalográficos de (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) respectivamente da prata. O CuO localizados no ângulo de 43,34 ° e 50,43° e atribuído à característica (1 1 1) e (2 0 0), planos da estrutura de cristais cúbicos da fase de CuO[2, 4, 5].

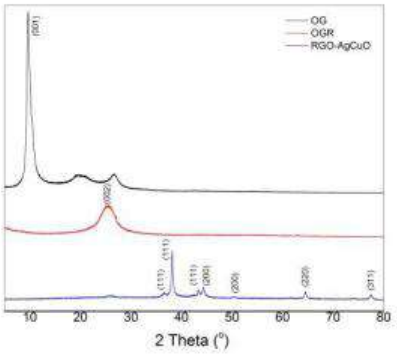


Figura 1-Difratometria de Raios-X de OG, OGR e OGR-AgCuO

O estudo morfológico como mostra a Figura 2, apresentam distintas morfologias entre OG e OGR Fig 2-A e 2-B respectivamente.

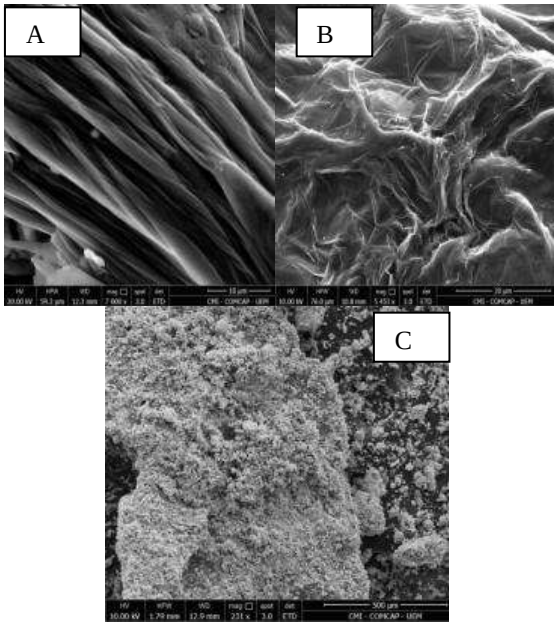


Figura 2-Imagens de MEV de (A) OG, (B) OGR, C (OGR-AgCuO)

A estrutura em camadas de OG como mostra a Figura 2-A indica a oxidação completa e a subsequente esfoliação de grafite. As imagens microscópicas de OGR revelaram uma estrutura enrugada resultante da deformação durante o processo de redução[2, 6].

Na micrografia de OGR-AgCuO como mostra a figura 2-C é notável que as partículas de Ag e CuO, estão fortemente ligadas na superfície do grafeno, estando distribuídas por toda folha de OGR sugerindo que existe uma forte interação entre as nanopartículas e o grafeno [2, 7]. Além disso, as análises de EDS confirmaram a presença de nanopartículas de Ag e CuO como mostra a Figura 3-C.

Os compostos de OG e OGR como mostrado na figura 3-(A) (B), apresentam carbono 53,3% e oxigênio 46,7% para OG e carbono 80,7% e oxigênio 19,3% para OGR.

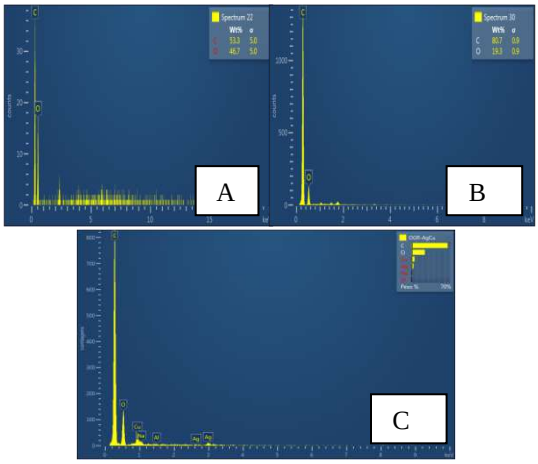


Figura 3-Análise de EDS de OG (A), OGR (B) e OGR AgCu(C)

As eficiências da inativação de *Escherichia coli* da água avaliada com OG, OGR e OGR-AgCu são mostradas na Figura 4, em termos de redução em log.

A eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água foi consideravelmente superior com OGR-AgCuO quando comparada à eficiência dos outros materiais sem a presença de nanopartículas. OGR-AgCuO, inativou completamente a bactéria em um tempo de 10 min.

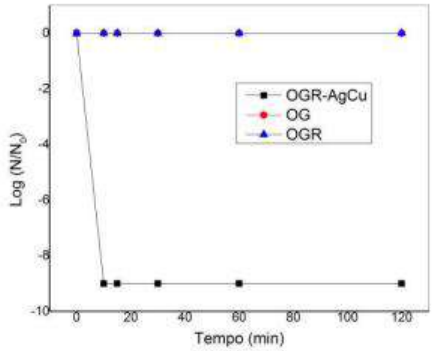


Figura 4-Inativação bacteriana de OG, OGR e OGR-AgCu expressa em LOG

A elevada eficiência obtida na amostra modificada OGR –AgCuO, pode ser explicada devido à pontencialização do efeito oligodinâmico da ação sinérgica da prata e cobre[8].

4. Conclusões

Mudanças físico-químicas significativas ocorreram durante a conversão química de OG para OGR. O OGR mostrou que é um material precursor a ser funcionalizado com nanoparticulas metálicas. Foi avaliada elevada atividade antibacteriana em relação à inativação de *Escherichia coli*, para OGR-AgCu.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil, pelo incentivo financeiro.

Referências

[1] SHANNON, M.A., et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature,** v.452, n. 7185, p. 301-310, 2008.

[2] DUBEY, S.P., et al. Synthesis and characterization of metal-doped reduced graphene oxide composites, and their application in removal of Escherichia coli, arsenic and 4-nitrophenol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v.29, p. 282-288, 2015.

[3] HUMMERS, W.S. and R.E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society,** v.80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

[4] DUBEY, R.K., et al. Synthesis and characterization of lanthanum(III) and neodymium(III) complexes containing various Schiff bases. **Journal of the Indian Chemical Society,** v.87, n. 9, p. 1047-1052, 2010.

[5] WANG, H., et al. Silver nanoparticles selectively deposited on graphene-colloidal carbon sphere composites and their application for hydrogen peroxide sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v.239, p. 1205-1212, 2017.

[6] GUERRERO-CONTRERAS, J. and F. CABALLERO-BRIONES. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics,** v.153, p. 209-220, 2015.

[7] YAO, Y., et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe3O4@graphene nanocomposite. **Chemical Engineering Journal,** v.184, p. 326-332, 2012.

[8] ZHAO, Y., et al. Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation. **Applied Surface Science,** v.266, p. 67-72, 2013.

CHARACTERIZATION OF Pd BASED CATALYSTS SUPPORTED ON GRAPHENE

C. A. Franchini[1]; A. Kuznetsov, A. M. Silva[2,*]
[1] *Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, RJ, 22560-000, Brazil;* [2] *Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Cachoeira Paulista, SP, 12630-000, Brazil*
*adriana.silva@inpe.br

Abstract

This contribution studied Pd based catalysts supported on graphene derivatives (reduced graphite oxide and CeO_2-rGO hybrid), synthesized under hydrothermal conditions, evaluating the thermal stability and interactions metal-support. XRD of 1Pd/rGO and 1Pd/5Ce/rGO showed diffraction lines corresponding to Pd^0, suggesting an intimate contact between Pd and rGO. The Pd^0 presence after synthesis is unusual in catalysts prepared by conventional methodologies. The behavior described here can be attributed to a strong interaction between Pd and oxygenated groups of graphite oxide (precursor) under hydrothermal synthesis. In contrast, XRD pattern and Raman Spectrum of 1Pd/5Ce/rGO denote CeO_2 has segregated over the support without appreciable interaction. Concerning to the thermal stability, both samples rGO and 1Pd/rGO presented high thermal resistance (> 500°C) while upon Ce addition the temperature of degradation decreased drastically (~320°C). Raman Spectroscopy of rGO based sample showed the hydrothermal treatment lead to defects presence which is beneficial for catalysis purposes.

Keywords: Graphene catalysts, Pd, hydrothermal, CO_2 hydrogenation

1. Introduction

Graphene is a promising material for different technological areas due to its unique properties such as high conductivity, high mechanical strength, chemical stability, to mention few[1,2]. The high surface area, the presence of intrinsic structural defects combined with the chemical stability make graphene very attractive as catalysts support. The catalytic properties of graphene supported metals have been investigated for several reactions[2]. The strong interaction between oxygenated groups and metal provides a better metallic dispersion with a greater stability towards sintering. The present contribution investigated Pd catalyst supported on reduced graphite oxide (rGO), 1Pd/rGO, and on CeO_2-rGO hybrid, 1Pd/5Ce/rGO, evaluating the thermal stability and interactions between Pd, CeO_2 and rGO. Pd was chosen as an active phase due its excellent catalytic properties in hydrogenation reactions, being an effective candidate for the CO_2 hydrogenation.

2. Experimental

2.1. Catalysts Synthesis

Graphite oxide (GO) was synthetized by oxidation of graphite powder (Sigma-Aldrich) in according to the modified Hummers method[3]. Graphene (reduced graphite oxide, rGO) was synthetized through the hydrothermal reduction of GO at 180°C (16 hours)[3], using a Teflon lined autoclave.

Pd and Ce load were 1%wt and 5%wt, respectively.

2.2. Sample Characterization

The N_2 adsorption measurements were carried out at -196°C on NOVA 1100 from Quantachrome Instruments. The samples were initially dried at 100°C during 2 hours. Afterwards, the catalysts were outgassed at 300°C for 2 hours. Surface areas were calculated from adsorption isotherms by applying the BET theory. XRD patterns were recorded on a D8Focus/Bruker diffractometer using Cu-Kα radiation (Ni filter, $\lambda K\alpha_1$ = 1.5406 Å). The diffraction patterns were obtained at the room temperature over 2θ range from 10° to 100° with 2θ step of 0.02.
Thermal analysis were carried out in a TA analyser (STA 443 Jupiter/Netzsch) by heating the sample from the room temperature until 800°C (5°C/min) under air flow. The exit gas of TGA analysis was monitored by a Mass Spectrometer (QMS 403 D Aeolos/Netzsch).
Raman spectra were recorded using a Horiba Scientific spectrometer (Laboram HR Evolution model) with wavelength of 514 nm at the room temperature.

3. Results and Discussion

The X-Ray diffraction patterns of the samples were collected after synthesis and drying at 60°C. The high oxidation of graphite was verified by the presence of a sharp peak at d-spacing 0.75 nm, which reveals a restructuring of graphite sample through the intercalation of oxygenated groups (hydroxyls, epoxy, carboxylic, others) in a well-organized crystalline structure[2]. XRD pattern of the reduced graphite oxide exhibited a broad peak at d-spacing maximum of 0.36 nm, indicating a conversion of GO to a reduced graphite oxide by a removal of most of oxygenated groups. A riddance from oxygenated groups results in a domination of Van der Waals forces, leading to a modification of the layers stacking of GO. XRD pattern of the catalyst 1Pd/rGO showed that the reduced graphite oxide structure was preserved. Furthermore, the pattern exhibited a low intensity peak at d-spacing 0.23 nm corresponding to Pd^0. The appearance of Pd^0 suggests a strong interaction between Pd and reduced graphite oxide. Upon Ce addition to the sample (1Pd/5Ce/rGO), the pattern exhibited features characteristic of ceria with fluorite structure. The peaks related to ceria were sharp and intense, indicating a weak interaction with rGO. It is interesting to note that in both catalysts Pd^0 peak was weak and broad, suggesting, as expected, a high metal dispersion.
The defects presence in these samples was investigated by Raman spectroscopy which disclosed an increase of the defects concentration upon graphite oxidation, as indicated by D band appearance at 1584 cm^{-1}. This band is characteristic of defects and disorder in grahene lattice[4]. Upon reduction of GO to rGO it was detected a small decrease in the ratio of intensities of D and one of the main graphite, G, bands (ID/IG), complemented by a G band displacement from 1584 to 1611 cm^{-1}. The ID/IG ratio is widely used as a measure of the disorder and the average size of sp^2 domains[3]. As already pointed out by Siamaki *et al*[4], defects are undesirable for graphene applications in electronic devices but they are useful for catalytic purposes as they facilitate the interaction of reactant molecule with the solid surface. Raman spectrum of 1Pd/5Ce/rGO exhibited vibrational mode attributed to ceria (459 cm^{-1}). Heterogeneous distribution of ceria in the sample was evidenced by Raman spectroscopy. This result corroborates with XRD measurements, denoting the ceria phase segregation in the catalyst´s structure.

The catalyst´s stability was investigated under air atmosphere (Figure 1) using thermogravimetric analysis coupled with a mass spectrometer (TG/MS). The monitored mass, m/e, were 18, 29 and 44 corresponding to H_2O, CO and CO_2. According to mass spectra, H_2O and CO_2 were detected. The derivative of the weight loss curve (Figure1) shows two regions of

intense weight loss for GO, characterized by the peaks centered at 214 and 508°C. The first peak can be attributed to the decomposition of oxygenated groups[5], while the second peak is associated with the thermal degradation of graphene oxide. Reduced graphite oxide sample showed an increased thermal stability, as evidenced by the TG peak centered at 549°C.

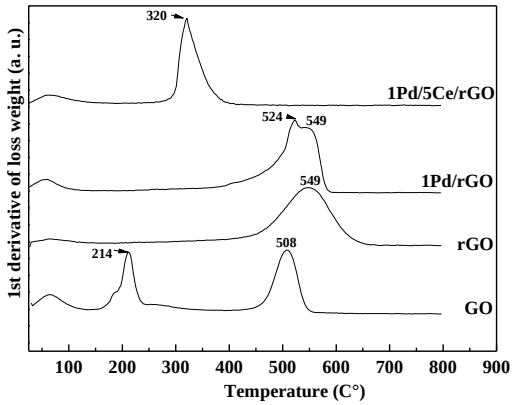


Fig. 2. Stability comparison of the samples by the first derivative of the loss change. TG/MS analysis were performed under airatmosphere (25-800°C; 5°/min).

The addition of Pd to the rGO sample resulted in a broad peak with a slightly reduced degradation temperature, as compared to not modified rGO sample. The asymmetric and split character of the TGA peak shape denotes a multicomponent peak structure originated, most probably, from different forms of carbon. Although Pd is known to be effective in catalyzing combustion reactions[6], its effect over rGO degradation, opposite to what might be expected, was small, and did not affect significantly the thermal stability of the sample. As a matter of the fact, the role of Pd in combustion reactions is related to its oxidation state which also depends on the used support. Indeed, XRD results indicate the formation of Pd^0 which is not considered the active phase in oxidation reactions by most of the studies[7]. Upon ceria addition to the sample, a striking acceleration of the thermal degradation of the sample promoted by the oxygen storage ability of ceria was observed. Possible interactions between ceria and Pd can also contribute to this process.

4. Conclusions

The hydrothermal method used in this study allowed an efficient reduction of GO to rGO. The obtained results suggest an intimate interaction between Pd and rGO. On the other hand, the ceria-rGO binding was weak, resulting in the ceria segregation over the support. With respect to the catalyst stability, the ceria addition to Pd/rGO decreased drastically the degradation temperature of the catalyst. This behavior can be associated to the high ceria oxygen storage capacity. Nevertheless, this shortage does not preclude the use of Pd/5Ce/rGO system in various catalytic applications. The chemical stability of the studied catalysts envisions them as promising candidates for catalytic conversions such as the CO_2 hydrogenation.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support received from CNPq/PROMETRO (n°550145/2012-5) and to the PRONAMETRO/INMETRO. The authors also thank Dr. Ricardo Vieira and Dr. Neidinêi Gomes Ferreira for making the TGMS and Raman Spectrometer available.

References

[1] FAN, X., Zhang, G., Zhang, F., Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. **Chem. Soc. Rev.** v. 44, p. 3023-3035, 2015.

[2] CHENG, Y., FAN, Y., PEI, Y., QIAO, M, Graphene-supported metal/metal oxide nanohybrids: synthesis and applications in heterogeneous catalysis, **Catal. Sci. Technol.** v. 5, p. 3903-3916, 2015.

[3] XU, U, SHENG, K., LI, C., SHI, G., Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process, **ACS Nano** v. 4(7), p. 4324-4330, 2010.

[4] SIAMAKI, A. R., KHDER, A. E. R. S., ABDELSAYED, V. , EL-SHALL, M. S,

GUPTON, B. F., Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions, **J. Catal.** v. 279, p. 1-11, 2011.
[5] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHASS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WY, Y., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon v. 45, p. 1558-1565- , 2007.
[6] McCARTY, J. G., Kinetics of PdO combustion catalysis, **Catal. Today,** v. 26, p. 283-293.

INFLUÊNCIA DOS PARTICULADOS DE CARBONO NA RESISTÊNCIA DE FOLHA DOS FILMES DE PEDOT:PSS

S. Yoshida[1]; P. A. Martins[1*], S. H. Wang[1]
[1]*Dpto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica - USP*
**priscla@usp.br*

Resumo

Neste trabalho, foi realizado o estudo da interação de particulados de carbono como compósitos com a blenda polimérica poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS), pela análise do comportamento da resistência de folha. Na dispersão coloidal de PEDOT:PSS modificada com o solvente polar orgânico dimetilsulfóxido (DMSO) (PPD) foram adicionadas tinta líquida de caligrafia (TLC) à base de fuligem, em diferentes dosagens, depositadas por *spin coating* sobre substratos de vidro previamente limpos. Os filmes foram caracterizados por medidas de resistência elétrica, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia Raman. As resistências de folha calculadas para os filmes foram: para o PP 540,4±22,4, PPD 295,6±30 e TLC 135,3±21,7 kΩ/□. Para os filmes PPD com dosagens de TLC de 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 %v/v foram: 13,9±1,1, 13,8±1,1, 18,3±3,1, 29,4±9,4, 33,7±6,1, 32,2±3 e 47,7±6,3 kΩ/□, respectivamente. Assim, os resultados indicam uma redução de uma ordem de grandeza nas amostras dopadas com o TLC.

Palavras-chave: PEDOT:PSS, Tinta Líquida de Caligrafia, Fuligem e Resistência de Folha.

Abstract

In this work, the study of the interaction of carbon particles as composites with the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonated) polymer blend (PEDOT:PSS) was performed by the analysis of sheet resistance behavior. In the colloidal dispersion of PEDOT:PSS modified with organic polar solvent dimethylsulfoxide (DMSO) (PPD) was added Calligraphy Liquid Ink (CLI) based on soot, in different dosages, deposited by spin coating on previously cleaned glass substrates. The films were characterized by electrical resistance measurements, scanning electron microscopy (SEM) spectroscopy and Raman spectroscopy. The calculated sheet resistance for the films were: for PP 540.4±22.4, PPD 295.6±30 and TLC 135.3±21.7 kΩ/□. For the PPD films with TLC dosages of 1, 5, 10, 20, 30, 40 and 50% v/v were: 13.9±1.1, 13.8±1.1, 18.3±3.1, 29.4±9.4, 33.7±6.1, 32.2±3 and 47.7±6.3 kΩ/□, respectively. Thus, the results indicate a reduction of one order of magnitude in the samples doped with the TLC.

Keywords: PEDOT:PSS, Calligraphy Liquid Ink, soot and sheet resistance.

1. Introdução

O elemento químico carbono possui a flexibilidade de formar as estruturas polimorfas e amorfas, com qualidades elétricas que variam de isoladores, semicondutores ou condutores, tornando-se atraentes para utilização como componentes eletrônicos em níveis nanométricos[1]. Quando o carbono apresenta forma de hibridização sp^2 formam estruturas com ligações conjugadas, onde um elétron fracamente situado na ligação π pode ser deslocado

com facilidade, tornando-se um excelente condutor. As estruturas condutoras mais conhecidas com o carbono são o grafite, o grafeno, o fulereno, os nanotubos e as nanofibras[2]. A tinta líquida de caligrafia utilizada neste trabalho é mais utilizada em países como China e Japão para a escrita artística dos ideogramas utilizando pincéis. A sua fabricação é feita através da queima incompleta de óleos vegetais, onde a fuligem obtida é diluída em uma solução à base de colágeno cozido em água. Normalmente a fuligem é composta de carbono amorfo, mas dependendo do óleo utilizado na queima, podem conter estruturas com carbonos hibridizados que os tornam condutores elétricos. Para averiguar a possibilidade de ser utilizado como dopante foram adicionados à blenda polimérica PEDOT:PSS[3], que são utilizados em dispositivos eletrônicos orgânicos como filmes finos transportadores de lacunas.

A resistência de folha (R_f) foi obtida pela fórmula mostrada na Eq. (1),

$$R_f = 4{,}5324\frac{V}{I}F \qquad (1)$$

onde, V é a tensão medida, I a corrente aplicada e o fator de correção F= 1,37.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Blenda polimérica PEDOT:PSS (Sigma Aldrich), grau condutivo, com 1,3% p/v; Solvente orgânico polar Dimetilsulfóxido DMSO (99.9%) (VETEC Química Fina); Tinta líquida de caligrafia (DAISO); Lâminas de vidro para microscopia (Vision Glass), cortados em 25x25x1 mm^3.

2.2. Metodologia

- Tratamento do PEDOT:PSS com o DMSO (20%v/v) (PPD), em banho ultrassônico no equipamento Altsonic Clean 3IA 40kHz 60W, por 20 min., para promover o estiramento das cadeias longas de PSS e possibilitar maior exposição do PEDOT na interação com os particulados de carbono dopantes[4].
- Preparação de diferentes soluções de PPD com as seguintes dosagens de TLC: 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% v/v, em banho ultrassônico por 15 min., para deposição de filmes finos.
- Deposição dos filmes finos sobre os substratos de vidro das soluções de PP, PPD, TLC e para cada mistura preparada no item anterior, feita no *spinner* SWIN 4 "EC4 SYN 3S102-0902 com dois estágios de rotação, primeiro a 400 rpm por 20 seg. e segundo a 2000 rpm por 30 seg.. A secagem dos filmes foi feita sobre chapa quente a 110 °C por 20 min ambientes.
- A medida de resistência de folha foi obtida no aparato de quatro contatos planos[5], conectado a um multímetro digital TEKTRONIX DMM 4020 e os resultados apresentados na Tab. 1 e Fig. 1.
- As imagens da morfologia dos filmes foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento FEI INSPECT F50 e as imagens apresentadas na Figura 2 (a-h).
- Imagem fotográfica obtida com a câmera do celular Sony M2 Aqua (Fig. 3-b).
- A caracterização por espectroscopia Raman obtidos no equipamento WITEC, Alpha300 R (Fig. 4 (a-b)).

3. Resultados e Discussões

Os valores de resistência de folha obtidos são apresentados na Tabela 1 e o gráfico com as variações são mostradas na Figura 1.

Tab. 1 Medidas de resistência de folha dos filmes de PP, PPD, TLC e PPD+TLC(1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50%v/v)

	Filmes	Resistência de folha
1 -	PP	540,4±22,4
2 -	PPD	295,6±30
3 -	TLC	135,3±21,7
4 -	TLC(1%)	13,9±1,1

5 - TLC(5%)	13,8±1,1
6 - TLC(10%)	18,3±3,1
7 - TLC(20%)	29,4±9,4
8 - TLC(30%)	33,7±6,1
9 - TLC(40%)	32,2±3
10 - TLC(50%)	47,7±6,3

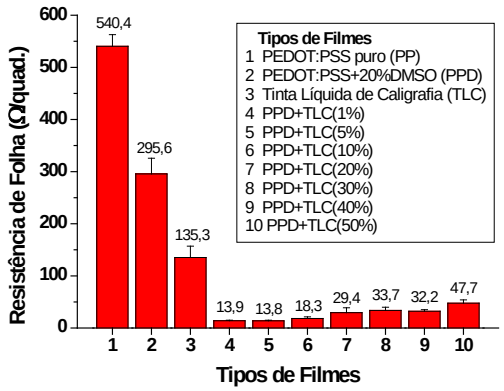
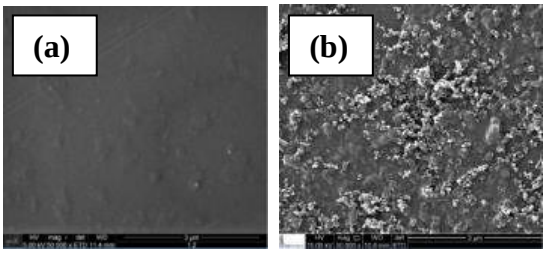


Fig. 1. Gráfico da variação da resistência de folha dos filmes de PP, PPD, TLC e PPD+TLC em diferentes dopagens.

Pelo gráfico é observado a redução da resistência de folha, onde tanto a blenda como a tinta que apresentam valores na casa de centenas de kΩ/□, logo com a adição de 1%v/v de tinta, é reduzido para 13,9 kΩ/□. Esse fato se deve a interação dos particulados de carbono com o PEDOT, diminuindo o *gap* existente no caminho dos portadores de carga. O aumento de tinta na dopagem vai atingindo a saturação em torno de 10%v/v, com o excedente dos particulados não mais participando da interação com o polímero.

As imagens obtidas no MEV (50000x) mostram a distribuição dos particulados de carbono, destacando o aumento de concentração de TLC nos filmes (Fig. 2).



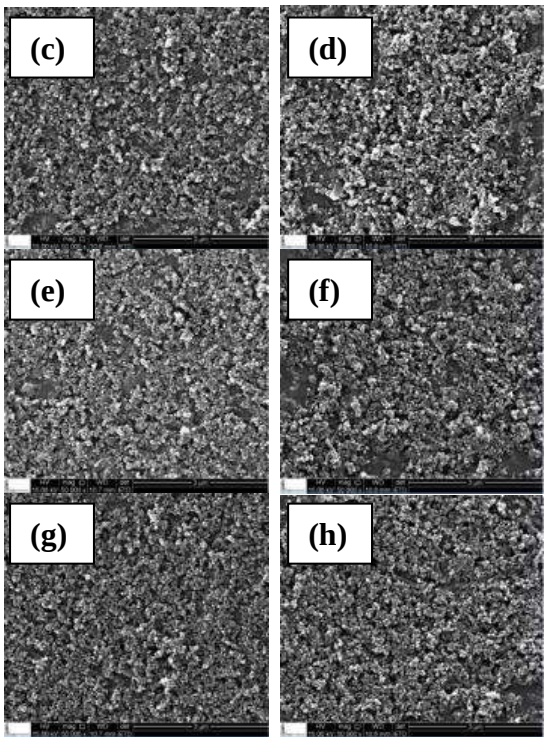


Fig. 2. Morfologia de MEV dos filmes finos: (a) PPD, (b) PPD+TLC(1%), (c) PPD+TLC(5%), (d) PPD+TLC(10%), (e) PPD+TLC(20%), (f) PPD+TLC(30%), (g) PPD+TLC(40%) e (h) PPD+TLC(50%).

O filme PPD+TLC(5%) com o menor valor de R_f (13,8 kΩ/□), mostra uma distribuição bem uniforme dos particulados de carbono. Dopagens acima de 10% de TLC apresentaram aglomerados maiores de particulados de carbono.

Nas Figuras 3 (a-b) são mostradas as dimensões dos particulados e uma imagem fotográfica do filme com 5% de TLC.

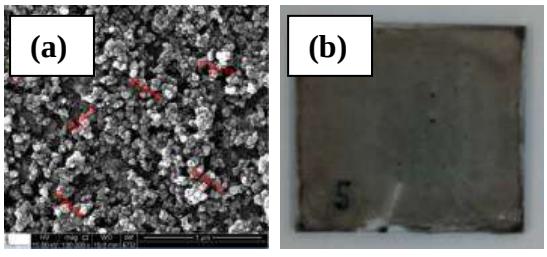
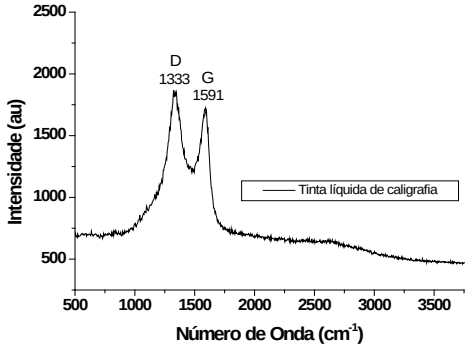


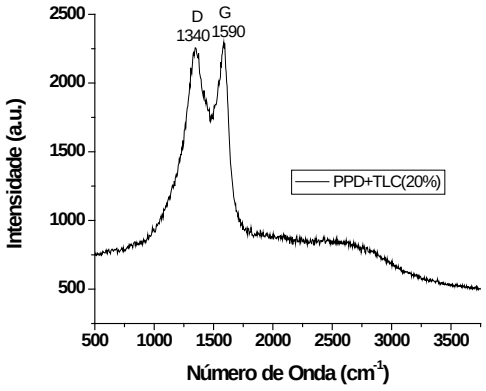
Fig. 2. Morfologia dos filmes finos: (a) Dimensão dos particulados de carbono (b) Imagem fotográfica de PPD+TLC(5%).

Os particulados de carbono possuem dimensões regulares variando entre 55-120 nm, uma característica peculiar da fuligem. Como é observada na fotografia da lâmina com o filme, a fuligem contribui com a tonalidade escura.

Espectros da caracterização Raman são mostrados nas Figuras 4 (a-b).



(a)



(b)

Fig. 4. Espectro de Raman do filme de (a) TLC e (b) PPD+TLC(20%).

Pelos espectros de Raman apresentados foram observados os picos G em 1591 cm^{-1} no filme de TLC e 1590 cm^{-1} no PPD+TLC(20%), atribuído à vibração de átomos de carbono, com a hibridação sp^2, em uma rede hexagonal bidimensional.

4. Conclusões

Neste estudo, foi apresentada a utilização de particulados de carbono presentes em uma tinta comercial à base de fuligem obtido na queima incompleta de óleos vegetais. Foi mostrado como os particulados de carbono podem influenciar na resistência de folha em filmes finos de PEDOT:PSS, formando compósitos por simples processos de tratamento com solventes e deposição por *spin coating*. Surge como mais uma opção com elementos à base de carbono para utilização em circuitos eletrônicos, dispositivos e sensores de baixo custo.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa N°1568696.

Referências

[1] NOUAILHAT, A.; **An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**; ISTE Ltd; John Wiley and Sons, Inc.; 2006; Cap. 6, p. 107-115.

[2] MULLER, U.; **Inorganic Structural to Chemistry 2nd Edition**; John Wiley and Sons, Inc.; 2006; Cap. 11-5, p. 113-116.

[3] NARDES, A. M.; **On the conductivity of PEDOT:PSS thin films**. Tese de Doutorado; Universidade de São Paulo e Eindhoven University of Technology (Holanda), 2007.

[4] DIMITRIEV, O. P.; GRINKO, D. A.; NOSKOV, Y. V.; OGURTSOV, N. A.; PUD A. A.; **PEDOT:PSS films – Effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity**; Synthetic Metals; 2009; p. 2237-2239.

[5] HIREMATH, R. K.; RABINAL, M. K.; MULIMANI, B. G.; **Simple setup to measure electrical properties of polymeric films**; American Institute of Physics; 2006; Rewiew of Scientific Instruments, 77, 126106.

EPOXY NANOCOMPOSITES BASED ON FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE

F.V. Ferreira[1,2*], W. Franceschi[1], F.S. Brito[1], B.R.C. Menezes[1], E.A.N.Simonetti[1], L.S. Cividanes[1], K. Lozano[2], G.P. Thim[1]

[1] *Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Technological Institute of Aeronautics (ITA), São José dos Campos-SP, Brazil;*

[2] *Department of Mechanical Engineering, University of Texas – Rio Grande Valley (UTRGV) – Edinburg - TX - United States.*

**filipevargasf@gmail.com*

Abstract

In this study we reported the effect of amine-modified graphene oxide on the thermo-physical and mechanical properties of the epoxy-based nanocomposites. Graphene oxide was prepared by modified Hummers method and then functionalizaed (AGO) by hexamethylenediamine (HMDA). The chemical functionalization with HMDA increased the interfacial adhesion of the nanofiller with polymeric matrix via chemical bonding and eliminated the loosen structure of nanofiller agglomerates. The better dispersion and interaction of AGO in the epoxy resin as a function of the surface chemistry was correlated with the improved mechanical properties of the nanocomposites.

Keywords: Graphene oxide; Surface modification; Polymeric nanocomposites; Mechanical properties

1. Introduction

Graphene oxide (GO) is an important carbon-based nanomaterial and it has attracted a great interest from researchers due to its amazing associated properties [1,2]. These properties make them a very promising material for use as nanofillers in polymer system, leading to the development of a new class of nanomaterial called polymer nanocomposites [3]. The excellent performance of GO-based nanocomposite makes them viable candidates for use in a variety of industrial applications [4]. However, the agglomeration of graphene sheets and the weak compatibility with most of polymer matrices have been the fundamental problems that restrict its potential use as a mechanical reinforcing agent [5]. Surface modification of GO by adding functional groups is an effective way to reduce the graphene sheets tendency to agglomeration due to almost totally elimination of the van der Waals forces between the graphene sheets [6]. Here, we reported a simple method to functionalize GO and the effect of this functionalization on the mechanical properties of the nanocomposite GO/epoxy were evaluated. Our results showed that better affinity between modified-GO and the epoxy matrix leads to improved mechanical properties of the nanocomposites.

2. Materials

2.1. Preparation of GO and modified-GO

The GO was prepared by a modified Hummers method [7]. Modified-GO (AGO) by hexamethylenediamine (HMDA) was prepared according functionalization procedure of carbon nanotube [8] with minor modification (Fig. 1a).

2.2. Preparation of nanocomposites

The neat resin and composites (1 wt. %) were prepared with epoxy resin diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA-3) and diaminodiphenylmethane (DDM).

2.3. Characterization

Fourier transform infrared (FT-IR) analysis was conducted in a FT-IR Spectrum One PerkinElmer spectrometer (resolution 4 cm^{-1}, 40 scans). Raman spectroscopy was investigated on a Renishaw 2000 Micro-Raman. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was perfomed on a commercial spectrometer (UNI-SPECS UHV). Scanning electron microscope (SEM) was carried out using Tescan VEGA3 XMU. Average readings of hardness were obtained using a Diamond Vickers indenter Tester FM-700. Dynamic mechanical analysis measurements were carried out by using a DMA Q 800 (TA Instrumental Company).

3. Results and discussion

FT-IR spectrum of the GO sample (Fig. 1b) showed a band at 1730 cm^{-1}, which is due to the carbonyl (C=O) stretch of the carboxylic acid group [9]. Additionally, a band at approximately 1222 cm^{-1} was observed in the spectrum, corresponding to epoxy (C-O) stretching and alkoxy (C-O) stretching vibration [10]. After surface modification, the bands at 1730 and 1222 cm^{-1} almost disappeared and a new band at 1570 cm^{-1} appeared, which may be related to N-H bending stretching [11]. Raman spectrum of graphite-like materials (Fig. 1c) exhibits two strong band at D (~1352cm^{-1}) and G (~1590cm^{-1}). Generally, the increase of the ratio of intensities of the D and G bands (ID/IG) indicates a decrease in the average size of C-C sp^2 [12]. The results showed that the ID/IG value increased from 0.86 to 0.89 after surface modification, indicating a decrease in the average size of the sp^2 carbon domains (loss of aromaticity). XRD of GO (Fig. 1d) shows a strong peak at 2θ = 10.1º (002), which may be attributable to increase of the interlayer spacing due to oxygen-containing functional groups on the graphene oxide surface [11]. After functionalization, the typical sharp peak of graphene oxide at 2θ = 10.1º disappeared and the broad peak corresponding at 2θ = 22.1 º (002) appeared, suggesting that graphene oxide was reduced to graphene and the interlayer spacing of graphene sheets was decreased probably due to surface modification [13].

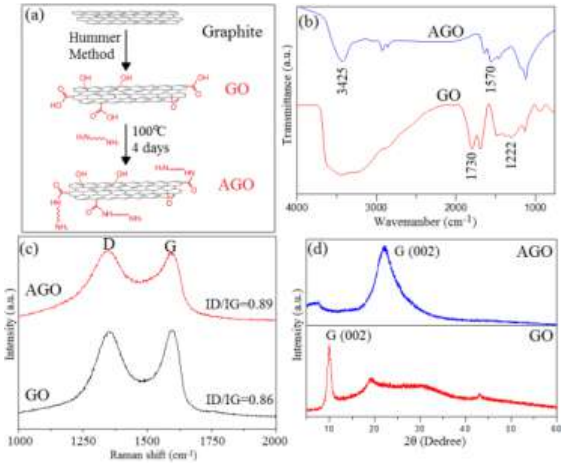


Fig. 1. (a) Scheme of preparation, (b) FTIR transmission spectra, (c) Raman spectra and (d) XRD patterns of GO and AGO.

XPS results showed that the GO contains 66.1 atom% of carbon and 33.9 atom% of oxygen (Fig. 2a). After surface modification, the carbon content increased up to 75.0 atom%, while oxygen content decreased to 12.7 atom% (O/C ratio of 0.51 for GO and 0.17 for AGO). Additionally, the survey spectrum of AGO shows 12.3 atom% of nitrogen, which is due to functional group of HMDA attached to the GO surface.

C1s and N1s XPS spectra of AGO (Fig. 2b-d) showed a decrease for the C-C sp^2 and oxygenated carbon simultaneously with the appearance of the new peak assigned to nitrogenated functional group (285.8 eV). The XPS results are in agreement with the FT-IR, Raman and XRD analysis and they demonstrate that HMDA has been successfully grafted onto GO surface via covalent bonds.

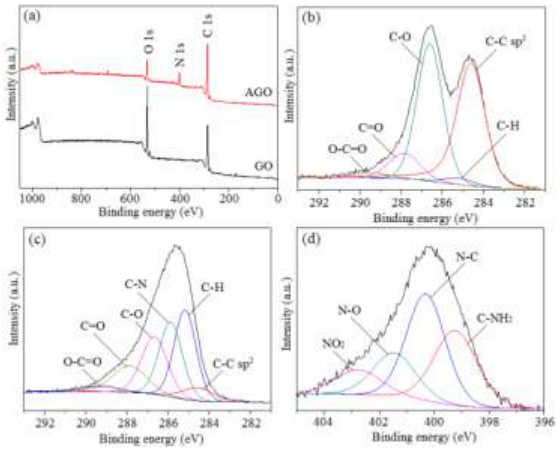


Fig. 2. (a) XPS survey spectra. deconvoluted XPS spectra of the C1s region of (b) GO and (c) AGO; (d) deconvoluted XPS spectrum of the N1s region of AGO.

SEM was used to check if graphene aggregates are present. Neat epoxy (Fig. 3a) exhibited the fractured structure flat and smooth, while composites presented rough and rugged surface. The nanocomposite containing GO (Fig.3b) exhibited a large agglomeration region due to the Van der Waals interaction between planar structures of graphene [5], indicating the poor dispersion between GO and epoxy resin. These agglomerates weaken the composite, decreasing the mechanical and viscoelastic performance of the polymer[14]. On the other hand, AGO was homogeneously distributed in the polymeric matrix and the fracture surface was coated by epoxy (Fig. 3c), indicating that AGO was effectively dispersed. Addition of the amine groups on the GO prevents agglomeration due to steric factors while effectively promotes interactions (anchor points) between the modified-GO and the polymeric matrix through crosslinking process [5]. Fig. 3d shows the results obtained from Vickers hardness testing. The hardness increased from 17.1 to 19.0 HV after adding of GO in epoxy resin whereas for AGO based composite the Vickers hardness increased to 25.3 HV, about 33 % higher when AGO/epoxy was compared to GO/epoxy. The increase of hardness observed in the sample AGO/epoxy suggests that amino groups attached on GO surface led to evenly distribution of forces throughout the carbon structure and throughout the polymer. Furthermore, the amino groups have served as anchor points for polymer chains, increasing the interaction between filler and matrix. The addition of graphene with uniform dispersion and strong interaction leads to a network formation within the matrix which contributes to dissipate energy from external stresses [15].

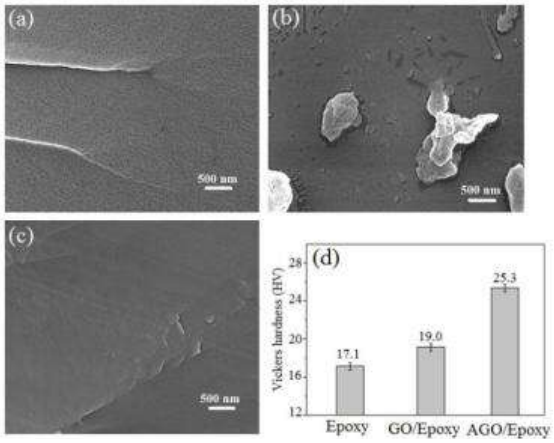


Fig. 3. (a-c) Fracture surface micrograph and (d) Vickers hardness of the neat epoxy, GO/epoxy and AGO/epoxy

The values of storage modulus (E'), peak height of tanδ curve and glass transition temperature (Tg) obtained from tan δ are summarized in Table 1. The nanocomposites exhibited higher storage modulus than neat resin, given the reinforcing effect of graphene on the matrix. Furthermore, the values of storage moduli for GO/epoxy and AGO/epoxy are observed almost the same. The addition of graphene (modified or not) to polymer matrix leads to formation of mesophase at interface between filler-matrix, which contributes to dissipate energy from external stresses by frictions between particle-particle and particle-polymer at interface[14]. Tan δ value of nanocomposites GO/epoxy decreased slightly when compared to neat epoxy, and the lowest value of tan δ was found for the AGO loaded epoxy system. The addition of nanofillers affects the damping behavior

of the polymer owing to stress concentrations the nanocomposite system [13]. Additionally, a good adhesion between graphene and epoxy resin limits the mobility of the polymer chains, reducing the values of tan δ. Tg shifts to a lower temperature range when the composites are compared with pure epoxy. The reduction in the Tg may be attributed to the enlarged free volume between the epoxy chains due to nanofiller introduced on the polymer.

Tab. 1. Storage modulus, peak height of tan δ curve and Tg from DMA of samples.

Sample	E´ (MPa)	tan δ*	Tg (°C)
Neat resin	1553.1	1.05	164.8
GO/Epoxy	1892.8	0.98	157.1
AGO/Epoxy	1948.5	0.87	157.5

*Peak height of tan δ curve

4. Conclusions

Functionalized graphene oxide shows excellent performance for use as reinforcement in AGO/epoxy nanocomposites, improving the mechanical properties of the nanocomposites. These improvements are attributed to good load transfer due to homogeny dispersion and strong interaction between modified graphene oxide and polymer. The surface modification here presented is an efficient method for the production of high performance graphene-based composites.

Acknowledgements

The authors acknowledge FAPESP (Grants 2013/20218-0 and 2014/17492-6) and CNPq (Grant 141197/2014-5) for financial support, and LEFE/UNESP for collaboration. We also gratefully acknowledge support received by NSF PREM award under grant No. DMR-1523577:UTRGV-UMN Partnership for Fostering Innovation by Bridging Excellence in Research and Student Success.

References

[1] YADAV, R. et al. Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review. J Sci **Adv Mater Devices**, v. 2, p. 141–9, 2017.

[2] GEIM, A.K.; NOVOESELOV, K.S. The rise of graphene. Nat Mater, v. 6, p.183–91, 2007.

[3] ZHONG, Y. et al. Graphene: fundamental research and potential applications. **FlatChem**. 2017.

[4] JUSTINO, C.I.L. et al. Graphene based sensors and biosensors. **Trends Anal Chem**, v. 91, p. 53–66, 2017.

[5] RYU, S.H. et al. Study on the effect of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **Eur Polym J**, v. 52, p. 88–97, 2014.

[6] FERREIRA, F.V. et al. Functionalizing Graphene and Carbon: A Review. 1st ed. Springer; 2016.

[7] HUMMER, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. **J Am Chem Soc**, v. 80, p.1339–1339, 1958.

[8] FERREIRA, F.V. et al. Carbon nanotube functionalized with dodecylamine for the effective dispersion in solvents. **Appl Surf Sci**, v. 357, p. 2154–9, 2015.

[9] FERREIRA, F.V. et al. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites. **Appl Surf Sci**, v. 389, p. 921–9, 2016.

[10] RYU, J.; HAN, M. Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. Compos Sci Technol, v. 102, p. 169–75, 2014.

[11] YANG, A. et al. One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst. **Appl Surf Sci**, v. 346, p. 443–50.

[12] DRESSELHAUS M.S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Phys Rep**, v. 409, p. 47–99, 2005.

[13] SHANMUGHARAK, A.M. Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. **J Colloid Interface Sci**, v. 401, p. 148–54, 2013.

[14] FERREIRA, F.V. et al. Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene based nanocomposites. **Appl Surf Sci**, v. 410, p. 267–77, 2017.

[15] FRANCISCO, W. et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and mechanical property of epoxy-based nanocomposite. J Aerosp Technol Manag, v. 7, 289–93, 2015.

Aluminun-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite

Andrada M. Daniel[1,2]; A.P. Santos, C.A. Furtado[1]
[1] *CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear;*
[2] *UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira*
**dam@unifei.edu.br*

Abstract

This study investigates the use of reduced graphene oxide decorated with copper nanoparticles (Cu-rGO) obtained by a simultaneous reduction method as reinforcement in aluminum matrix composites with 0.01 % to 1 % wt. The results show a significant improvement in the microhardness of the Al composites when compared to pure rGO and Cu nanoparticles, suggesting that this hybrid reinforcement can increase the number of adhesion contact points, and therefore improve the interconnectivity of the graphene material–metal matrix, and achieve microhardness 4 times higher than pure aluminium. For these features, Cu-rGO might be an effective reinforcing material for metal matrix composites (MMCs) formed by cold powder compaction and sintering metallurgy techniques. This would open a new pathway for efficient integration of graphene into metal matrices showing enhanced mechanical properties.

Keywords: Nanocomposites, copper, aluminum, metal matrix composites, reduced graphene oxide.

1. Introduction

Graphene and its derivatives have attracted intense interest in recent years since its discovery by Geim and coworkers in 2004 [1] due to their outstanding electrical[1], thermal[2] and mechanical properties[3], making them some of the most promising materials to be applied as reinforcement in polymeric [4],[5] and, more recently, in metal matrix composites [6],[7].

Graphene-based metal composites have advantages among metallic alloys since they offer a unique balance of the physical and mechanical properties of its constituents, such as ductility, tenacity, and thermal and electrical properties of the metallic matrix, together with the high elastic modulus, high electrical and thermal conductivity of the graphenic materials.

However, there remain some big challenges in fabricating graphene-reinforced metal matrix composites (MMCs). By far the most important challenge is the obtainment of a homogeneous dispersion of the graphenic materials in the metal matrix, as well as the formation of strong interfacial bonding and the retention of the structural stability of the carbonaceous materials [8]. A strong interfacial bonding is a complicated aspect in MMCs based on aluminium due to the poor wetting of the carbonaceous nanomaterials by the aluminium matrix, and the formation of interfacial products due to the processing techniques, which require high temperatures and pressures.

To help improve the integration between the graphenic material and metal matrix we propose the utilization of reduced graphene oxide decorated with copper metallic nanoparticles (Cu-rGO) as reinforcement in the aluminium matrix composite with 0.01% to 1% wt. We expect that the Cu nanoparticles can act as metallurgical bonding between the carbonaceous material and the aluminium matrix allowing an efficient integration of the graphene in order to achieve enhanced mechanical properties in the graphene-based metal composites.

We believe that these findings can be of great value in the further developing of graphene-based metal composites.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

All solvents and reagents were of analytic grade and used without further purification. Reduced graphene oxide

decorated with copper particles (Cu-rGO) has the morphology of few-layer graphene with approximately 20 µm in length and ~30% wt. of Cu particles with size of 10nm. All aqueous solutions were freshly prepared with ultrapure water (18 MΩ cm resistance, Millipore). Atomized aluminum powder with mean particle size of 6 µm (purity >99.5%) was supplied by Alcoa ®. Pure copper nanoparticles (Cu NP) were supplied by Sigma aldrich.

2.2. Methods

The Cu-rGO/Al composite powder was prepared by ball milling at 250 rpm for 3 h in a 250 ml stainless steel jar with steel grinding balls of 2 mm in diameter, under inert atmosphere of ultrapure N_2, using a Retch PM 100 high energy (Germany) planetary ball mill. The ball to powder weight ratio was kept constant at 10:1. Methanol (CH_3OH) with purity of 99.99% was used as process control agent to avoid cold welding in a ratio of 0.8% wt. in relation to the aluminum content. At the end of the process, the jar with the powder blend was kept in a desiccator under vacuum to allow the passivation of the metallic powder for 24 h. After this, the powder was placed in a die of 16 mm in diameter and cold compacted under 530MPa followed by sintering in dry and inert gas atmosphere. The sintering conditions were: maximum temperature of 605°C, holding time of 180 min, and heating rate of 10 C/min. Samples with different weight percent of Cu-rGO as reinforcement were obtained, ranging from 0.01 to 1.00% wt.

Scanning electron microscopy (SEM) images of the various sintered samples were obtained using a JEOL JSM-6480LV SEM equipped with x-ray microanalysis system. This was used to evaluate the morphology of the phases. Transmission electron microscope (TEM) at an acceleration voltage of 120 keV was used to analyze the spatial and morphological properties of the Cu-rGO sample. Microhardness tests were carried out on polished samples under a load of 200g and 15 seconds dwell time in accordance with ASTM standard E384-99.

3. Results and Discussion

3.1. Features of reinforcement phase (Cu-rGO)

TEM image of the rGO (Figure 1 (a)) shows the edges of the graphene sheets, which are folded and have many wrinkles, indicating their ultra-thin structure. This feature is common in graphenic materials obtained from oxidation/chemical reduction based methods [9],[10]. As a result of the in-situ reduction process, copper particles are attached onto the rGO. In Figure 1 (b) it is possible to see fully dispersed particles on the surface of the graphene layers. The measured diameter, evaluated by image analysis, was $\approx 15 \pm 3$ nm. It was also observed that some nanoparticles were partially wrapped by the rGO sheets, suggesting that rGO acts as a stabilizing support for the copper nanoparticles by immobilizing and preventing their aggregation.

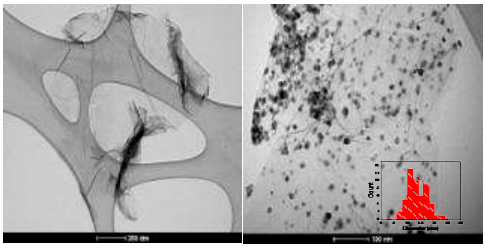


Fig. 1. Bright-field TEM image of rGO and Cu-rGO.

3.2. Al/Cu-rGO composite

Figure 2 (a) shows the powder sample after ball milling, as well as some samples after the compaction / sintering steps. Figure 2 (b) shows a SEM image of the surface of the Al / Cu-rGO 0.5% wt. In the image, it is possible to identify a highly densified sample with low degree of porosity. This feature improves the bonding between the aluminium matrix and the graphenic material and enhances the load transfer efficiency leading to an improvement in the mechanical properties.

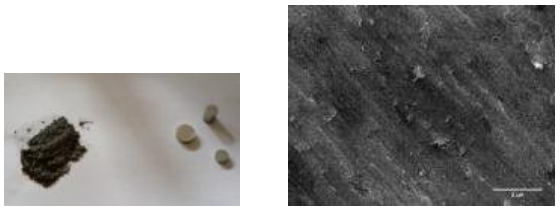


Fig. 2. (a) Powdered sample Al/Cu-rGO 0.05% wt. after ball milling and after compaction and sintering. (b) SEM image of composite samples with 0.5 % wt.

3.3. Microhardness

From the results obtained (Table 1), it is clear that the addition of graphenic materials has significantly increased the hardness value of the composite as compared to pure aluminium. The microhardness of the pure aluminum showed an average of 39 HV (382.5 MPA). A slight increase in the microhardness is observed upon the increase in the relative weight of the reinforcement to 0.05 and 0.1 % wt. However, for the composite with 0.5 % wt. of reinforcement, it is possible to see a real gain of nearly 4 times the value of pure aluminium (149 HV, 1461 MPA). The improvement in the mechanical properties of the composite with 0.5% wt. can be attributed to the excellent dispersion and adhesion of the graphenic materials to the aluminium matrix.

For the sample with 1.0 % wt. the value showed a decrease and with a greater dispersion of the results suggesting a possible worse dispersion of the carbonaceous phase and cluster formation.

Tab. 1. The Vickers hardness results of pure Al and its composites with different % wt.

	0 % wt.	0.05 % wt.	0.10 % wt.	0.50 % wt.	1.00 % wt.
HV	39±1	44±2	51±2	149±3	120±4

* Mean values obtained from 3 independent samples with 50 measurements in each sample,

Without taking into account the various strengthening mechanisms that may be acting in the present composite, such as dislocation strengthening or strengthening due to grain refinement, the presence of Cu-rGO showed extraordinary mechanical properties in the aluminium composites. The graphene materials provide a high restrictive force against deformation during indentations.

Table 2 shows, as comparison, the hardness of composites reinforced with Cu-rGO, and pure rGO and Cu nanoparticles to understand the effect of each component. All samples have the mass adjusted to obtain, approximately, the same mass fraction of each component as in the 0.05% wt. composite.

The results suggest that the attached metallic particles and the graphenic material act synergistically. Metal particles can improve the interconnectivity of graphene–metal matrix allowing it to be the best reinforcement among the pure rGO and Cu nanoparticles.

Tab. 2. The Vickers hardness results of pure Al and its composites with different kinds of reinforcement.

	0	Cu-rGO	rGO	Cu NP
HV	39±1	149±3	122±17	56±4

As a comparison, other studies in the literature such as Latief and collaborators (2012) [11], Pérez-Bustamante and collaborators (2009, 2014), [12],[13] and Gang Li & Bowen Xiong (2017) [14] show that the microhardness for composites based in aluminium and graphene materials reach the maximum value of ~80 HV for 0.5-1.0% wt. range of reinforcement.

The present work showed that metal particles can improve the interconnectivity of graphene–metal matrix composites opening the possibility to obtain composites with improvement in mechanical properties.

4. Conclusions

Graphene-based metal composites represent one promising development that

emerge from the interface of graphene-based materials and metallic materials. However, there are still many challenges that must be addressed for these nanocomposites to reach their full potential.

We report a new approach for loading metallic nanoparticles onto the surface of reduced graphene oxide and their utilization as reinforcement in aluminium matrix composites. The results suggest that the attached metallic particles and the graphenic material act synergistically. Metal particles can improve the interconnectivity of the graphene–metal matrix allowing it to be the best reinforcement among the pure rGO and Cu nanoparticles.

These results open a new pathway for efficient integration of graphenic materials into metal matrices, showing enhanced mechanical properties.

Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian Nanocarbon Institute, SisNano Program, Brazilian agencies CNPq, CAPES, FAPEMIG (FAPEMIG CEX - APQ-00410-12) and CNEN. We would like to thank Tiago M. Serodre for critical reading of the original version of the manuscript and to Dr. Luiz Orlando Ladeira for insightful and helpful discussions.

References

1. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **666,** (2004).

2. Balandin, A. A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008. (2008).

3. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321,** 385–388 (2008).

4. Kuilla, T. *et al.* Progress in Polymer Science Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **35,** 1350–1375 (2010).

5. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer (Guildf).* **52,** 5–25 (2011).

6. Liu, J. *et al.* Graphene oxide and graphene nanosheet reinforced aluminium matrix composites : Powder synthesis and prepared composite characteristics. *JMADE* **94,** 87–94 (2016).

7. Chin, S. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Mater. Sci. Eng. R* **74,** 281–350 (2013).

8. Tjong, S. C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **74,** 281–350 (2013).

9. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* **1,** 403–408 (2009).

10. Marcano, D. C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4,** 4806–4814 (2010).

11. Latief, F. H. & Sherif, E. M. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Effects of sintering temperature and graphite addition on the mechanical properties of aluminum. *J. Ind. Eng. Chem.* **18,** 2129–2134 (2012).

12. Pérez-bustamante, R., Bolaños-morales, D., Bonilla-martínez, J. & Estrada-guel, I. Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets / aluminum composites synthesized by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* **615,** S578–S582 (2014).

13. Pérez-bustamante, R., Pérez-bustamante, F., Estrada-guel, I. & Licea-jiménez, L. Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT / Al 2024 composites produced by mechanical alloying. *Mater. Charact.* **75,** 13–19 (2012).

14. Li, G. & Xiong, B. Effects of graphene content on microstructures and tensile property of graphene-nanosheets / aluminum composites. *J. Alloys Compd.* **697,** 31–36 (2017).

PROCESSOS ALTERNATIVOS PARA OBTENÇÃO DE PRECURSORES PARA FIBRAS DE CARBONO

R. Fleming[1]*; L. C. Pardini[2], N. P. A. Granado[3]
[1] *Instituto Federal de Mato Grosso do Sul-Campus Corumbá;* [2] *ITA-DCTA;* [3] *Quimlab Científica Ltda.*
*robsonfleming@gmail.com

Resumo

No presente trabalho foram obtidas fibras de poliacrilonitrila (PAN), com composição química do copolímero de 85% AN/15% ES em massa, pelo processo de extrusão e também por um método diretamente de uma solução polimérica viscosa obtida por meio da polimerização em massa via térmica. A caracterização das fibras foi realizada por meio das técnicas de MEV e DSC. Os resultados mostraram que foi possível à obtenção de fibras de PAN por meio de processos não convencionais, de menor custo e menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Poliacrilonitrila (PAN), Processos alternativos de fiação da PAN, Fibras de PAN, Fibras de carbono.

Abstract

In the present work, polyacrylonitrile (PAN) fibers were obtained by the extrusion process and also by a method directly of a viscous polymer solution obtained through the thermal polymerization mass. The chemical composition of the copolymer was 85%AN/15%ES by mass. The fibers characterization was performed using MEV and DSC techniques. The results showed that it was possible to obtain PAN fibers by means of unconventional processes, with lower cost and lower environmental impact.

1. Introdução

As fibras de carbono não são produzidas comercialmente em nosso país e as importações são proibidas para a finalidade militar. Assim, o Brasil somente se desenvolverá melhor na área de materiais de alto desempenho, a partir do momento em que deixar de ser dependente de outros países, pois a dependência acarreta limitações e gastos cada vez maiores.

A produção de fibras de PAN, comercialmente na forma de copolímeros, há mais de 50 anos tem sido realizada pelo processo de fiação a úmido e fiação a seco. Esses processos se baseiam na utilização de solventes que dissolvem o polímero e possibilitam a fiação do mesmo [1]. Devido ao uso de grande quantidade de solvente (usualmente dimetilformamida), as indústrias de fibras de PAN possuem em sua rota uma planta para recuperação do solvente. Assim, se torna mais um fator que contribui para o aumento do preço final da fibra de PAN precursora, que corresponde a quase 50% do custo final das fibras de carbono [2].

Nesse contexto, o desenvolvimento de novos processos, sem a utilização de solventes tóxicos e de alto custo, pode se tornar uma tecnologia muito atrativa. Assim sendo, a finalidade pretendida para este trabalho foi na obtenção de fibras de PAN por processos alternativos sem a utilização de solventes orgânicos e que sejam eventualmente aplicadas como fibras precursoras de fibras de carbono de baixo custo. Para tanto, o objetivo foi na obtenção das fibras de PAN por processos de extrusão e por meio de uma solução polimérica viscosa obtida a partir da polimerização em massa, método não convencional para o polímero da PAN. Além disso, verificar a morfologia, microestrutura e o comportamento térmico das fibras por meio das técnicas de MEV e DSC.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Copolímero de poliacrilonitrila com estireno (PAN-co-ES), com composição química do copolímero de 85% em massa do monômero acrilonitrila (AN) e 15% em massa do monômero estireno (ES).

2.2. Metodologia

2.2.1. Processo de fiação por fusão

O processo de fiação por fusão das fibras de PAN foi baseado em duas etapas, conforme mostra a Fig. 1. A etapa 1 é a formação dos grãos (pellets) de PAN plastificados com glicerol. Para a obtenção dos grãos de PAN, um composto de pré-extrusão foi feito misturando o copolímero de PAN, em maior proporção, plastificante glicerol (em até 30% da massa total) e outros aditivos à base de glicóis.

Na etapa 2, os grãos de PAN foram inseridos no funil de alimentação da primeira extrusora (1), sendo fundidos e a massa fundida foi transportada até uma matriz de saída (2). Assim, a PAN fundida caiu por gravidade em uma cavidade (3) na segunda extrusora. A matriz de fiação (4) foi acoplada à segunda extrusora e os fios que emergiam da fieira foram direcionados por um cilindro guia até os rolos puxadores.

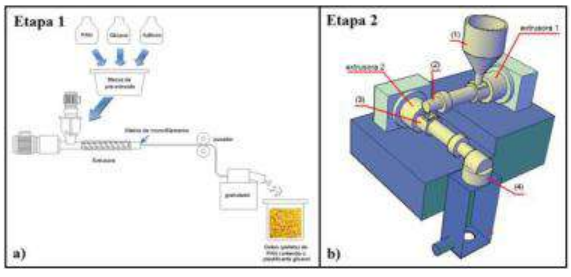


Fig. 1. (a) extrusora simples e (b) extrusora cascata.

2.2.2. Processo de fiação por meio da bomba dosimat

A técnica utilizada para síntese foi pelo método em massa via térmica. A solução apresentou em sua formulação 0,2% de peróxido de benzoíla na solução de 85 % AN/15 % ES. A síntese foi realizada na temperatura constante de 75 ºC em um tempo de 80 min.

Após o término da síntese a solução viscosa (AN/ES) foi inserida em uma bomba dosimat conectada a uma agulha de diâmetro de ~ 0,1 mm, conforme mostra a Fig. 2. Em seguida, os monômeros que não polimerizaram a partir da solução emergida, foram evaporados e o copolímero de PAN-co-ES foi precipitado na forma de fibras. Por gravidade, a fibra foi direcionada por um cilindro guia até os rolos puxadores para uma bobina.

Fig. 2. Bomba dosimat utilizada para a fiação das fibras de PAN-co-ES.

2.2.3. Caracterização

A microestrutura das fibras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento da marca FEI modelo Inspect S-50. As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60. As amostras de fibras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 450 °C. A razão de aquecimento foi de 10 °C/min., com um fluxo de 50 mL/min. para o ar sintético e para o gás nitrogênio.

3. Resultados e Discussões

3.1. Morfologia das fibras de PAN-co-ES

As Figs. 3 (a) e (b) mostram, respectivamente, as fibras de PAN-co-ES obtidas de forma contínua pela extrusora e diretamente da solução polimérica por meio da bomba dosimat.

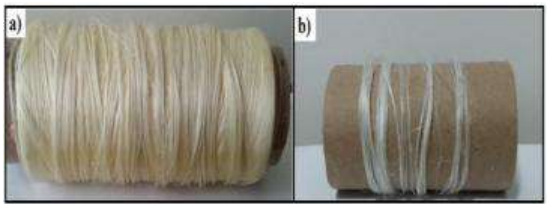


Fig. 3. Fibras de PAN-co-ES obtidas por (a) extrusão e (b) por meio da bomba dosimat.

A Figs. 4 (a) e (b) mostram imagens das seções transversais das fibras de PAN-co-ES extrudadas. Observa-se pela imagem da Fig. 4, que as fibras exibem uma seção transversal circular com diâmetros entre aproximadamente 65 µm e 180 µm. Essa forma circular é a morfologia mais apropriada para o processo de conversão térmica das fibras de PAN para fibras de carbono de alto desempenho, pois é um perfil que proporciona um encolhimento e uma redução de massa mais homogênea ao longo da fibra durante sua carbonização [2].

A Fig. 4 (b) mostra uma imagem ampliada da seção transversal, onde pode observar a ocorrência de vazio. Neste caso, a fonte desses defeitos pode ser pela liberação de voláteis oriundos dos plastificantes e também pela formação inadequada da fibra durante o processo.

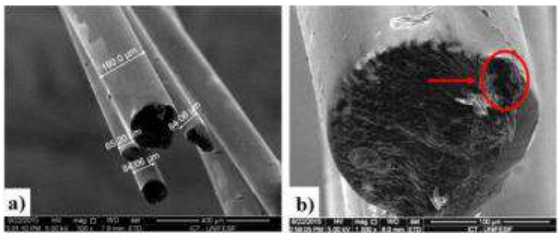


Fig. 4. MEV das seções tranversais das fibras de PAN-co-ES extrudadas.

As Figs. 5 (a) e (b) mostram um aspecto geral da estrutura das fibras de PAN-co-Es obtidas diretamente da solução polimérica viscosa por meio da bomba dosimat. Observa-se que as fibras mostram uma morfologia torcida, ou seja, não apresentam um alinhamento adequado e também não apresentam seção transversal circular regular. As microfibrilas se aderiram, formando uma única seção transversal de geometria complexa e não definida. Essa morfologia foi similar a de algumas nanofibras obtidas pelo método de eletrofiação de alguns trabalhos relatados na literatura [3, 4].

Entretanto, pode ser verificado pela Fig. 5 (a) que os diâmetros das fibras são menores do que o diâmetro das fibras de PAN-co-ES extrudada. As fibras apresentam variação nos diâmetros entre aproximadamente 10 µm e 20 µm.

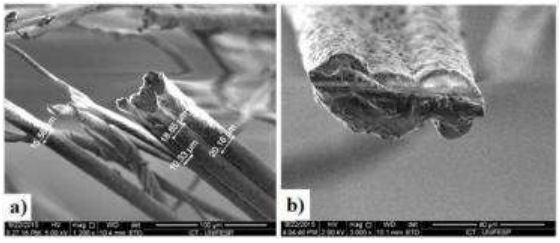


Fig. 5. MEV das fibras de PAN-co-ES obtidas da bomba dosimat.

3.2. Comportamento térmico das fibras de PAN-co-ES obtido por DSC

As Fig. 6 e 7 mostram, respectivamente, o comportamento térmico das fibras de PAN-co-ES extrudadas e das fibras obtidas da bomba dosimat. Verifica-se pela Fig. 6 que as fibras de PAN-co-ES exibem um evento exotérmico na faixa de temperatura entre 200 e 400 °C. Este evento exotérmico é característico de polímeros de PAN e consiste das reações exotérmicas que ocorrem durante o processo de estabilização térmica das fibras de PAN. Essas reações são principalmente classificadas como reação de ciclização do grupo nitrila, desidrogenação, ligações cruzadas intermoleculares e reações de oxidação, para o caso da análise ser realizada em atmosfera oxidante [5, 6].

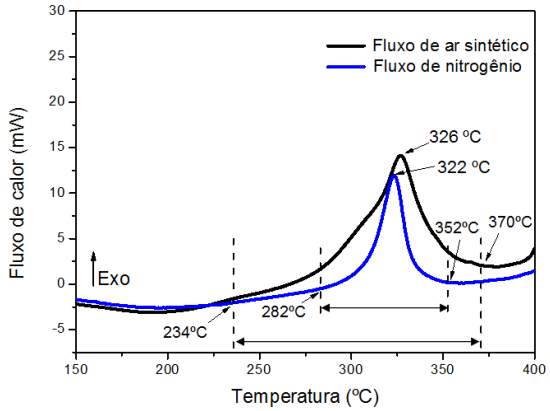


Fig. 6. Curvas DSC das fibras de PAN-co-ES extrudada.

Por outro lado, as fibras obtidas pela bomba dosimat não apresentam um comportamento térmico característico de fibras de PAN, conforme pode ser observado na Fig. 7. O evento térmico endotérmico, com um pico em aproximadamente 390 ºC pode ser atribuído à degradação do poliestireno formado na polimerização em massa [7].

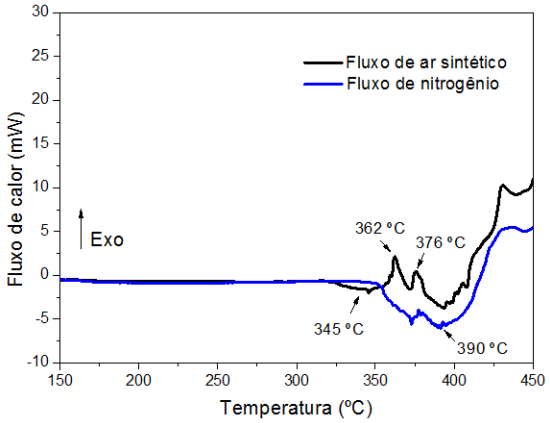


Fig. 7. Curvas DSC das fibras de PAN-co-ES obtidas da bomba dosimat.

4. Conclusões

O processo de fiação por fusão em extrusora resultou em fibras de PAN-co-ES com seção transversal circular, sem a utilização de uma etapa adequada de estiragem e mostrou que as fibras extrudadas apresentaram uma etapa de estabilização térmica similar a de outras fibras obtidas por processo convencionais de fiação à umido ou a seco.

O processo de fiação por meio da bomba dosimat resultou em fibras com morfologia complexa, não definida e que não apresentaram seção transversal circular regular. Além disso, as fibras não apresentaram o evento exotérmico característico relacionado à etapa de estabilização térmica de fibras de PAN.

Entretanto, ambas as técnicas converteram copolímeros de PAN-co-ES diretamente na forma de fibras, sem a utilização de solventes tóxicos e de alto custo, mostrando ser tecnologias alternativas, com potencial de redução de custo em relação ao processo tradicional e também de baixíssima toxicidade.

Referências

[1] MASSON, J. C. **Acrylic fiber technology and applications.** New York: Marcel Dekker, 1995.

[2] BAKER, D. A.; RIALS, T. G. Recent Advances in Low-Cost Carbon Fiber Manufacture from Lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 2, p. 713-728, 2013.

[3] SIDORINA, A. I., DRUZHININA, T.V. Composition and properties of polyacrylonitrile solutions for nanofibre electrospinning processes. **Fibre Chemistry**, v. 44, n. 4, p. 221-226, 2012.

[4] NATARAJ, S. K., YANG, K. S., AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers-A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 487-513, 2012.

[5] RIBEIRO, R. F., PARDINI, L. C., ALVES, N. P., BRITO JR, C. A. R. Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion, **Polímeros**, v. 25, n. 6, p. 523-530, 2015.

[6] RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1421-1432, 2007.

[7] PETERSON, J. D., VYAZOVKIN, S., WIGHT, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 6, p. 775–784, 2001.

CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO DE PAN-CO-ES PARA A OBTENÇÃO DE FIBRAS DE PAN EXTRUDADA

R. Fleming[1]*; L. C. Pardini[2], N. P. A. Granado[3]
[1] *Instituto Federal de Mato Grosso do Sul-Campus Corumbá;* [2] *ITA-DCTA;* [3]*Quimlab Científica Ltda.*
*robsonfleming@gmail.com

Resumo

Copolímeros de PAN-co-ES foram obtidos por polimerização em suspensão aquosa. A caracterização foi realizada por meio das técnicas de GPC, FT-IR e DSC. Os resultados de GPC mostraram que o copolímero de PAN-co-ES, com massa molar média de M_n e M_w de 46.000 g/mol e 138.000 g/mol, foi adequado para a obtenção de fibras de PAN extrudadas de forma contínua e com boas propriedades físicas. Além disso, as análises de FT-IR e DSC possibilitaram comprovar a copolimerização dos monômeros e mostrou que o copolímero apresentou estabilidade térmica adequada para o processo de fiação por extrusão.

Palavras-chave: Poliacrilonitrila (PAN), copolímeros de PAN, fibras de PAN extrudada.

Abstract

PAN-co-ES copolymerswere obtained by aqueous suspension polymerization. The characterization was performed using the GPC, FT-IR and DSC techniques. The GPC results showed that the PAN-co-ES copolymer, with a mean molar mass of Mn and Mw of 46,000 g/mol and 138,000 g/mol, was suitable for the production of continuously extruded PAN fibers with good physical properties. In addition, the FT-IR and DSC analyzesmade it possible to prove the monomers copolymerization and showed that the copolymer exhibited adequate thermal stability for the extrusion spinning process.
Keywords: Poliacrilonitrila (PAN), PAN copolymer, extruden PAN fibbers

1. Introdução

As fibras de PAN são o precursor mais utilizado na produção de fibras de carbono, correspondendo à aproximadamente 90% da produção mundial.Atualmente, o Brasil somente produz fibras de PAN a nível laboratorial na empresa Quimlab Científica. A única planta do Brasil existente de fibras de PAN era instalada em São José dos Campos-SP, com capacidade de produção de 40000 t/a de fibras, masencerrou suasatividades no ano de 2014[1].

As fibras de PAN, desenvolvidas neste trabalho, foramobtidas pelo processo de extrusão e mostrou potencial na redução de custo como precursor de fibras de carbono. Essa tecnologia permite a fiação por fusão da PAN, empregando glicóis, como o 1,2,3-propanotriol (glicerol),que atuam como um meio que retarda a ciclização dos grupos nitrila[2].

Entretanto, somente a presença do glicerol não garante um tempo suficiente para processos de termo conformação como a extrusão. Portanto, é necessária a presença de outros aditivos em menor proporção e também de copolímeros de PAN com formulações adequadas para fornecer um maior tempo de residência da PAN fundida antes de iniciar sua degradação em uma extrusora.

No presente trabalho o objetivo foi a obtenção de um copolímero de acrilonitrila (AN) com estireno (ES) que mantivesse integridade física e características mecânicas mínimas à fibra precursora produzida.Para tanto, as amostras do copolímero de PAN-co-ES foram caracterizadas por meio das técnicas de GPC, FT-IR e DSC.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Copolímero de PAN-co-ES, com composição química do copolímero de 85% em massa do monômero acrilonitrila (AN) e 15% em massa do monômero estireno (ES), conforme mostra a Fig 1.

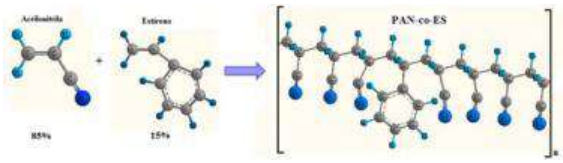


Fig. 1. Provável estrutura do copolímero de PAN-co-ES.

2.2. Metodologia

2.2.1. Polimerização em processo contínuo

A Fig. 2 mostra um esquema da instalação da planta pilotolocalizada na empresa Quimlab Científica Ltda.

A polimerização inicia-se com um pH entre 2,7 e 3,0 e uma temperatura constante de 60 °C[3, 4].Depois de alcançado as condições iniciais da síntese, os reagentes (acrilonitrila + comonômero), as soluções de bissulfito de sódio e de persulfato de potássio (com concentrações desejadas) e a água desmineralizada (1) são introduzidos diretamente no fundo do reator químico por meio de bombas peristálticas.

A polimerização continua até que o reator (2) esteja complemente cheio de suspensão aquosa formada basicamente pelas partículas do polímero, água e monômeros que não reagiram e transborda por um duto tubular até a coluna de esgotamento ou coluna de destilação (3). Neste duto é transferida constantemente uma solução de EDTA que age como agente complexante interrompendo a polimerização. Os monômeros não reagidos são volatizados e arrastados para um condensador (4) por um fluxo ascendente de vapor superaquecido que entra na coluna de esgotamento. O condensador, previamente resfriado por circulação de água gelada, recupera os monômeros por condensação que são coletados em um reservatório (5). A suspensão aquosa de polímero ao passar pela coluna de esgotamento é coletada em um reservatório (6) onde é transferido para etapas posteriores (lavagem, filtração e secagem) que culminarão no polímero em pó seco de PAN.

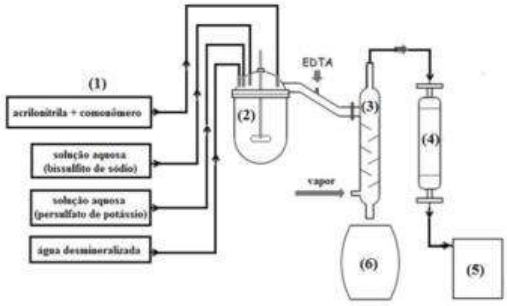


Fig. 2. Ilustração simplificada do processo de polimerização da PAN.

2.2.2. Caracterização

As análises de GPC foram realizadas em um sistema da Waters, com uma bomba isocrática modelo 600E e velocidade da fase móvel (DMF com LiBr) de 1 mL/min com pressão de 2 kPa.Foi utilizado um forno TCM/CHM da Waters, onde foram instaladas 1 pré-coluna (50 x 7,5 mm) e duas colunas PLgel (300 x 7,5 mm) em série com tamanho de partícula nominal de 10 µm e poros do tipo MIXED-B. A temperatura para as colunas foi mantida a 60 ºC.

A técnica de FT-IR utilizada foi a de filme fino, com secagem do solvente. Para a obtenção do filme foi feito uma solução com 0,4 g do copolímero em pó em 8,0 mL do solvente DMF e espalhou-se em uma lâmina de vidro. A secagem do solvente foi realizada em estufa a 110 ºC.As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro Varian 640-IR, na região espectral de 4000-560 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 10 varreduras.

As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60.As amostras foram aquecidas a uma razão de aquecimento de 90 °C/min., a partir da temperatura ambiente até 450 °C em atmosfera de ar, sem fluxo.

3. Resultados e Discussões

3.1. GPC

A Fig. 3 mostra a análise de GPC de duas amostras de copolímeros de PAN-co-ESretiradasdurante um ciclo de polimerização. A amostra 1 foi retirada para análise após 1 h do início da síntese e apresentou valores da massa molar M_n de 43.640 g/mol e M_w de 160.452 g/mol, com índice de polidispersividade de 3,677. A amostra 2 foi retirada após 5 h da primeira análise e apresentou valores da massa molar M_n de 47.627 g/mol e M_w de 116.516 g/mol, com índice de polidispersividade de 2,446. Assim,a massa molar média M_n e M_w apresentaram valores de aproximadamente46.000 g/mol e de 138.000 g/mol, respectivamente, com I_d em torno de 3,062.

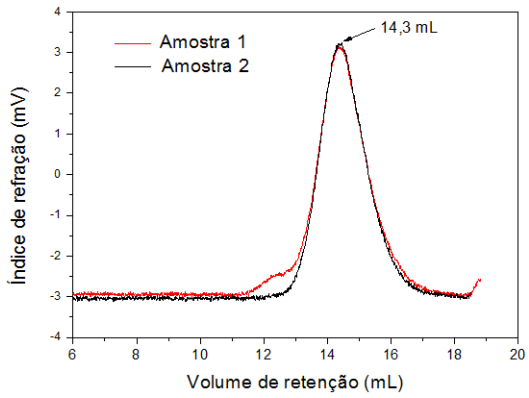


Fig. 3. Curvas de GPC do copolímero de PAN-co-ES.

3.2. FT-IR

A Fig. 4 mostra um estudo entre os espectros da amostra padrão de poliestireno, do homopolímero de PAN e do copolímero de PAN-co-ES.

Observa-se que na faixa do número de ondas entre 2400 cm^{-1} e 1400 cm^{-1}de frequência que o espectro relacionado ao copolímero de PAN-co-ES é praticamente similar ao espectro do homopolímero de PAN, com exceção à banda que aparece em 1490 cm^{-1}. Esta banda (1490 cm^{-1}) é atribuída ao estiramento C=C do anel aromático do monômero estireno. A banda em 2242 cm^{-1} é característica do estiramento do grupo nitrila (C≡N) e a banda em 1670 cm^{-1} atribuída ao solvente DMF utilizado na preparação das amostras do homopolímero de PAN e do copolímero de PAN-co-ES.

A região entre 800 cm^{-1} e 700 cm^{-1}foi verificada porque é caracterizada pela forte vibração das moléculas monossubistuída e dissubstituída de C-H nos anéis aromáticos. As bandas em 763 cm^{-1} e a banda em 705 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação de grupos C-H, respectivamente, na posição *orto* e *meta* em anéis aromáticos[5].

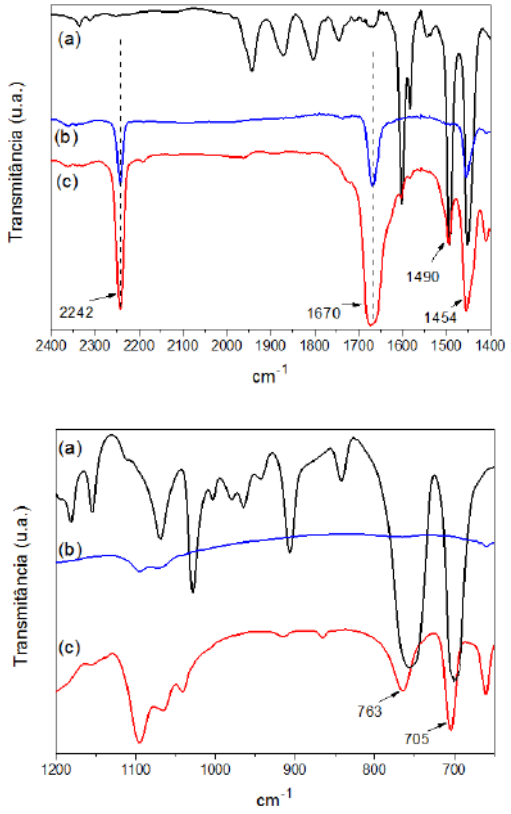


Fig. 4. Espectros de FT-IR: (a) amostra padrão de poliestireno, (b) homopolímero de PAN e (c) copolímero de PAN-co-ES.

3.3. DSC

A Fig. 5mostra a curva DSC do copolímero de PAN-co-ES analisado a uma razão de aquecimento de 90 °C/min. Utilizou-se esta alta razão de aquecimento, devido ao fato de não se conseguir detectar o evento endotérmico da fusão, quando copolímeros de PAN são aquecidos com razões de aquecimento usuais entre 5 °C/min. e 20 °C/min. Porém, se as razões de aquecimento forem suficientemente altas, se torna possível a observação deste evento relacionado à fusão[7].

Observa-se que o pico do evento térmico endotérmico, relacionado à fusão do copolímero de PAN-co-ES, foi detectado a uma temperatura de aproximadamente 231 °C e a temperatura de pico (T_p) da degradação térmica foi em torno de 389 ºC. Esses resultados mostram que a temperatura entre os picos dos eventos térmicos (fusão e degradação) foi de 158 ºC, ocasionando um tempo entre as transições térmicas de aproximadamente 1 min. e 45 s (razão de aquecimento no DSC= 90 ºC/min). Torna-se importante verificar essa estabilidade térmica no copolímero, pois é uma condição que pode constatar o tempo de permanência do copolímero de PAN-co-ES, sem degradação, em um processo de fiação por extrusão.

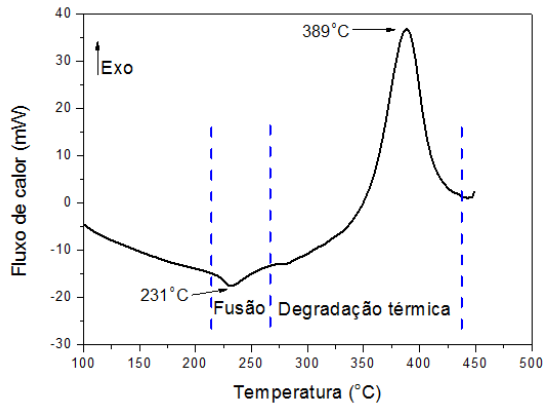


Fig. 5. Curva DSC do copolímero de PAN-co-ES.

4. Conclusões

As massas molares dos copolímeros de PAN-co-ES apresentaramvalores médios de M_n e M_w de aproximadamente 46.000 g/mol e 138.000 g/mol, respectivamente, com índice de polidispersividade em torno de 3,062. Estes valores médios das massas molares, verificados por GPC,tornaram possível à obtenção de fibras de PAN extrudadas de forma contínua e com boas propriedades físicas.

As análises de FT-IR possibilitaram comprovar a copolimerização de acrilonitrila e estireno do copolímero utilizado para a obtenção das fibras de PAN extrudadas e as informações compiladas pela técnica de DSC foram essencialmente importantes para o desenvolvimento do processo de fiação por fusão em extrusora para copolímeros de PAN, mostrando que o copolímero de PAN-co-ES apresentou uma estabilidade térmica adequada para um processo de fiação por extrusão.

Referências

[1]Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas, 2017. Disponível em <www.abrafas.org.br>. Acesso em: 07 julho, 2017.

[2] BRITO JÚNIOR, C. A. R. et al. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria, **Polímeros**, vol. 23, n. 6, p. 764-770, 2013.

[3] SURIANARAYANAN, M. et al. Thermal behaviour of acrylonitrile polymerization and polyacrylonitrile decomposition. **Journal of Hazardous Materials**, n. 62, p. 187-197, 1998.

[4] LEE, J. M.; KANG, S. J.; PARK, S. J. Synthesis of polyacrylonitrile based nanoparticles via aqueus dispersion polymerization. **Macromolecular Research**, v. 17, n. 10, p. 817-820, 2009.

[5] SANGHVI, P. G. et. al. Kinetics and mechanism of styrene-acrylonitrile copolymerization in micro-emulsion. **Polymer International**, v. 49, p. 1417-1425, 2000.

[6] MASSON, J. C. **Acrylic fiber technology and applications.** New York: Marcel Dekker, 1995.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN THE CHARACTERIZATION OF CARBON FIBER REINFORCED CARBON (CFRC) COMPOSITES WITH CARBON FIBERS DERIVED FROM POLYACRYLONITRILE AND RAYON

A.Ferreira[1,2*]; L.C. Pardini[1,3]
[1]*Instituto Tecnológico de Aeronáutica,*
[2]*Instituto de Aeronáutica e Espaço,Divisão de Sistemas Aeronáuticos.*
[3]*Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Materiais*
**andersonferreiracta@gmail.com*

Abstract
Carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites have consolidated application in the manufacture of materials capable of withstanding high temperatures and mechanical stresses. The impedance spectroscopy technique was used to evaluate the manufacturing process of two CFRC composites, considering differences in the type of carbon fiber used. The composites were molded with phenolic resin. Ex-PAN carbon fibers with estimated heat treatment between 1400 and 1500 °C and ex-rayon carbon fibers with thermal treatment estimated at 600 °C were used. The electrical impedance measured in the direction of the fiber plane was converted into electrical conductivity. Both composites presented increased conductivity as a result of the increase in the heat treatment temperature, however, from 1000 °C the dynamics in the increase of the conductivity was different for the two composites, a fact attributed to the different types of fibers used in the manufacture of the composites.

Keywords: impedance spectroscopy, CFRC, carbon fibers.

1. Introduction

In aerospace applications where is necessary to withstand high mechanical and thermal loads, the carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites have consolidated applications, the knowdegment of the processes and characterization techniques for these composites is critical for evaluation of the manufacturing steps[1].

One of the manufacturing approaches for manufacturing of the CFRC is by the use of thermoset matrices, which is converted from an insulating matrix (phenolic resin) into a conductive material (glassy carbon)[2].

The impedance spectroscopy technique can be used to investigate the changes in electrical conductivity that occur during the material manufacturing processes of composites, because they have wide range of change in value of that property and has appropriate sensitivity to changes the various steps involved process to get it[3].

In this study, the impedance spectroscopy technique was used to evaluate changes in electrical conductivity of composite carbon fiber/phenolic resin when converted into CRFC composites. The measurements were performed on samples of the materials obtained by sampling at temperature steps progressively up to 2000 ° C. Two types of carbon fibers were used and the impedance was measured in the frequency range of 10 Hz to 13 MHz in the direction of the plane of fibers and through-the-thickness of the composites.

2. Methodology

2.1. Materials

Two carbon fiber fabrics were used, the first was a plain weave fabric, identified in this work as plain fabric. The plain fabric wassupplied by Hexcel and made with the AS4 carbon fiber, obtained from precursor

polyacrylonitrile (PAN), which requires thermal treatment at temperature between 1400 and 1500 °C.

The second fabric is a bidirectional twill fabric, the precursor of the carbon fiber of this fabric is rayon, this twill fabric is of Russian origin and is used in the nozzles of launch vehicles of the Institute of Aeronautics and Space (IAE). The heat treatment temperature of this fabric is estimated at 600 ° C.

The phenolic resin (CR-2830) used as matrix in the preparation of two bidirectional composites was supplied by SI Group Crios Resins S/A.

2.2.Experimental methodology

Two bidirectional phenolic resin/carbon fiber compositeswere made. The first one was made with 20 layers of plain fabric andwas identified as plain composite. The second with 15 layers of twill fabric was identified as twill composite.

The stacked impregnated layers were then appropriately vacuum bagged and placed in a hydraulic press. A moulding pressure of 700 kPa was used. The cure of the composite was made by heating up to 180 °C. After moulding, the composite was cut in two different dimensions. The first group of samples has 30.0 mm length,30.0 mm width and 3.9 mm thickness and the second group of samples has 50.0 mm length, 10.0 mm width and 3.9 mm thickness.

The samples from the first group30x30x3.9 mm were progressively heat treated underinert nitrogen atmosphere at a rate of 2 °C/minute, at temperatures ranging from 300 °C to 1000 °C at 100°C intervals per sample, excluding 900 °C.

The samples of the second group50x10x3.9 mm were also progressively heat treated under inert nitrogen atmosphere at a rate of 2 °C/minute, at 300 °C, 500 °C, 700 °C and 1000 °C. For the two group of geometries, individual batches of samples heat treated at 1000 °C were underinert atmosphere (argon) at a heating rate of 10 °C/minute, heat treated at 1500 °C and at 2000 °C.

The impedance measurements were carried out using an HP 4192A LF Impedance Analyzer with HP 16047C Text Fixture in the frequency range from 10 Hz to 13 MHz. The measurements of impedance made through-the-thickness of the composites were done on 30x30x3.9 mm samples and the measurements made in the direction of the fibers were done on 50x10x3.9 mm samples. Electrical conductivity was calculated from impedance values[4,5].

3. Results and discussions

Figures 1 and 2show respectively for the plain and twill composites, the conductivities of the samples as a function of the frequency for the direction of measurement through the thickness of the samples.

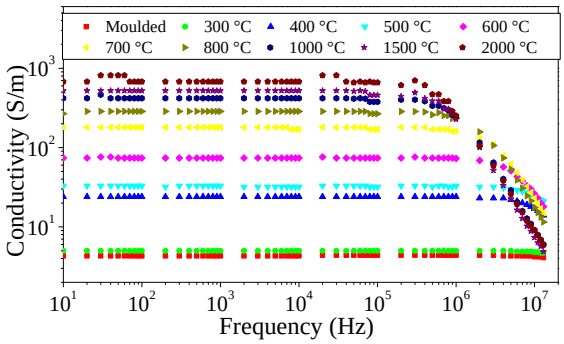


Figure 1. Conductivity as a function of frequency of plain composite for measurement through the thickness.

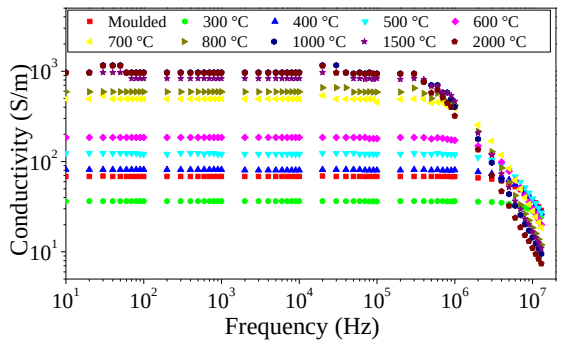


Figure 2. Conductivity as a function of frequency of twill composite formeasurement through the thickness.

The electrons in the conduction process through the thicknessof carbon fiberreinforced polymer (CFRP) compositesundergo movement restriction by the phenolic resin (insulation material) that intersperses the layers of fabric, therefore the conduction in this direction depends mainly on the electrical properties of phenolic resin[6].

Phenolic resin in its cured form, has electrical conductivity in the order of 10^{-13}S/m, and is therefore considered an electrical insulation material. In the processes of obtainingCFRC composites that involve the use of phenolic matrices, physico-chemical transformations occur, such as mass loss, structural rearrangement, and dimensional changes, for example in which the insulation material (phenolic resin) becomes a conductive material(vitreous carbon) [7].

Bhatia et al. [8] evaluated the carbonization process (pyrolysis) of a phenolic resin. The carbonization process was performed between 350 °C and 1250 °C at 150 °C intervals to obtain different samples. The authors presented the DC conductivity values from 650 °C. The DC conductivity increased abruptly up to 800° C, increased gradually between 800 °C and 1100 °C and tending to a stabilization after 1100 °C, as shown in table 1.

Table 1. DC Conductivity of phenolic duringcarbonization process (pyrolysis)[8].

Temperature (°C)	DC Conductivity (S/m)
650	$0.9x10^{-2}$
800	$1.2x10^{3}$
950	$1.2x10^{4}$
1100	$2.0x10^{4}$
1250	$2.5x10^{4}$

According to Bowen and Almond [9] the conductivity at the beginning of the frequency range of a CFRP composite is equal to the DC conductivity of the same one, in this work up 10^5 Hz. Then comparing up to 10^5 Hz the conductivity curves as a function of the heat treatment temperature shown in Figures 1 and 2, the conductivity increases with the heat treatment temperature. The increase in conductivity occurred more abruptly up to 700 °C. Between 700 and 1000 °C the conductivity increase was smaller compared to the increase up to 700 °C.

Between 1000 and 2000 °C there is a difference between the two composites. The conductivity of the plain composite increased in this range and the conductivity of the twill composite was virtually unchanged.Despite the marginal difference observed between the composites at higher temperatures, the behavior of the conductivity for the two composites represented the pyrolysis dynamics of the phenolic resin described by Bhatia et al. [8], thus the conductivity up to 10^5 Hz can be used to evaluate the pyrolysis process.

The decreasing conductivity in the final range of frequency (above 10^5 Hz) occurs due to skin effect [10].

Figures 3 and 4show respectively for the plain and twill composites, the conductivities of the samples as a function of the frequency for the direction of measurement in the direction of the fibers.

Both composites presented increased conductivity as a result of the increase in the treatment temperature, however, from 1000 °C the dynamics in the increase of the conductivity was different comparing to pyrolysis dynamics of the phenolic resin described by Bhatia et al. [8].

In the direction of the fibers the electric conduction occurs predominantly by the oriented fibers in the direction of measurement[11]. The longitudinal conductivity of the carbon fibers used in the two fabrics is ~$0.5x10^5$ S/m[12] and the conductivity of the pyrolyzed resin at 1250 °C is $0.25x10^5$ S/m[8], thus, the pyrolysed resin represents a path less favorable to electrons.

For the two carbon fibers, the heat treatment temperature is less than 1500 °C, according to Vañó [12], when a carbon fiber is subjected to a temperature higher

than its heat treatment temperature, occurs the increase in its longitudinal conductivity, thus increasing the conductivity of composites above 1500 °C.

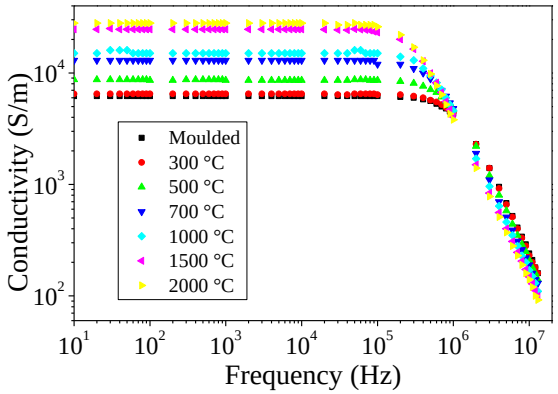


Figure 3. Conductivity as a function of frequency of plain composite for measurement in the direction of the fibers.

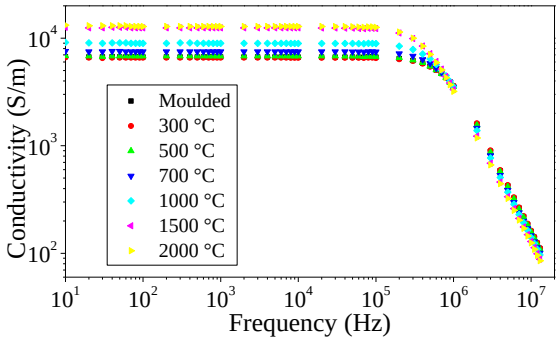


Figure 4. Conductivity as a function of frequency of twillcomposite formeasurement in the direction of the fibers.

4. Conclusions

For the plain and twill composites, in both directions of measurement, the increase in conductivity as a function of temperature represent the dynamics of the conversion of phenolic resin to vitreous carbon, so the electrical conductivity can be used in the evaluation of the manufacturing process and quality control of CFRC composites. The pyrolisis dynamics is better represented by the measurement done through the thickness of composites. In the direction of fibers the increase in longitudinal conductivityof fibers due to higher temperatures, increases the conductivity of composite. The conductivity of the plain and twill composites increased in the two directions, this indicates that the vitreous carbon can present electrical isotropy, however, the plain and twill composites are anisotropic.

References

[1] WANG,Y; CHEN, Z; YU, S. Ablation behavior and mechanism analysis of C/SiC composites.Journal of Materials Research and Technology, v. 5, n. 2, p.170-182, 2016.

[2] SINGH, S.; SRIVASTAVA, V.K. Electrical properties of C/C and C/C–SiC ceramic fibre composites.Ceramics International, v. 37, p. 93-98, 2011.

[3] MARGUERÈS, P. et al. Preliminary experimental study on the electrical impedance analysis for in-situ monitoring of the curing of carbon/epoxy composite material for aeronautical and aerospace structures. Measurement Science Technology., v. 24, n. 9, p. 1-10, Sept. 2013.

[4] ELIMAT, Z. M. et al. Dielectric properties of epoxy/short carbon fiber composites.Journal of Materials Science, v. 45, n. 19, p. 5196-5203, 2010.

[5] PRADHAN, D. K.; CHOUDHARY R. N. P.; SAMANTARAY, B. K. Studies of dielectric relaxation and ac conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. Int. J. Electrochem. Sci., v. 3, p. 597-608, 2008.

[6] ABRY, J. C. et al. In-situ monitoring of damage in CFRP laminates by means of AC and DC measurements.Composites Science and Technology, v. 61, n. 6, p. 855-864, 2001.

[7] SOUZA W. O.; GARCIA K.; DOLLINGERC C. F. A. V.; PARDINI L. C.Electrical Behavior of Carbon Fiber/Phenolic Composite during Pyrolysis. Materials Research, v.18, n. 6, p. 1209-1216, 2015.

[8] BHATIA, G. et al. Conversion of phenol formaldehyde resin to glass-like carbon.Journal of Materials Science, v. 19, n. 13, p. 1022-1028, 1984.

[9] BOWEN, C. R.; ALMOND, D. P. Modelling the 'universal' dielectric response in heterogeneous materials using microstructural electrical networks. Materials Science and Technology, v. 22, n. 6, p. 719-724, 2006.

[10] QIAN, L.; LU, L.; FAN, R. Tunable negative permittivity based on phenolic resin and multi-walled carbon nanotubos. RSC Adv, n. 6, p. 16618-16621, 2015.

[11] CHENG, J. et al. Novel electromagnetic modeling approach of carbon fiber-reinforced polymer laminate for calculation of eddy currents and eddy current testing signals. Journal of Composite Materials, v. 49, n. 5, p. 617-631, 2015.

[12] VAÑÓ, F. J. I. Thermoelectric characterization of the CFRP (carbon fiber reinforced plastic) in aircraft. Madrid: Universidad Pontificia Comillas, 2013. 181 p. Project.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES NO PLANO DE COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI REFORÇADOS TRIDIMENSIONALMENTE PELA TÉCNICA DE COSTURA TUFTING

D.B. Bortoluzzi[1]*; G. B. Barban[1], T.L.L. Oliveira[1],D.M. Junqueira[1], R.M. Di Benedetto[1], A.C Ancelotti Jr.[1]

[1] *Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Núcleo de Tecnologia em Compósitos - NTC*

**bortoluzzidaniel@gmail.com*

Resumo

Este trabalho teve como objetivo determinar as propriedades no plano de compósitos carbono/epóxi reforçados através da espessura pela técnica de costura *tufting* e compará-las com as do compósito sem reforço tridimensional (3D). Utilisou-se como reforço fios de fibra de vidro e poliamida 6 e o padrão de inserção destes fios na preforma foi de 7x7 mm para fios de fibra de vidro e poliamida 6. Os espécimes foram preparados e submetidos ao ensaio de tração e os resultados obtidos mostraram que os compósitos reforçados com poliamida 6 tiveram um decréscimo de 37% tensão de ruptura e 34% no módulo de elasticidade em comparação aos não reforçados. Já os compósitos reforçados com fibra de vidro, comparados aos sem reforço, apresentaram uma diminuição de 10% na tensão de ruptura e 11% no módulo elástico.

Palavras-chave: Tufting, Compósitos carbono/epóxi, reforço tridimensional.

Abstract

The aim of this work was to determine the in-plane properties of through-the-thickness reinforced carbon/epoxy composites by the tufting technique and to compare them with those lacking 3D reinforcement. Glass fibre and polyamide 6 yarns were used as reinforcement and the thread insertion square pattern through the preform was 7x7 mm. The specimens were prepared, subjected to tensile tests and the results obtained showed that the composites reinforced with polyamide 6 had a drop down of 37% in tensile strength and 34% in modulus compared to the non-reinforced composites. On the other hand, the composites reinforced with glass fibre, compared to the non-reinforced ones, presented a reduction of 10% in tensile strength and 11% in modulus.

Key words: Tufting, Carbon fiber/epoxy composites, 3D reinforcement.

1. Introdução

Os tradicionais compósitos bidimensionais apresentam excelentes propriedades e desempenho no plano, porém a resistência e rigidez fora do plano são determinadas pela matriz e possuem propriedades baixas comparadas às no plano (determinadas pela fibra). Estes materiais são sucetíveis a delaminação, especialmente estruturas mais espessas[1]. Em razão disto, tem-se estudado diferentes métodos de reforço na direção Z (perpendicular ao plano) capazes de aumentar a resistência à delaminação e ao impacto como *tufting*, *structural stitching* e *Z-pinning*. Apesar destas técnicas aumentarem as propriedades fora do plano, acarretam em uma diminuição das propriedades no plano pelo desalinhamento e quebra das linhas do tecido[2]. Um dos métodos de reforço 3D mais utilizados atualmente é o *tufting*.

Esta técnica implica na inserção de linhas, com uma agulha, através das camadas de um laminado, ortogonalmente à superfície ou em ângulo. No momento em que a agulha penetra na preforma, forma-se um *loop* abaixo da superfície inferior. Os *loops* não são interligados nem

tensionados e os *tufts* (parte da linha inserida entre as camadas da preforma) se mantêm na posição, devido à fricção entre a linha e as camadas de tecido empilhadas[3]. A Figura 1 ilustra o esquema de costura pelo método *tufting*.

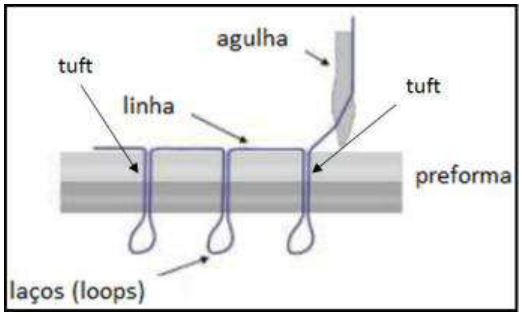


Fig. 1 - Esquema de costura *tufting*. Adaptado de[3].

Há diferentes padrões de inserção como o retangular, triangular e quadrado, sendo o último o mais utilizado. Um padrão de inserção quadrado significa que a distância entre dois *tufts* consecutivos é a mesma distância de um *tuft* de uma nova linha[del].

Neste trabalho visa-se a avaliação das propriedades no plano de compósitos reforçados através da espessura pela técnica *tufting*, com diferentes tipos de materiais, e compará-las com compósitos não reforçados tridimensionalmente.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os compósitos carbono/epóxi foram fabricados com um tecido *plain weave*, produzido pela empresa SIGRATEX®, apresentando uma relação peso/área de fibras de 300 g/m^2, 6.000 filamentos de fibras de carbono por cabo. A resina utilizada foi a resina base Araldite® LY 5052 com o endurecedor Aradur® 5052, da empresa HUNTSMANN. Para o processo de costura *tufting* foram utilizadas linhas de fibra de vidro (FV) e monofilamentos de poliamida 6 (PA6). A FV, fornecida pela empresa Texiglass, com 1.000 filamentos e titulação de 136 g/km, já o monofilamento de PA6 foi produzido pela empresa Mazzaferro.

2.2. Metodologia

As preformas reforçadas pelo método *tufting* foram fabricadas com 5 camadas com orientação $(0^o, 90^o)_5$ e as sem reforço 3D com 8 camadas com orientação $(0^o,90^o)_8$. O padrão quadrado de inserção escolhido foi de 7x7. As preformas foram moldadas por VARTM com um ciclo de cura à 80 ^{o}C por 4 horas. Os laminados foram classificados de acordo com os padrões de inserção como TSR, TRPA, TRFV para os sem reforço, reforçados com PA6 e com FV, respectivamente.

As micrografias foram obtidas e analisadas no estereoscópio óptico OLYMPUS, modelo SZ61.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal Instron®, modelo 8801, seguindo a norma ASTM D3039 e os corpos-de-prova (CDP's) foram usinados e preparados com as dimensões de 250 mm de comprimento e 25 mm de largura. Os resultados dos ensaios foram obtidos com o auxílio de um vídeo extensômetro avançado (AVE, do inglês *Advanced Video Extensometer*), da marca Instron®, instalado no equipamento de ensaio.

3. Resultados e Discussões

O padrão quadrado de inserção foi definido para que se pudesse avaliar a influência da costura e comparar as propriedades dos materiais com o mesmo padrão de inserção realizado com materiais diferentes (PA6 e FV) em relação ao sem reforço.

Durante o processo de costura *tufting*, a agulha penetra na preforma e separa os filamentos dos cabos da urdidura e da trama. A Figura 2 evidencia uma preforma com reforço 3D de FV e as regiões destacadas em vermelho indicam o desalinhamento das fibras.

Fig. 2 - Desalinhamentos das fibras da urdidura ocasionados pelo processo de costura *tufting*.

Esse desalinhamento e a presença da linha inserida através da espessura fazem com que essas regiões fiquem vazias e após o processo de infusão tornem-se áreas com maior volume de resina, sendo caracterizadas como regiões ricas em resina. Estas regiões estão indicadas na Figura 3.

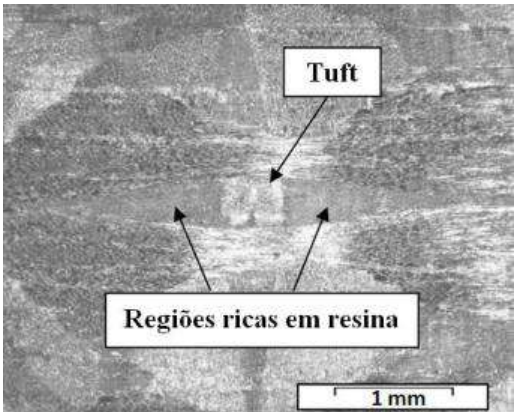


Fig. 3 - Micrografia do desalinhamento e da região rica em resina ao redor do reforço (tuft).

Para a avaliação do módulo de elasticidade (E) e da tensão de ruptura (σ_r) foram realizados os ensaios de resistência a tração. Os valores obtidos nos ensaios estão contidos na Tabela 1.

Tab. 1 - Resultados dos ensaios de resistência à tração.

CDP's	E (GPa)		σ_r (MPa)	
	Média	Desv.Pad	Média	Desv.Pad
TSR	67,25	2,57	773,36	24,83
TRPA	44,49	2,33	483,56	18,85
TRFV	59,78	2,47	693,99	25,47

A tensão de ruptura das amostras TRFV reduziu aproximadamente 10% comparada com TSR, já amostras TRPA tiveram uma redução de aproximadamente 37%. A ruptura dos CDP's reforçados, em todos os casos, aconteceu em uma linha de *tufts*. As regiões em vermelho na Figura 4 indicam a ruptura na região da costura. No canto superior direito da figura há a indicação da urdidura (0^o) e da trama (90^o). A costura foi realizada na direção da trama. Os módulos elásticos (E) de TRFV, TRPA apresentaram uma redução em relação ao TSR de aproximadamente 11%, 34%, respectivamente.

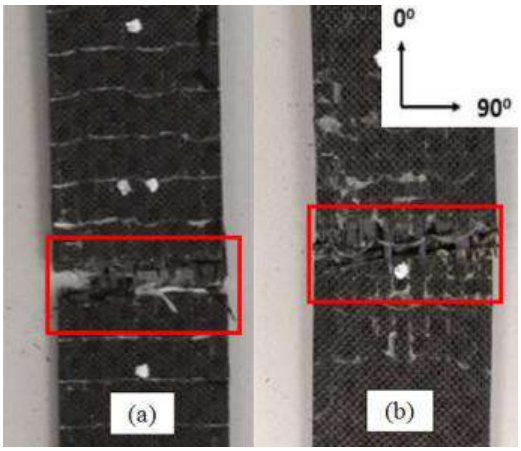


Fig. 4 - Ruptura das amostras nas linhas de costura em a) TRFV e b) TRPA.

A redução entre 10% - 20% dos valores da tensão de ruptura[1,3,4], e do módulo elástico[4,5] em compósitos reforçados na direção da espessura e a ruptura dos CDP's nas linhas de reforço acontecem em decorrência do desalinhamento, ondulação e quebra das fibras do tecido e a formação de regiões ricas em resina em virtude da inserção de um reforço no compósito[3]. O desalinhamento e a ondulação das fibras tornam-se concentradores de tensão, e o maior volume de resina ao redor das linhas de reforço promove uma iniciação de trinca, favorecendo a diminuição das propriedades no plano[3,5].

Os elevados valores de redução da tensão de ruptura e do módulo de

elasticidade que os materiais reforçados com PA6 apresentaram podem ter sido em decorrência da linha de PA6 se tornar uma perturbação e por apresentar falta de interface com a matriz, não tendo sido impregnada pela resina durante o processo de infusão - ao contrário das fibras de vidro, que se tornam parte integral do compósito[2] -, por fim, se tornando uma região com maior volume e acúmulo de resina[5,6]. A Figura 5 identifica a região com defeito de impregnação, ao redor do *tuft*, para os compósitos reforçados com PA6.

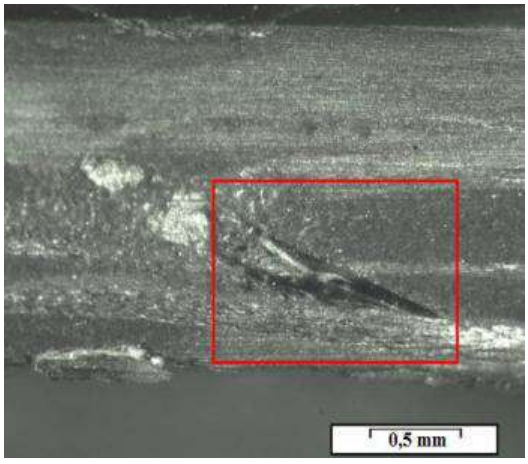


Fig. 5 - Defeito de impregnação em torno da linha de PA6 de um CDP para o ensaio de tração.

4. Conclusões

Neste trabalho foi possível fazer a análise e a avaliação de compósitos reforçados tridimensionalmente, com dois tipos diferentes de linha, pela técnica *tufting*.

O rompimento dos CDP's nas linhas de reforço e o decréscimo das propriedades no plano estudadas (módulo de elasticidade e da tensão de ruptura) dos compósitos reforçados com FV apresentaram valores comparáveis a outros trabalhos realizados previamente por autores. Sendo que as causas para tal decréscimo são o desalinhamento e ondulação das fibras do tecido e as regiões ricas em resina que se comportam como regiões concentradoras de tensões, iniciadoras e propagadoras de trinca.

Para os compósitos reforçados com PA6, além das anteriores, outras causas como a falta de interface matriz/linha, tornando o reforço uma perturbação, e a maior quantidade de resina em torno da linha fizeram que as propriedades no plano apresentassem um decréscimo ainda maior comparados aos compósitos sem reforço.

Agradecimentos

À CAPES (Processo 1731330) e à FINEP (Projeto 0.1.13.0169.00) pelo apoio financeiro e à empresa TEXIGLASS pelo fornecimento das linhas de fibra de vidro.

Referências

[1] ZHANG, X., KHELLIL, K.; ABOURA, Z. **Mechanical Behavior of Stitched 3D Composite**. 15th EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Veneza, Itália, 24-28 de Junho, 2012.

[2] OSMIANI, C.; MOHAMED, G.; TREIBER, J. W. G.; ALLEGI, G.; PATRIDGE, I. K. **Exploring the influence of micro-structure on the mechanical properties and crack bridging mechanisms of fibrous tufts**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 91, p. 409-419, 2016.

[3] DELL'ANNO, G. **Effect of tufting on the mechanical behavior of carbon fabric/epoxy composites**. Tese de Doutorado. Cranfield University. 2007.

[4] DE VERDIERE, M.C. **Damage and strain rate optical characterisation of standard and tufted non-crimp fabric carbon composites for Meso-scale impact models**. Tese de Doutorado. Cranfield University. 2009.

[5] TREIBER, J.W.G. **Performance of tufted carbon fibre/epoxy composites**. Tese de Doutorado, Cranfield University. 2011.

[6] MOURITZ, A. P. **Review of z-pinned composite laminates.** Composites Part A: applied science and manufacturing, v. 38, n. 12, p. 2383-2397, 2007.

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS DE RESINA FIBRAS DE CARBONO/RESINA ACRÍLICA FABRICADOS VIA VARTM

L.C.M. Barbosa.[1]*; D.B. Bortoluzzi.[1]; O.A. Raponi[1].; G.M.Candido.[2]; Di Benedetto, R. M.;A.C.Ancelotti[1].
[1] *Universidade Federal de Itajubá[1] - Núcleo de Tecnologia em Compósitos;* [2] *Universidade Federal de São Paulo- UNIFESP*
**lorenacmb@gmail.com*

Resumo

Considerando que o compósito de resina acrílica (Elium ® 150) reforçado com fibras de carbono se apresenta como uma alternativa aos compósitos termorrígidos, este trabalho tem como intuito promover uma avaliação térmica e estrutural de compósitos Elium® 150/fibras de carbono e realizar um estudo comparativo com um compósito fibra de carbono/epóxi. Neste contexto, ambos os laminados foram processados via VARTM (Moldagem por Transferência de Resina Assistida por Vácuo). As propriedades térmicas dos compósitos foram determinadas por ensaios de DSC e DMA e suas propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de tração. A análise dos resultados dos ensaios mecânicos mostraram um aumento de 27% nas propriedades em comparação aos compósitos de fibras de carbono/epóxi.

Palavras-chave: Resina Elium® 150, compósitos termoplásticos, VARTM, fibras de carbono

Abstract

Considering the composite of Elium® 150 reinforced with carbon fibers is presented as an alternative to thermosetting composites, this work aims to promote a thermal and structural evaluation of Elium® 150 composites / carbon fibers and to perform a comparative study with a composite carbon fiber / epoxy. In this context, both laminates were processed via VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding). The composites thermal properties were determined by DSC and DMA tests and their mechanical properties evaluated by tensile tests. The analysis of mechanical test results showed a 27% increase in properties compared to carbon fiber/ epoxy composites.

Keywords: Elium® 150 resin, thermoplastic composites, VARTM, carbon fibers

1. Introdução

O advento dos polímeros termoplásticos tem crescido consideravelmente nos últimos anos em diversos setores da indústria. Na fabricação de compósitos estruturais, as matrizes termoplásticas, de maneira similar às termorrígidas, proporcionam a mesma característica de redução de peso em comparação às estruturas metálicas [1].

Porém em termos de propriedades mecânicas podem apresentar diferenças consideráveis, como maiores valores de resistência e rigidez, maiores valores de tenacidade à fratura devido à natureza viscoelástica da matriz, maiores valores de resistência ao impacto e elevada vida em fadiga [1].

Nesse contexto, é cada vez mais crescente o desenvolvimento de novas alternativas em materiais compósitos termoplásticos com o intuito de aliar baixo custo com boas propriedades mecânicas.

Dentre essas tecnologias está inserido um sistema baseado em resina acrílica capaz de possibilitar a confecção de compósitos de alto desempenho por técnicas que anteriormente eram

exclusivas para a confecção de compósitos estruturais de matrizes termorrígidas. Isso se deve à baixa viscosidade da matriz acrílica, possibilitando a confecção de compósitos por processos mais rápidos e de baixo custo como por exemplo a moldagem por transferência de resina (*Resin Transfer Molding* - RTM) e a moldagem por transferência de resina assistida à vácuo (Vaccum Assisted Resin Transfer Molding – VARTM).

Assim, com o intuito de avaliar a aplicação desse tipo de material em compósitos poliméricos estruturais, esse trabalho tem como intuito propor uma comparação de propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de fibras de carbono/epóxi e fibras de carbono/Elium® 150 .

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Este estudo foi realizado em dois tipos de laminados sólidos reforçados com fibras de carbono (FC) impregnados com matriz termoplástica e termorrígida. Foram utilizados tecidos de FC com orientação (0 °, 90 °), estilo weave simples.

A resina termoplástica é baseada em um polímero acrílico com alto peso molecular e comercializado pela empresa Arkema sob a marca Elium® 150. Sua polimerização é iniciada sob a ação de um peróxido (Luperox 78). A matriz termorrígida utilizada foi a Epoxi Araldite® LY5052 associada ao endurecedor Aradur® 5052 fornecidos pela Empresa Huntsman.

2.2. Metodologia

Inicialmente foram realizados ensaios dinâmicos de calorimetria de varredura diferencial (DSC), conduzidos a uma taxa de 5 °C/min de 25 a 200 °C em um equipamento TA DSC Q20 2151.

A análise dinâmico-mecânica foi realizada de acordo com a norma ASTM E1640-13 em um equipamento DMA SEIKO SII EXSTAR 6000 utilizando a montagem *dual cantilever* em modo *bending*. Os ensaios foram conduzidos com frequência de 1 Hz, entre 25 e 200 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

O processamento dos laminados foi baseado na técnica de infusão de resina e ambos fabricados a partir de 8 camadas de tecido de fibras de carbono. Os laminados foram submetidos ao mesmo ciclo de cura.

A partir dos laminados processados, os corpos de prova foram preparados para o teste de resistência mecânica, na direção longitudinal, de acordo com a norma ASTM3039. Neste caso, uma máquina universal Instron 8801 com AVE (Advanced Video Extensometer foi utilizada e o módulo elástico foi calculado por DIC (Digital Image Correlation). Os corpos de prova foram usinados com as dimensões de 250 mm x 25 mm x 4 mm em uma CNC Router SHG1212.

3. Resultados e Discussões

A curva obtida via DSC para a resina Elium® 150 está representada na Figura 1. A partir da curva gerada é possível obter os valores para temperatura inicial (T_{onset}), temperatura máxima (T_{pico}) e temperatura final do pico de reação (T_{endset}), bem como a entalpia de cura (ΔH), apresentados na Tabela 1. Neste caso, a temperatura adequada para o ciclo de cura deve estar entre a T_{onset} e a T_{pico}, preferencialmente próxima da T_{onset}, permitindo a liberação lenta de voláteis e evitando assim a formação de poros na peça final. Assim, levando em consideração essa afirmação e baseado no ciclo proposto pelo fabricante, foram selecionados os parâmetros de processamento para a cura isotérmica deste material: cura a temperatura ambiente com pós cura a 80°C por 240 mim.

A Tabela 2 mostra os valores obtidos a partir dos testes do ensaio mecânico. É possível notar que o laminado termoplástico apresentou resultados satisfatórios resultando em um aumento de 27% na resistência à tração em comparação aos laminados termorrígidos.

O módulo de elasticidade (E'), de armazenamento (E'') e o fator de perda (tan δ) foram obtidos como função da temperatura. As Figuras 2 e 3 mostram os módulos de armazenamento e de perda do material. O módulo de armazenamento está relacionado com o comportamento elástico do material, enquanto que o módulo de perda representa o comportamento viscoso do material.

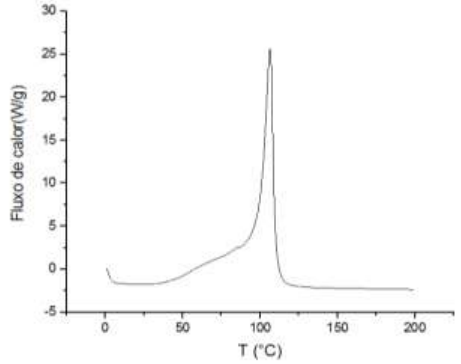


Fig.1. DSC dinâmico para amostras de Elium ® 150.

Tab.1. Temperatura de onset, máxima e entalpia da reação das amostras de resina Elium® 150

T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$-\Delta H$(J/g)
98,43	106,43	364,6

Tab. 2. Valores de resistência à tração e módulo de elasticidade (E) dos laminados.

	Elium® 150	**Epóxi 5052**
Tração (MPa)	782,5± 50,8	624,1± 50,2
E (GPa)	57,5±1,7	55,6±3,7

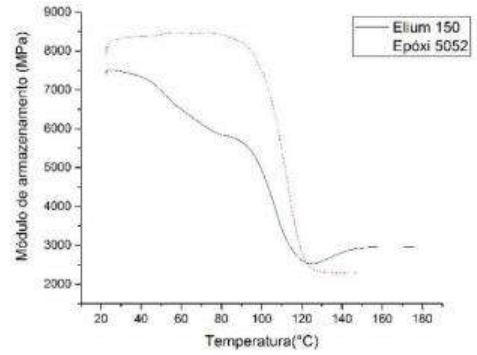


Fig.2. Módulo de armazenamento *vs* temperatura.

A Figura 2 evidencia que os sistemas de resina reforçados com fibras de carbono apresentaram comportamentos distintos. Uma vez que módulo de armazenamento dinâmico está diretamente relacionado com as forças intermoleculares, o módulo diminui com o aumento da temperatura devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas[2].

Durante a varredura o laminado termoplástico apresentou um decréscimo no E' até próximo a 120 °C e, em seguida, há um pequeno aumento que pode estar relacionado ao prosseguimento da reação de polimerização (reticulação da resina Elium® 150). Os valores médios obtidos para a Tg foi de 99 ºC para o laminado termoplástico e 102°C para o laminado termorrígido.

O valor de Tg encontrado para o laminado termoplástico se encontra abaixo do fornecido pelo fabricante. Esse fato pode estar relacionado ao fornecimento de calor insuficiente durante o processo de polimerização deste material. Em contrapartida, o maior E'' encontrado para o sistema termorrígido pode estar relacionado a uma maior interação intermolecular das cadeias poliméricas, devido à cura completa do material [3].

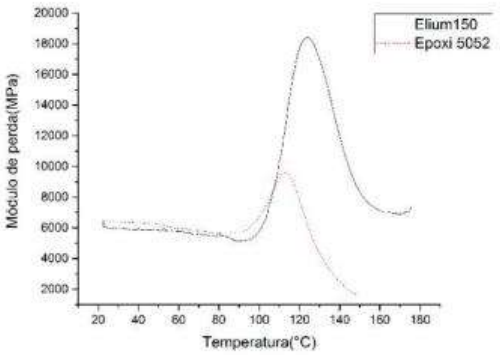


Fig.3. Módulo de perda *vs* temperatura

O compósito de resina termoplástica Elium® 150 apresentou E'' menor que os dos compósitos termorrígidos, devido à diferença na mobilidade das cadeias poliméricas. O alargamento da curva de E'' para o laminado termoplástico tem relação com a inibição do processo de polimerização devido a segmentos de

cadeia mais rígidos, quando comparado ao processo reticulação observado nos compósitos à base de epóxi. Ademais, o alargamento da curva também pode ocorrer devido a uma maior distribuição dos tempos de relaxação desse material. [3].

A Figura 4 apresenta as curvas de tan δ em função da temperatura para os dois tipos de compósitos poliméricos. Vale lembrar que a tan δ representa o fator de perda mecânica que se traduz na capacidade de amortecimento do material [4].

Este amortecimento está associado ao equilíbrio entre a fase elástica e a fase viscosa de um material polimérico. Como valor do pico está associado com a movimentação parcial da cadeia polimérica, o tan δ pode ser diretamente afetado pela incorporação da fibra. Isso é devido, principalmente, pela concentração de tensão de cisalhamento na região na superfície da fibra, associado à dissipação de energia viscoelástica adicional na matriz e à restrição de mobilidade das cadeias poliméricas [4,5,6].

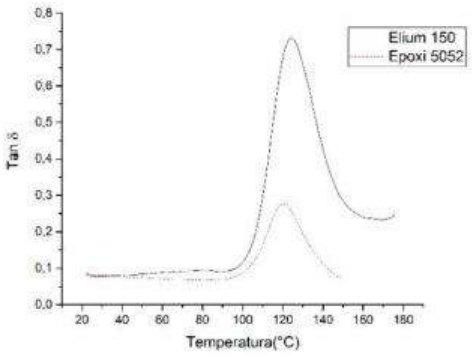


Fig.4. Curva Tan *δ vs* temperatura

Nesse caso, a dissipação de energia fica restrita à matriz e à interface, sendo que, quanto mais resistente for a interface, menor a dissipação de energia [3,5].Assim, materiais com alto amortecimento como observado na Figura 4 para o laminado termoplástico, dissipam muito mais energia utilizada devido à maior movimentação das cadeias poliméricas [6].

4. Conclusões

Os resultados obtidos a partir das análises térmica e mecânica dos laminados dão subsídios para prever a resposta do novo termoplástico Elium® 150 em comparação com compósitos à base de resina epóxi. A *Tg* encontrada para os compósitos à base de Elium® 150 encontra-se abaixo da especificada pelo fabricante, porém esse fato pode estar associado a um fornecimento de temperatura inferior ao necessário para a completa polimerização do material.

Os resultados encontrados para os laminados termoplásticos podem ser atribuídos principalmente à sua propriedade viscoelástica juntamente a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e à FINEP pelo apoio financeiro.

Referências

[1] REZENDE, M. C. ; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C., **Compósitos Estruturais - Tecnologia e Prática**, 1ª ed. São Paulo: Artliber,2011.

[2] POTHAN LA, OOMMEN Z, THOMAS S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**. 2003;63:283-93

[3]BHUDOLIA, S.K., PERROTEY, P., JOSHI, S.C., Enhanced Vibration damping and dynamic mechanical characteristics of composites with novel pseudo-thermoset matrix system, *Composite Structures* (2017).

[4] POTHAN, L. A. et al Dynamic mechanical and dieletric behavior of banana-glass hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, v. 29, n.08, p. 1130-1145, 2010.

[5] IDICULA, M. et al Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites**. Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1077- 1087, 2005.

[6] FELIX, J.M.; GATENHOLM, P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibre

and polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n.3, p. 601-20, Feb. 1991.

FILMES ULTRAFINOS DE AMIDO E ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDOS POR AUTOMONTAGEM VIA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

P.P. Peregrino[1]*; M. J. A. Sales[1] e L.G. Paterno[1]
[1] *Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília*
*priperegrino@hotmail.com

Resumo

Filmes ultrafinos de amido (AM) e óxido de grafeno aniônico (GO) foram desenvolvidos visando sua aplicação em sensores eletroquímicos. Os filmes foram obtidos via automontagem-LbL por ciclos de imersão (5 min.) alternada de um substrato de quartzo nas suspensões dos materiais e a massa por bicamada GO/AM depositada foi estimada por espectroscopia de absorção UV-vis. A absorbância do filme em 230 nm (transição π-π* no GO) aumenta linearmente com o número de ciclos de deposição. Logo, o método de deposição permite definir previamente a massa de GO/AM adsorvido pelo número de ciclos de deposição. Como o AM é uma espécie eletricamente neutra nas condições de deposição, suas três hidroxilas por mero permitem ligação de hidrogênio com os diferentes grupos funcionais do GO (éter, cetona, álcool entre outros). Curiosamente, a massa de GO adsorvida no filme GO/AM é relativamente maior que num filme depositado apenas por interação eletrostática com um policátion sintético.

Palavras-chave:amido, óxido de grafeno, automontagem, ligação de hidrogênio.

Abstract

Ultrafine starch (AM) and anionic graphene oxide (GO) films were developed for their application in electrochemical sensors. The films were obtained by self-assembling-LbL by cycles of alternating immersion (5 min) of a quartz substrate in the suspensions of the materials and the mass per deposited GO / AM bilayer was estimated by UV-vis absorption spectroscopy. The absorbance of the film at 230 nm (π-π * transition in GO) increases linearly with the number of deposition cycles. Therefore, the deposition method allows to define previously the mass of GO / AM adsorbed by the number of deposition cycles. Since AM is an electrically neutral species in the deposition conditions, its three hydroxyls per merid allow hydrogen bonding with the different functional groups of GO (ether, ketone, alcohol among others). Interestingly, the GO mass adsorbed on the GO / AM film is relatively larger than on a film deposited only by electrostatic interaction with a synthetic polyketide.

Keywords: starch, graphene oxide, self-assembly, hydrogen bonding.

1. Introdução

Dentre diferentes técnicas de obtenção de filmes ultrafinos de nanomateriais, como CVD, epitaxia, método eletroquímico, sublimação, *spin-coating*, *dipcoating*, entre outros, a de automontagem ou LbL (do inglês *layer-by-layer*) apresenta inúmeras vantagens, tais como baixo custo, execução rápida e simples, e pode virtualmente ser empregada para qualquer tipo de nanomaterial.A técnica de automontagem consiste em imersões consecutivas de um substrato sólido quimicamente modificado em soluções/suspensões de materiais com funcionalidades complementares. As imersões consecutivas levam à transferência de material das suspensões para o substrato e aumentam a espessura do filme, como pode ser observado na Fig.1. As interações entre os materiais constituintes dosfilmes e o substrato são geralmente de ordem secundária, como

pareamento iônico, ligação hidrogênio e forças de dispersão. [1–3] No presente trabalho, o objetivo foi utilizar suspensões de AM e GO para produzir filmes pela técnica de automontagem em que as deposições fossem governadas por interação de hidrogênio, ao invés de interação eletrostática (mais comum nesta técnica).

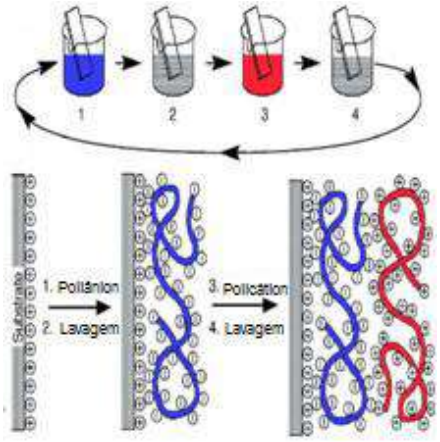


Fig. 1. Processo de deposição de filmes pela técnica de automontagem (LbL) no modo eletrostático. Imagem adaptada da referência[4].

A interação de hidrogênio ocorre por meio de um poliácido fraco (no caso, o GO), que se encontra protonado e um polímero neutro que tenha grupos funcionais em sua estrutura que permitam este tipo de ligação.[5,6] A hipótese do presente trabalho é que ocorra pelo mesmo princípio no sistema de AM-GO.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

AM (Avebe Guaíra Amidos), água ultrapura (resistividade: 18 Mohm/cm, purificador Milli-Q®). O GO foi preparado a partir da esfoliação ultrassônica de óxido de grafite sintetizado segundo o método de Hummers e Offeman[7].

A deposição dos filmes foi efetuada em lâminas de quartzo circulares (d=1 cm^2).

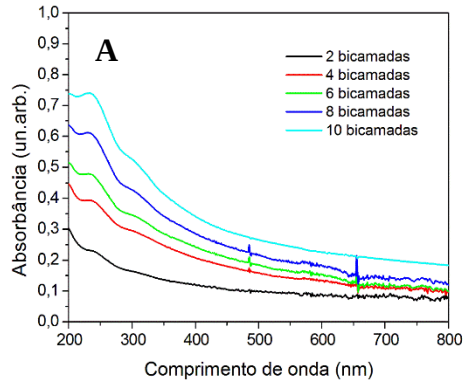
2.2. Metodologia

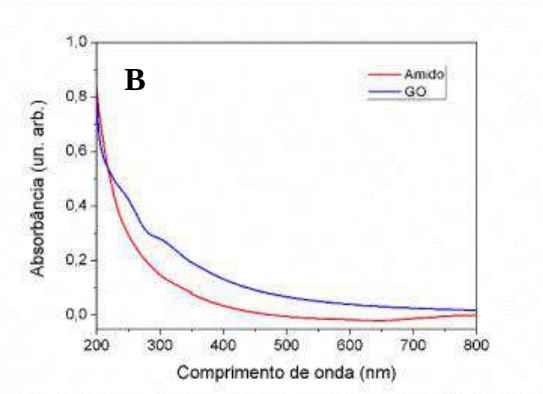
A suspensão deGO (0,2 $g.L^{-1}$) foi obtida por dispersão de uma massa previamente pesada de óxido de grafite em solução aquosa de NH_4OH, pH=10, em um disruptorBransonSonifier 450 na potência de 135 W por um total de 2 h em modo pulsado (5 s ligado, e 10 s desligado). Os sólidos eventualmente não dispersos foram eliminados por centrifugação. A concentração da suspensão final foi determinada por gravimetria. A suspensão de AM (1% em massa) foi preparada em água ultrapura sob agitação magnética a 80° C durante 1 hora.Para a deposição dos filmes, foram empregados substratos de quartzo previamente limpos com solução piranha e RCA.[8] Os filmes do tipo AM/GO foram depositados manualmente, por imersões alternadas do substrato nas suspensões de GO e AM, por 5 min. cada. Entre cada imersão foi realizada uma etapa de enxaguecom água ultrapura e secagem com jato de ar comprimido. Foram depositados filmes com até 10 bicamadas GO/AM (=ciclos de deposição). Todas as deposições foram conduzidas à temperatura ambiente (25° C). A cada dois ciclos de deposição, um espectro UV-vis do substrato contendo o filme foi registrado entre 200 nm a 800 nm, usando um espectrofotômetro VarianCary 5000.

3. Resultados e Discussões

A Fig. 2 apresenta espectros UV-Vis das suspensões de AM e GO, bem como do filme AM/GO, registrados após cada dois ciclos (bicamadas) de deposição. Na Fig. 2a, o espectro do GO é identificado com uma banda intensa em 230 nm, que é atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ em carbonos sp^2. Este pico é acompanhado por uma absorção menos intensa em 300 nm devido a transições eletrônicas dos grupos oxigenados do GO.[9] O AM não tem absorção nesta região. Na Fig. 2b, os espectros de cada bicamada são similares ao espectro do GO em suspensão (Fig. 2a).

Além disso, na Fig. 2c observa-se que a absorbânciaem 230 nm aumenta linearmente com o número de bicamadas depositadas, o que indica que a mesma massa de GO (e de AM, por consequência) é adsorvida a cada ciclo de deposição.





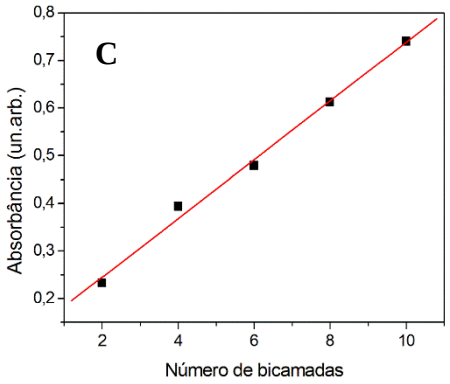


Fig. 2. (a) Espectros por UV-Vis das deposições do filme AM/GO a cada 2 bicamadas. (b) Espectros por UV-Vis das suspensões de AM e GO. (c) Regressão linear dos espectros de UV-Vis do filme AM-GO em 230 nm

O ajuste linear apresenta r^2=0,99683. Consequentemente, a massa e,provavelmente, a espessura do filme, podem ser controladas com precisão pelo número de bicamadas AM/GO depositadas. Esse comportamento é típico entre polieletrólitos.[2,4] Contudo, o AM é um polímero neutro. Como o AM não possui grupos ionizáveis no pH da água ultrapura (pH=5,5), é provável que ele interaja com o GO por ligações de hidrogênio, uma vez que o GO e AM são formados por muitos gruposoxigenados, como -OH, -COOH e -CO (éter e epóxi).

4. Conclusões

Os filmes ultrafinos de óxido de grafeno e amido, AM/GO, podem ser depositados pela técnica de automontagem sem necessidade de atração eletrostática entre grupos ionizáveis. Em vez disso, os filmes AM/GO são formados por ligação de hidrogênio, o que garante que a quantidade de cada material seja constante em cada ciclo de deposição. Esses filmes são potencialmente promissores para aplicações eletroeletrônicas de baixo custo.

Agradecimentos

1) UnB,
2) CAPES.

Referências

[1]BORGES J., M. F. J. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers Joa o. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 18, p. 8883–8942, 2014.

[2]PATERNO L.G., et al. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Quimica Nova**, v. 24, n. 2, p. 228–235, 2001.

[3]PATERNO L.G.; SOLER M.A.G. Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. **JOM**, v. 65, n. 6,

p. 709–719, 2013.

[4]DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.

[5] LI, R.; LIU, C.; MA, J. Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 631–637, 2011.

[6]MA, J. *et al.* Properties and structural characterization of oxide starch/chitosan/ graphene oxide biodegradable nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 5, p. 2933–2944, 2012.

[7] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

[8] KERN, W. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA rev**, v. 31, p. 187–206, 1970.

[9] EDA, G. *et al.* Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. **Advanced Materials**, v. 22, n. 4, p. 505–509, 2010.

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOCARBONOS

T.F. Silva[1]*; L.G. Paterno[1], R.L. Quirino[2], R. S. Schimicoscki, S. Moreira[3], G. Telles[3], M.J.A. Sales[1]

[1] Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília; [2] Chemistry Departament, Georgia Southern University; [3] Instituto de Física, Universidade Federal do Pará

**taynarafersil@gmail.com*

Resumo

Pesquisas recentes demonstram o potencial dos nanocarbonos em compósitos com borracha natural (NR). Este trabalho investiga o comportamento térmico de compósitos da NR (*Hevea brasiliensis*) com óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente). Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do líquido da castanha de caju (CNSL), 1% de dodecilsulfato de sódio (SDS) e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). A homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) sugerem que o aumento dos nanocarbonos influencia a fusão das proteínas e fosfolipídios presentes na NR, sugerindo interação dos componentes. As curvas termogravimétricas (TG) apresentam um novo processo de decomposição, com a presença dos nanocarbonos, e indicam homogeneidade dos compósitos.

Palavras-chave: Borracha natural, Líquido da castanha de caju, Óxido de grafeno, Nanotubos de carbono, Compósitos

1. Introdução

Na literatura, encontram-se suposições de que a formação de uma nova rede estrutural depende das forças de atração entre os agregados do reforço, entre as moléculas de polímero e das interações entre as moléculas do polímero e os agregados do reforço[1]. Dessa forma, o uso de reforços tornou-se uma técnica fundamental, para a melhoria de várias propriedades dos polímeros[1-4].

A borracha natural (NR) da seringueira (*Hevea brasiliensis*) pode ser considerada um dos polímeros biológicos de maior importância. A sua composição é o poli(*cis*-1,4-isopreno), além de grupos monofosfatos e difosfatos ligados a fosfolipídios por ligação hidrogênio e proteínas, em pequena quantidade. Tais substâncias permitem uma pequena interação entre a NR e reforços polares. Entretanto, devido ao grande caráter apolar da matriz é necessário o uso de um compatibilizante[1,4].

O líquido da casca da castanha de caju (CNSL) é uma fonte natural renovável obtida do cajueiro (*Anarcardium occidentale L.*). Três compostos fenólicos presentes no CNSL: ácido anacárdico, cardanol e o cardol, têm cadeias laterais alifáticas com diferentes graus de insaturação, proporcionando um caráter anfifílico, que aumenta a compatibilidade entre a NR e os reforços[2,5].

O uso de nanomateriais, como nanocarbonos, para reforço de elastômeros e polímeros em geral é uma grande promessa, devido às suas excelentes propriedades, por exemplo, elevada área superficial e a anisotropia (relação de aspecto)[3]. Dessa forma, há um interesse significativo em desenvolver técnicas de dispersão eficazes, principalmente, em borrachas não polares como a NR.

O comportamento térmico de um polímero permite desvendar propriedades físico-químicas inerentes do material, permitindo o direcionamento de suas aplicações práticas. Valores como temperatura de transição vítrea (T_g) podem ser utilizados para determinação de propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração e calor específico [4].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O látex usado para a síntese dos compósitos é derivado da *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600 da EMBRAPA Cerrados, cedido pelo professor Floriano Pastore (LATEC/IQ/UnB). O CNSL empregado, de grau técnico, foi cedido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE. O dodecil sulfato de sódio (SDS) 70% foi adquirido da *Sigma-Aldrich*. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado no LabPolN/IQ/UnB. Os nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente) foram cedidos gentilmente pelo Dr. Rafael L. Quirino, professor do *Chemistry Departament, Georgia Southern University, USA*.

2.2. Metodologia

O óxido de grafite foi sintetizado pelo método de Hummers e Offeman[6], com modificações, purificado por centrifugação e diálise, enquanto o GO foi obtido pela suspensão do óxido de grafite em solução de NH_4OH com pH=10, por sonicação.

O FCNT foi obtido pelo método descrito por Vennerbeg *et al* [7].

Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do líquido da casca da castanha de caju (CNSL), 1% de dodecilsulfato de sódio (SDS) e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). Para tanto, adicionou-se CNLS e SDS ao nanocarbono e o volume foi completado com água destilada, seguida de sonicação durante 10 min., com amplitude a 30%, sendo 1,0 s de pulso *on* e 1,0 s de pulso *off*. Adicionou-se a suspensão do nanocarbono a 11,27 g de látex, a homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. NR sem a presença do nanocarbono foi preparado como controle.

As análises das amostras por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro Shimadzu, Modelo DSC-60 A Plus. Nas corridas, foi usada a faixa de temperatura de -140 a 200°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min^{-1}, em atmosfera de nitrogênio a 100 mL·min^{-1}. Aproximadamente 3 mg das amostras foram acondicionadas em uma cela de alumínio.

As análises das amostras por termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, Modelo DTG-60H. As corridas forma feitas da temperatura ambiente até 600°C, a 10 °C·min^{-1}, em atmosfera de nitrogênio e oxidante (30 mL·min^{-1}). 10 mg das amostras, aproximadamente, foram usadas em uma cela de platina.

3. Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta as curvas DSC dos materiais de partida e do controle (NR/SDS/CNSL).

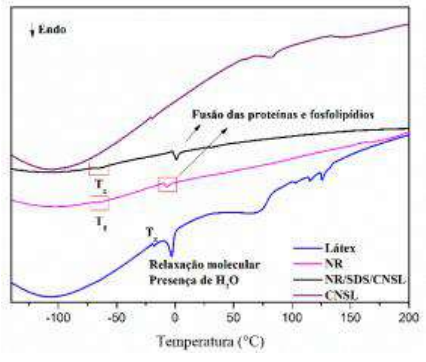


Fig. 1. Curvas DSC do látex, NR, CNSL e NR/SDS/CSNL.

Na curva DSC do látex (Fig. 1) a presença de uma "aparente fusão" associada à transição vítrea é devida à relaxação molecular, que geralmente aparece como uma transição endotérmica próxima ao final da transição vítrea. O efeito da temperatura na estabilidade do látex é notado na curva DSC da NR, pois há o desaparecimento dos picos endotérmicos [8]. O valor da T_g para a NR é aproximadamente 66°C, assim como para o controle (NR/SDS/CNSL). O processo endotérmico após a T_g, para a NR teve uma queda de energia que é associado à fusão das proteínas e fosfolipídios presentes na NR (Tab. 1). Não são observados processos endotérmicos no compatibilizante, CNSL, abaixo de 150°C[9].

As curvas dos compósitos com CNT (Fig. 2) não apresentaram variação significativa da T_g, entre -66°C e -70°C. Entretanto, a adição do nanocarbono influenciou o processo endotérmico, o qual teve seu início em temperaturas inferiores e menor energia associada (Tab. 1).

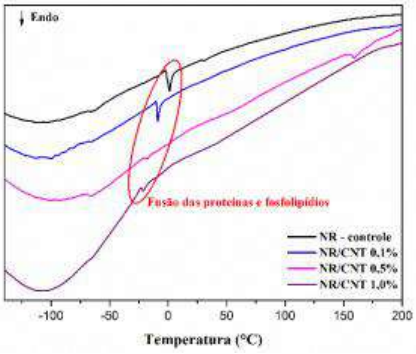


Fig. 2. Curvas DSC dos compósitos com CNT.

Os compósitos com FCNT e GO apresentaram comportamento similar aos com CNT (Figs. 3 e 4). Os resultados encontrados (Tab. 1) sugerem que a presença de nanocarbonos na matriz influencia na fusão dos componentes da borracha. De acordo com Le *et al.*[1], os fosfolipídios agem como ponto de ancoragem ligando o final da cadeia polimérica com o nanocarbono.

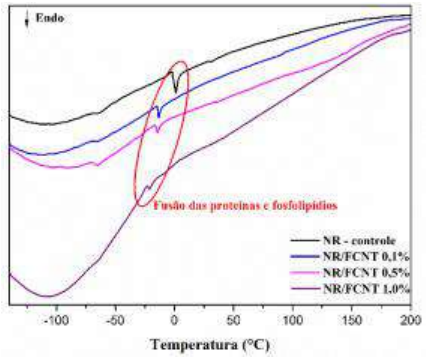


Fig. 3. Curvas DSC dos compósitos com FCNT.

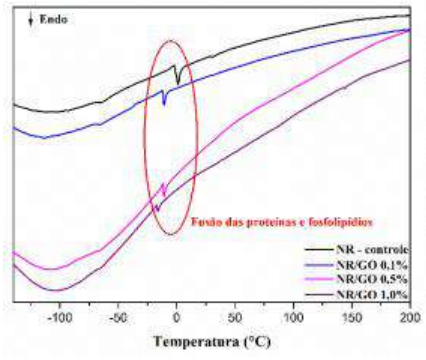


Fig. 4. Curvas DSC dos compósitos com GO.

Nota-se que o efeito observado é mais pronunciado nos compósitos com CNT, que diferem por não possuir grupos carboxilados os quais interagem com o compatibilizante disperso na matriz.

Tab. 1. Parâmetros obtidos por DSC para o processo endotérmico após a T_g.

Amostra	T_{onset} (°C)	Calor ($J \cdot g^{-1}$)
Látex	-6,9	29
NR	-10	3,6
NR/SDS/CNSL	-2,0	8,4
NR/CNT 0,1%	-10	5,1
NR/CNT 0,5%	-22	0,7
NR/CNT 1,0%	-26	0,5
NR/FCNT 0,1%	-15	3,0
NR/FCNT 0,5%	-16	2,4
NR/FCNT 1,0%	-17	0,8
NR/GO 0,1%	-12	3,5
NR/GO 0,5%	-12	2,9
NR/GO 1,0%	-18	1,2

As curvas TG (Figs. 5 e 6) apresentam um novo processo de decomposição térmica, acima de 400 °C, em atmosfera oxidante e inerte. A literatura[9] sugere que essa etapa é relacionada com a presença do compatibilizante.

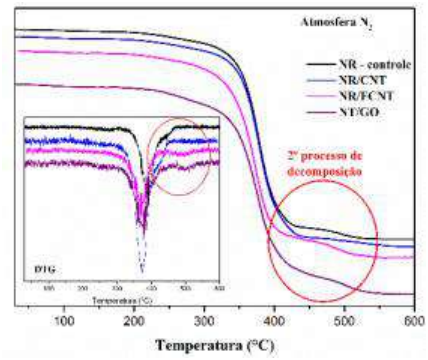


Fig. 5. Curvas TG/DTG dos compósitos em N_2.

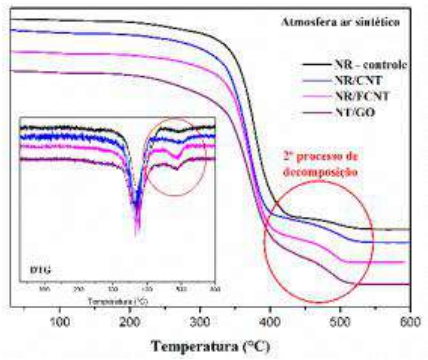


Fig. 6. Curvas TG/DTG dos compósitos em ar sintético.

As curvas TG de todos os compósitos apresentaram comportamento semelhante, indicando uma homogeneidade. O aumento da concentração do reforço não apresentou mudanças significativas. Logo, só foram apresentadas aqui as curvas TG dos NR/nanocarbono 0,1%.

4. Conclusões

As análises calorimétricas dos compósitos de NR/nanocarbonos evidenciaram que a presença de componentes na NR, como fosfolipídios, facilita as interações entre o elastômero e reforços polares. Assim como, as análises termogravimétricas corroboraram a homogeneidade dos compósitos obtidos. Esses dados contribuem para o desenvolvimento de técnicas de dispersão eficazes, as quais podem considerar os efeitos de tais componentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FINATEC, ao IF-UFPA e ao IQ-UnB.

Referências

[1] LE, H. H. *et al*. Formation and stability of carbono nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. **Polymer**, v. 73, p. 111-121, Jul. 2015.

[2] CHUAYJULJIT, S. *et al*. Preparation of cardanol-formaldehyde resins from cashew nut shell liquid for the reinforcement of natural rubber. **J. App. Polym. Sci.**, v. 104, p. 1997-2002, 2007.

[3] POTTS, J. R. *et al*. Processing-morphology-property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposite. **Macromolecules**, v. 45, p. 6045-6055, Jul. 2012.

[4] CANEVALORO JR., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª ed. São Paulo: Artliber editora. 2006. 282 p.

[5] ANDRADE, T. J. A. S. *et al*. Antioxidant properties and chemical composition of technical cashew nut shell liquid (tCNSL). **Food Chem.**, v. 126, p. 1044-1048, 2011.

[6] HUMMERS JR. *et al*. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 6, p. 1139, Mar. 1958.

[7] VENNENBERG, D. C. *et al*. Oxidation behavior of multiwalled carbono nanotubes fluidized with ozone. **Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, p. 1835-1842, 2014.

[8] CANEVALORO JR., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1ª ed. São Paulo: Artliber editora. 2004. 448 p.

[9] RODRIGUES, F. H. A. *et al*. Comparison between physico-chemical properties of the tecnical cashew nut shell liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent pressing. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 156-160, 2011.

LOW COST GREEN CARBON FIBER PRECURSOR OBTAINED BY EXTRUSION PROCESS

M Nunes, K. S. D.[1*]; Alves, N. P.[2, 2*]; Pardini, L. C.[1, 3,3*].
[1]Technological Institute of Aeronautics - ITA, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias, São José dos Campos, Brazil.
[2]Quimlab Produtos Cientificos Ltda. Rod. Geraldo Scavone, 2300, Jacarei-SP, 12305-490
[3]General - Command Aerospace Technology - CTA, Aerospace and Aeronautical Institute - IAE.
[1*](katiadamacen@hotmail.com)
[2*](nilton@quimlab.com.br)
[3*](luizpardini@gmail.com)

Abstract

There is growing interest in the development of new carbon materials economically viable and technologically robust. New process for the production of low cost carbon fibers from the lignin precursor is available. The low cost and high availability of lignin have brought interest in their use as a precursor of carbonaceous materials such as activated carbons, carbon catalysts or composite materials. Currently, carbon fibers, which are mostly based on polyacrylonitrile (PAN), are a high-cost material because the raw material accounts for about 50% of the final manufacturing cost of the same. Thus the use of low cost carbon fiber precursors becomes the focal point for research in the field. The present project has used an innovative technology for the development of precursors for low cost carbon fiber by the use of 10% PAN-co-ES (PAN copolymerized with 10% styrene) and lignin by means of the conventional extrusion process.

Keywords: Lignin, Polyacrylonitrile (PAN), Extrusion Process, Carbon Fiber.

1. Introduction

Carbon fiber composites due to their high strength to weight ratio are of interest to a wide range of industries including wind energy, aerospace, and automotive. Carbon-fiber reinforced polymers (CFRP) are of particular interest to the automotive industry because of recent US legislation requiring increased fuel economies of 35.5 mpg for 2017 and 54.5 mpg for 2025. It is estimated that CFRP's could reduce the weight of a car by 60%, which will dramatically increase fuel economy. Automotive companies are reluctant to switch to CFRP due to the high initial cost of materials. This has led to a large effort to explore options for manufacturing inexpensive carbon fiber [1]. It is now widely accepted that in order to reduce global warming, it is necessary to use sustainable environmentally friendly plastics instead of the traditional petroleum-based ones. Although there are a few commercially available biodegradable polymers suitable for commodity applications, their cost is prohibitive. On the other hand, lightweight composites dramatically reduce the weight of aeronautical structures, and thus the fuel consumption would also decrease emissions. The fuel-energy crisis stimulated the usage of carbon fibers in large aircrafts [2]. Currently the fibers of polyacrylonitrile (PAN) are the major precursors for obtaining carbon fiber, but its cost is very high. Thus, the lignin has been investigated as a promising feedstock for the production of low-cost carbon fiber

[3]. Lignin-blends, such as PAN-lignin (PAN = polyacrylonitrile), can be applying a new method to produce carbon fiber precursors. The method to obtain the copolymer PAN/lignin fibers is by extrusion process. In such a way the economic and ecological prospects are significant since solvents are not used in the fiber processing [4].

The methodology to obtain PAN copolymer/Lignin fibers is extrusion process. Lignin contains both hydrophilic and hydrophobic groups and PAN is a macromolecule with –CN dipole group to be preferably attracted by substances with hydrogen dipole interactions. The formation of cooperating bonds with neighbor carbons and formation of a copolymer PAN-lignin has been tested. The objective of this study was to investigate methods of employed lignin, a renewable and cheap source, as a possible precursor material suitable for production of carbon fiber, using an environmentally friendly process, since no organic toxic solvents are used. Was used method TGA to prove use lignin could be good option to use biomass with PAN.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Hardwood kraft lignin was provided by Fibria. PAN-co-Es was provided by Quimlab. Glycerol used as plasticizing was commercial grade. The equipment extrusion employed was home made by Quimlab. TGA equipment used was LCFQ 007 was carried out under constant nitrogen flow (50 ml/min), from 25 to 1000 ºC, at a heating rate of 10 ºC/min. Approximately 6 mg of each sample was used.

2.2 Methods

2.2.1 Extrusion Process

The copolymer PAN-lignin obtained by extrusion process using glycerol as a plasticizer [6]. This was done in two stages, see Figure 1A and 1B: (1A) formation of pellets of PAN-lignin plasticized with glycerol and additives through extrusion, and, (1B) PAN-lignin fiber production in the extrusion equipment, see Figure 1B.

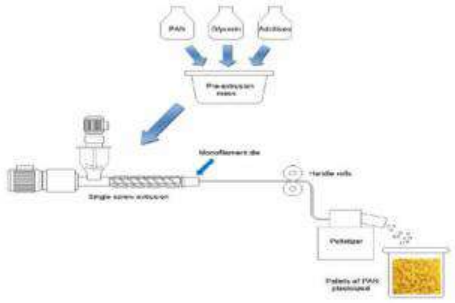


Figure (1A). Stage 1: Illustrative scheme for obtaining the co-polymer PAN-lignin plasticized with glycerol in a extruder to produce pellets [5, 6].

In Figure (1B): Stage 2: The pellets undergo melting and begin to flow in the screw extruder.

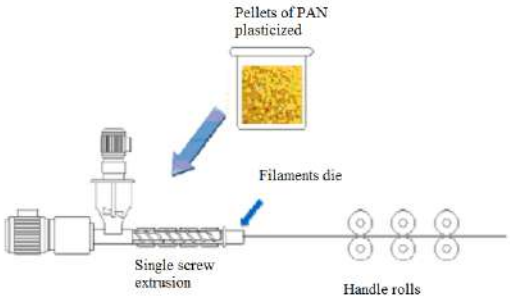


Figure (1B). Stage 2: Illustrative scheme for obtaining PAN-lignin fiber production in extrusion equipment [5, 6].

This work discusses the analysis of thermo gravimetric by Horowitz and Metzger theory to determine conveniently the kinetic parameters of pyrolysis reactions in blends PAN-co-ES and PAN-co-Es-Lignin (20%). The kinetic parameters it is important to determinate if the manufactured blend have a good stability under heat action.

2.2.2 Degradation kinetics

Thermogravimetric analysis (TGA) has been widely used to evaluate the thermal decomposition process in solid-state materials. The thermal decomposition involved many competitive and consecutive reactions caused by the chemical complexity of lignin and PAN [7, 8]. To explore the effects of the lignin on the blends with PAN in thermal

decomposition TGA analyses were carried out. Figure 2 and 3 gives the percentage of weight loss as a function of temperature, while the inset presents the derivative thermogravimetric (DTG) curves.

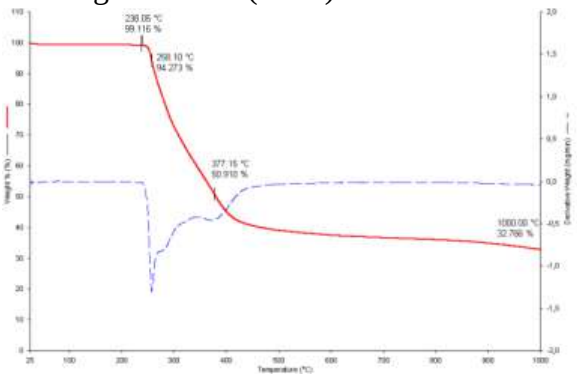


Figure 2: TGA PAN 100%

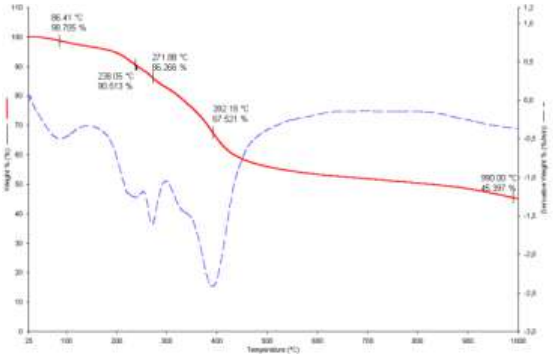


Figure 3: TGA - Blenda PAN + Lignin 20%

The kinetic study of a degradation process consists in determining the degree of conversion of decomposed fractions. In this study the conversion rate α (alpha) is defined as Equation 1 [7, 8]:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \qquad (1)$$

Initial weight of the sample is the m_0, m_f is the final weight and m_t is the sample's weight at time (t). Figure 3 shows the conversion values obtained from equation (2) as a function of time. All curves have a sigmoid shape; Several methods can be used to calculate non-isothermal decomposition kinetic parameters in solid samples [7,8]. In this work the method proposed by Horowitz-Metzger (1963) was adopted. The activation energy, Ea, for the wood thermal degradation was determined from the thermograms showed in Figure 3 and 4 was assumed that blend thermal degradation follows a degradation process based on three-dimensional diffusion according to the equation 2 [7]:

$$\ln\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = \frac{E_a\theta}{RT_{\max}^2} \qquad (2)$$

Where α is the conversion value, θ is obtained by T-Tmax and Tmax is the temperature of maximum rate of weight loss, and R is the ideal gas constant. According to equation 2, a linear relationship is observed by plotting $\ln[1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ versus θ, and the *Ea* is obtained from the slope of the straight line. The results obtained for conversion values between 0,44 - 0, 55 are shown in Figure 4.

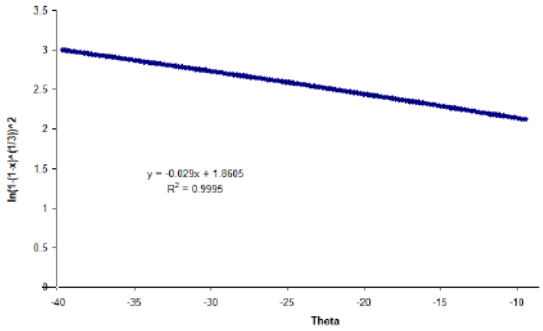


Figure 4: Plot of Horowitz-Metzger method for blend TGA PAN-co-Es + 20% lignin kraft

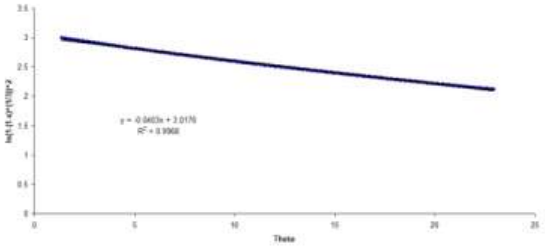


Figure 5. Plot of Horowitz-Metzger method for blend PAN-co-Es 100%.

The Ea values for both blends species studied are presented in Table 1. The correlation coefficient (R values) for all samples studied are close to unity,

which indicates good adjustment from the experimental values adopting a degradation process based on three-dimensional diffusion [7,8].

Table 1. Activation energy and correlation coefficient for wood species with and without extractives.

Samples	Activation energy (kJ/mol)K	R values
PAN-co-ES	94.513	0.9968
PAN-co-ES/Lignin (20%)	107.425	0.9995

4. Conclusions

The lignin adictioned to manufactureted blend with PAN-co-ES showed better stability than PAN-co-ES. This indicate a good use potential the lignin have, giving a better stability heat to blend.

Acknowledgments

This paper was main possible due to the support from FIBRIA, CAPES, QUIMLAB and DCTA.

References

[1] Meek, N.; Penumadu, D.; Hosseinaei, O.; Harper, D.; Young, S.; Rials, T.; Synthesis and characterization of lignin carbon fiber and composites. **Composites Science and Technology**. 137 (2016) 60-68.

[2] Nunes, K. S. D.; Pardini, L. C.; Alves, N. P.; PAN/Lignin copolymer by extrusion process. 2nd Brazilian conference on composite materials - BCCM2, september 15-18, 2014.

[3] Nunes, K. S. D.1*; Alves, N. P.2; Diniz, M. F3.; Dutra, R. C. L1.; Pardini, L. C.4; Bio-renewable precursor fibers from lignin/polyacrylonitrile blends. V SCTI-2016.

[4] Nunes, K. S. D.; Alves, N. P.; Pardini, L. C.; Lignin as a renewable source for carbon fiber. XV B-MRS- SBPMat-Brazil- 2016.

[5] Kadla, J.F.; Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. Carbon. 43 (2005) 385-394.

[6] Unites States Patent Application Publication. "Thermoplastic Polyacrylonitrile Production Process". Pub. No.: US2011/0024939; Pub. Date: Feb. 3, 2011.

[7] Poletto, M.; Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. **Madeiras. Ciencia y Tecnologia**. 18(3):435 - 442, 2016. DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000039

[8] Horowitiz, H.H.; Metzger, G.; A new analysis of thermogravimetric traces. **Analytical Chemistry.** Vol.35, No. 10, september 1963, 1465-1468.

HYDROGEN BONDING IN LIGNIN USED TO PRECURSOR FOR LOW COST CARBON FIBER

K. S. D. Nunes[1*]; Pardini, L. C.[1, 2, 2*].
[1]*Technological Institute of Aeronautics - ITA, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias, São José dos Campos, Brazil.*
[2]*General - Command Aerospace Technology - CTA, Aerospace and Aeronautical Institute - IAE.*
[1*]*(katiadamacen@hotmail.com)*
[2*]*(luizpardini@gmail.com)*

Abstract

Lignin is a natural polymer found in wood and is one of most abundant biomacromolecules, second only to cellulose in natural abundance. In the pulp mill, lignin is a waste material. As a complex three-dimensional network polymer, lignin serves as a continuous matrix component in plant cell walls, providing mechanical strength and structural support. The thermal and mechanical properties in biopolymers are usually explained in association with their chemical structure. So, hydrogen bonding plays an important role in lignin, in relation to thermal and mechanical properties, and guide the purity level that lignin need to have for being a carbon precursor. Hydrogen bonding is a powerful tool to detect specific intramolecular interactions in polymers allowing studying strong interactions noncovalent will also affect the thermal properties of lignin. In this work, the hydrogen bonding was characterized from second derivative from FT-IR technique.

Keywords: Hydrogen Bonding, FTIR spectroscopy, Lignin, thermal properties.

1. Introduction

Recently, environmental concerns have sparked interest in utilizing biodegradable and bio-derived materials in various industrial fields. Particularly, the utilization of biomass such as agricultural residues and forest products has received increasing attention [1]. The utilization of lignins in biodegradable/biobased materials is receiving increasing attention as the world looks to find alternatives to petrochemicals [2].

Lignin, a natural polymer found in wood, is a polyaromatic polyol that is readily available and relatively inexpensive. Lignin structure is dependent on wood species and processing conditions [3]. Lignin is defined as a random, amorphous polyphenolic three-dimensional polymeric network, high molecular weighty, highly aromatic and highly polymerized substance that does not possess a uniform, homogenous and well-defined structure [4,5,6]. Commercially, lignin is obtained as a by-product of 'wood free' papermaking [3]. The kraft lignin production could be estimated by cellulose production. In 2015 the cellulose production in Brazil was 17.4 millions tons. For the eucalliptus plant species the average cellulose contents are 49.7%, and the content lignin are 26.8% correspond to 9.4 millions tons [7, 8]. Some industrial processes consistently produce standard well-defined lignins. As a result, lignin is utilized as a stabilizer (antioxidant) for plastics and rubber as well as in the formulation of dispersants, adhesives and surfactants [3]. In Brazil, many industrial wastes are available having high potential for lignin production. In the case of carbon fiber, an industrial waste deeply studied, as raw material precursor is the kraft lignin. The kraft lignin can be extracted from pulp and paper in the LignoBoost Process - kraft lignin (hardwood) [9].

Hydrogen bonding plays an important role in the thermal and mechanical properties of biopolymers. A powerful tool to detect specific intermolecular interactions in polymers is Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. Observed changes in hydroxyl, carbonyl, and ether vibrations provide direct evidence of specific interactions between components. The magnitude of the shift in wavenumber (Δν) arising due to the composition and chemical structure yields a measure of the average strength of the intermolecular interactions. However, due to the complex structure and the amorphous nature of the lignin macromolecule, it is difficult to study such interactions [11]. According Kubo and Kadla (2005) the hydroxyl groups in alcoholic and phenolic compounds forms several intermolecular and intramolecular hydrogen bonds, and these bands can be better identified by second derivative spectra of the FTIR. From the second derivative spectra was obtained values to νO-H.

The average strength of the intermolecular interactions could be measured by the wave number shift (ΔνO-H) between the free hydroxyl-stretching vibration and that of hydrogen-bonded species, related to the center of the hydroxyl band. The wave number shift (ΔνO-H) could be calculated by equation 1: $\Delta\nu O\text{-}H = |3408 - \nu O\text{-}H|$; Where 3408 cm-1 match to center hydroxyl-stretching band [12].

2. Materials and Methods

2.1 Materials:

Was used kraft lignin from LignoBoost process, without previous purification, from Fibria. Infrared spectra for kraft were determined using the IR/UATR - Perkin Elmer 20 PG.

2.2 Methods:

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy was used for the characterization of the kraft lignin used in this work, and the second derivative from FTIR is useful to determined different types noncovalent interactions. The noncovalent interactions explain the differences in thermal and mechanical properties in biopolymers [9, 13, 12]. Infrared spectra of lignoBoost kraft were determined using the IR/UATR - 120N, scans 20 in room temperature, measurements were recorded on a Perkin Elmer 20 PG.

3. Results and Discussion

Based in kraft lignin FT-IR spectra, lignin showed typical signals. Lignin samples presented a broad band attributed to OH stretching (ν ~ 3412-3460cm-1), and peaks corresponding to C-H stretching of methyl and methylene group (ν ~ 2842-3000 cm-1) and methyl group of methoxyl (ν ~ 2689-2880 cm-1), see Figure 1. The most characteristic vibrations of lignin correspond to those of aromatic rings at approximately 1602 cm-1, 1515 cm-1 and 1424 cm-1 [9].

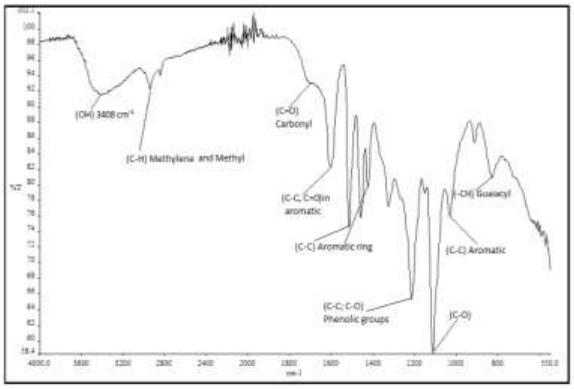


Figure 1: FTIR/UATR-120 N, spectra of the kraft lignin.

Hydrogen bonding, noncovalent interactions, plays an important role in thermal and mechanical properties of biopolymers as technical lignins. Complex hydrogen-bonding system present in hardwood lignin exhibit strong interactions that reduce the thermal molecular motion could be used to explain the behavior in glass transitions temperatures [11]. Analysis by FTIR in hardwood lignin revealed

differences inter hydrogen bond formation. Aliphatic hydroxyl groups form stronger hydrogen bonds than phenolic hydroxyl groups [11, 12]. According Kubo and Kadla (2005) the hydroxyl groups in alcoholic and phenolic compounds forms several intermolecular and intramolecular hydrogen bonds, and these bands can be better identified by second derivative spectra of the FTIR.

The average strength of the intermolecular interactions could be measured by the wave number shift ($\Delta\nu_{O-H}$) between the free hydroxyl-stretching vibration and that of hydrogen-bonded species, related to the center of the hydroxyl band. The wave number shift ($\Delta\nu_{O-H}$) could be calculated by Equation (1) for kraft [12]:

$$\Delta\nu_{O-H} = |3408 - \nu_{O-H}| \quad (1)$$

Where showed in Table 2.

Obtained from the second derivative curve are listed in Table 2 the wave number shift between the free hydroxyl-stretching vibration and hydrogen-bonded species was possible confirm behaviors the intermolecular and intramolecular interactions. So, more energy is necessary to break down the hydrogen bonds inter sugarcane groups and it is showed with a higher stability.

Table 2: Bands positions and wavenumber shift (ΔνO-H) for the lignin bands obtained from the second derivative of the FTIR spectra.

Band position (cm^{-1}) kraft	$\Delta\nu_{O-H}$ kraft
3650	242
3600	192
3560	152
3525	117
3475	67

The $\Delta\nu_{O-H}$ values obtained from bands assigned to phenol groups, it is possible with relationship linear between the enthalpy of hydrogen bond formation and OH wavenumber shift, can be expressed by Equation (2):

$$-\Delta H \text{ (kcal/mol)} = 0.016\ \Delta\nu_{O-H} + 0.63 \quad (2)$$

The $\Delta\nu_{O-H}$ values obtained from the bands assigned to phenolic groups in lignin at 3560 cm^{-1} and 3550 cm^{-1} were used to determine the enthalpy of hydrogen bonded. The hydrogen bond distances (R) for two bands described before are obtained according Equation (3), proposed by Pimentel and Sederholm [12]:

$$R = 2.84 - [(\Delta\nu_{O-H})/4430] \quad (3)$$

The enthalpy of hydrogen bond formation between phenolic groups in kraft lignin, showed in Table 3. The distances of hydrogen bond in sugarcane are lower than kraft lignin, so, the donor and acceptor atoms in the **O-H•••O** hydrogen bond in sugarcane are nearer than in kraft. Therefore, interactions between both atoms are more intense in sugarcane which results in stronger intermolecular interactions, highest wavenumber shift and enthalpy -OH, can resulting in important aspect of thermal stability to sugarcane [11, 12]. In Table 3 are presented the results obtained for ΔH and R.

Table 3: Enthalpy-OH wavenumber shift and hydrogen bond distances values for the kraft lignoBoost studied.

Lignin samples	-ΔH (kcal/mol)		R (Å)	
	3560 cm^{-1}	3550 cm^{-1}	3560 cm^{-1}	3550 cm^{-1}
kraft	3.062	2.902	2.805688	2.807945

4. Conclusion

FTIR-UATR was used for being suitable to run powder lignin. The results are suitable to analyses in OH region, and provide information about strong interactions intramolecular and intermolecular. This behavior corroborates to study of thermal stability through calculus of ΔH and R (Å). The ΔH calculus results in strength necessary to

broken the interaction inter species, and R (Å) results in hydrogen bond distances. How bigger these values higher are strong interactions that reduce the thermal molecular motion could be used to explain the behavior during temperatures applied.

Acknowledgment
Agradeco a Deus por me dar coragem, ao meu orientador por todo apoio, paciencia, amizade e por puxar a minha orelha na hora certa. Por fim ao meu marido por todo amor, pela imensa paciencia e apoio financeiro.

REFERENCES:

[1] Kubo, S.; Kadla, J. F.; Lignin-based carbon fibers: effect of synthetic polymer blending on fiber properties. **Journal of Polymers and Environment,** Vol. 13, No.2, April 2005. DOI: 10.1007/s10924-005-2941-0

[2] Kubo, S.; Kadla, J. F.; Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relashionship between thermal properties, chemical structure, and blend behavior. **Macromolecules**, 2004, Vol. 37, No. 18, 6904-6911. DOI: 10.1021/ma0490552.

[3] Kadla, J. F.; Kubo, S.; Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymers blends. **Composites: Part A** 35 (2004) 395-400.

[4] Nunes, K.S.D.; Pardini, L.C.; Alves, N. P. "Pan/lignin copolymer by extrusion process". **2nd Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM2**, september 15-18, 2014.

[5] Braun, J.L., Holtman, K.M.; Kadla, J.F.; Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. **Carbon**. 43 (2005) 385-394.

[6] Zabaleta, A. N.; Lignin extraction, purification and depolymerization study. Thesis PhD Escuela Politécnica de San Sebastian Donostiako Eskola Politeknikoa; 2012.

[7] http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf.

[8] Magaton,A.S.; Oliveira, R.; Lopes, O. R.; Milagres F. R.; Piló-Veloso, D.; Colodette, J. L.; Composição Química da Madeira de Espécies de Eucalipto; Sociedade Brasileira de Química (SBQ) ;29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

[9] Cateto, C.A.B.; "Lignin-based polyurethanes: Characterisation, synthesis and applications", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), to obtain degree of Doctor in Biological and Chemical Engineering. December 2008.

[10] Kubo, S.; Kadla, J. F.; The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. **Biomacromolecules**, 2003, 4, 561-567. DOI: 10.102/bm025727p.

[11] Kubo, S.; Kadla, J. F.; Hydrogen bonding in lignin: a fourier transform infrared model compound study. Biomacromolecules, (2005) 6, 2815 - 2821.

[12] Poletto, M.; Zattera, A. J.; "Materials Produced from Plant Biomass. Part III: Degradation Kinetics and Hydrogen Bonding in Lignin". Materials Research, (2013) 16(5): 070. DOI: 10.1590/S1516-14392013005000112.

[13] Ramasubramanian, Gauri. "Influence of Lignin modification on PAN-lignin copolymers as potential carbon fiber precursors". (2013) Graduate Theses and Dissetation. Paper 13438. <http://lib.dr.iastate.edu/etd>

COMPÓSITOS CX/TiO_2

A. R. Mesquita[1,2]*; H. F. Gorgulho[1]; P. B. Martelli[1]; C. A. Furtado[3]
[1] *UFSJ;* [2] *IF Sudeste MG – Barbacena;* [3] *CDTN*
* *adalgisa.mesquita@ifsudestemg.edu.br*

Resumo

Os xerogéis de carbono (CXs) são materiais de estrutura tridimensional formada por esferas nanométricas e poros interligadas. Os CXs podem ter suas propriedades superficiais adaptadas às exigências catalíticas sendo, portanto, utilizados como suporte catalítico. O dióxido de titânio (TiO_2) é considerado um dos melhores fotocatalisadores. Neste trabalho, compósitos CX/TiO_2 foram sintetizados em etapa única, polimerização/condensação sol-gel resorcinol formaldeído, com nanopartículas de TiO_2 ou Ti(IV), seguido de secagem e tratamento térmico. Os compósitos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Os resultados mostraram homogeneidade na distribuição do TiO_2 em CX e as fases anatase e rutilo do TiO_2. A eficiência fotocatalítica dos compósitos foi investigada para degradação de azul de metileno (AM). A cinética de degradação ajustou-se ao modelo de pseudo primeira ordem. Observou-se um efeito sinérgico com um aumento da atividade fotocatalítica nos compósitos de CX/TiO_2, em relação ao TiO_2.

Palavras-chave: Xerogel de carbono, Fotocatálise, Dióxido de titânio

Carbon xerogels (CXs) are materials of three-dimensional structure formed by nanospheres and interconnected pores. The CXs can have their surface properties adapted to the catalytic requirements and are therefore used as catalytic support. Titanium dioxide (TiO2) is considered one of the best photocatalysts. In this work, CX / TiO2 composites were synthesized in a single step, resorcinol formaldehyde sol-gel polymerization / condensation, with TiO2 or Ti (IV) nanoparticles, followed by drying and heat treatment. The composites were characterized by thermogravimetric (TG) analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The results showed homogeneity in the distribution of TiO2 in CX and the anatase and rutile phases of TiO2. The photocatalytic efficiency of the composites was investigated for degradation of methylene blue (AM). The kinetics of degradation adjusted to the pseudo first order model. A synergistic effect was observed with an increase of the photocatalytic activity in the CX / TiO2 composites in relation to TiO2.

Keywords: Carbon Xerogel, Photocatalysis, Titanium Dioxide

1. Introdução

A fotocatálise heterogênea com óxido de titânio (TiO_2) é um dos processos oxidativos avançados mais popular[1]. Atualmente o TiO_2 é considerado um dos melhores fotocatalisadores, pois apresenta grande atividade fotocatalítica, alta estabilidade, baixa toxidade, baixo custo e alto poder oxidante[1-4]. No entanto, o TiO_2 apresenta desvantagens como possibilidade de aglomeração de pós, alto valor da *band-gap* (Eg), alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna[1-5]. Com o objetivo de suprimir as desvantagens vários estudos utilizaram dopagem com metais ou ametais, modificação de superfície, etc.[1-8].

Materiais carbonáceos foram utilizados para promover a melhoria da atividade do TiO_2 em diversas aplicações catalíticas[1,6-9]. São inertes, hidrofóbicos, estáveis em meio ácido ou básico, de fácil recuperação e baixo custo[9]. Carbono xerogéis (CXs) são materiais mesoporosos com grande aplicabilidade como suporte de metais para catálise[9-14]. Sua preparação consiste na policondensação de benzenos hidroxilados (fenol, resorcinol, etc.) com aldeído (formaldeído e furfural). Quando o solvente é removido da suspensão coloidal obtém-se o xerogel, que após pirólise gera o carbono xerogel (CX)[15-16]. Os CXs, apresentam pureza e homogeneidade, podem ter sua morfologia porosidade e

superfície química controladas em escala nanométrica[9].

Neste trabalho foi explorada a dopagem na etapa inicial do processo de formação do gel de carbono para obtenção de compósitos de CX-TiO_2 para aplicação em fotocatálise.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados: resorcinol (R), 99%, Sigma Aldrich; formaldeído (F), 37%, Merck; carbonato de sódio (C), 99,5 %, Merck; dióxido de titânio, 21 nm, ®P25, 99,5 %, Sigma Aldrich; hexafluorotitanato de potássio (Ti), 98,01 %, Sigma Aldrich; azul de metileno (AM), Casa da Química.

2.2. Metodologia

A síntese dos compósitos se deu por polimerização sol-gel de resorcinol e formaldeído, com simultânea adição de nanopartículas de TiO_2 ou Ti, seguido de secagem (100 °C) e tratamento térmico (600 °C)[9,15-16]. O material foi triturado e peneirado (< 200 mesh). A introdução de titânio ocorreu por duas rotas: 1 - adição do sal K_2TiF_6 (Ti); e 2 - adição direta de TiO_2 (TiO_2). A razão molar titânio/carbono total (n_{Ti}/n_{CT}) é fornecida na Tabela 1.

Os compósitos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

A fotocatálise do azul de metileno foi realizada com 50 mL de solução 10 ppm de AM, 10 mg do compósito e duas lâmpadas ultravioleta como fonte de luz para a radiação (15 W). Nos 30 minutos iniciais se deixou no escuro, para equilíbrio de adsorção e, após este período, as lâmpadas foram acesas para a fotocatálise. A degradação do AM foi monitorada a 665 nm em espectrofotômetro UV-Vis (Cary 50 – Varian).

3. Resultados e Discussões

Nos compósitos obtidos confirmou-se a formação de TiO_2 nas formas anatase e rutilo por difração de raio-X (Figura 1)[1,8] mesmo quando o sal de Ti foi utilizado. A fração da fase (FA) anatase foi determinada pela equação de Spurr e Myers[17], de acordo com a intensidade dos picos principais das fases anatase (I_A; $2\Theta = 25,3°$) e rutilo (I_{Ru}; $2\Theta = 27,4°$). Todos os compósitos foram pirolisados à mesma temperatura (600 °C), fato este que explica a semelhança nos valores de FA (Tabela 1), uma vez que a mudança da fase anatase para a rutilo se dá em temperaturas acima de 600 °C.

Tabela 1 – Identificação das amostras preparadas

Compósitos	n_{Ti}/n_{CT}	% TiO_2	FA
CXTi	0,025	29	0,61
CXTiO$_2$-0,25	0,25	64	0,69
CXTiO$_2$-15	15	97	0,65

A porcentagem de TiO_2 (Tabela 1) foi estimada por análise termogravimétrica (Figura 2), observa-se que a utilização do sal produz um compósito com 29 % de TiO_2.

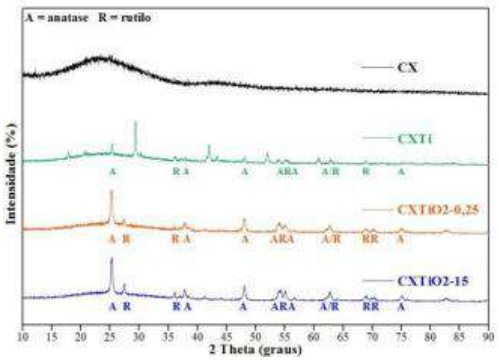


Figura 1 – DRX dos compósitos.

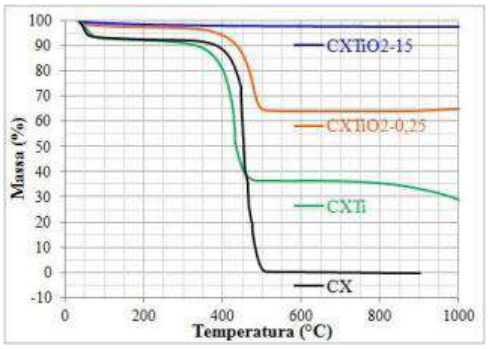


Figura 2 – TG dos compósitos.

Através de espectroscopia Raman a presença de carbono foi confirmada para os compósitos CXTi e $CXTiO_2$-0,25. O espectro é mostrado na Figura 3, onde se pode identificar as bandas em 1602 e 1340 cm^{-1}, denominadas "banda G e D", respectivamente[18-19]. Os compósitos apresentaram os picos característicos do TiO_2 anatase a 144, 197, 399, 515 e 639 cm^{-1}[20], correspondentes às simetrias E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} + B_{1g}, e E_g. No entanto, para a amostra $CXTiO_2$-0,25 somente o pico a 144 cm^{-1} está claramente definido.

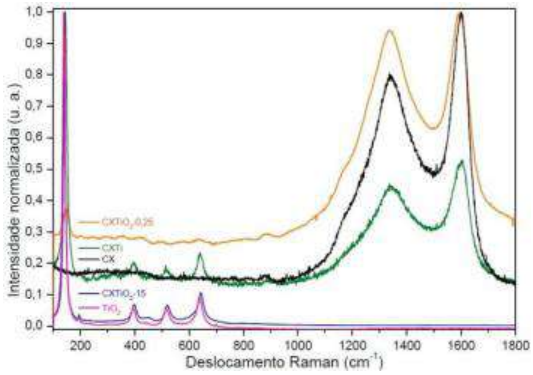


Figura 3 – Espectro Raman dos compósitos.

A morfologia dos compósitos, Figura 4, indica a presença de nódulos esféricos arranjados em uma estrutura tridimensional. Esse aspecto característico dos CXs é verificado nas imagens das amostras $CXTiO_2$-0,25 e $CXTiO_2$-15. A presença dos elementos titânio (Ti), oxigênio (O) e carbono (C) foi detectada por EDS para todas as amostras (Figura 4), para a amostra CXTi verificou-se também a presença dos elementos potássio (K) e flúor (F), provenientes do sal usado na síntese.

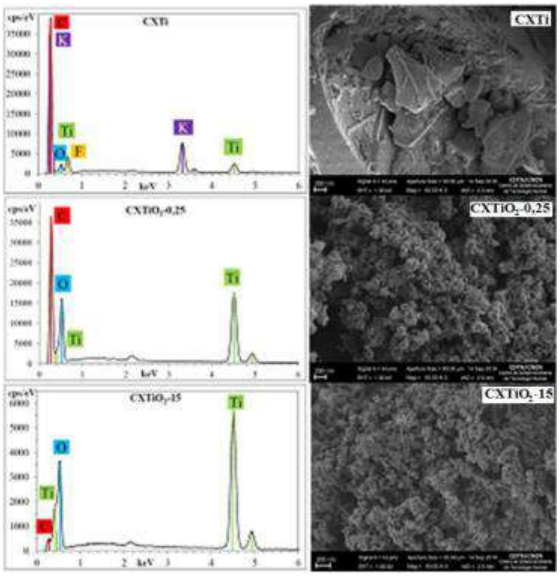


Figura 4 – Gráficos EDS e imagens MEV.

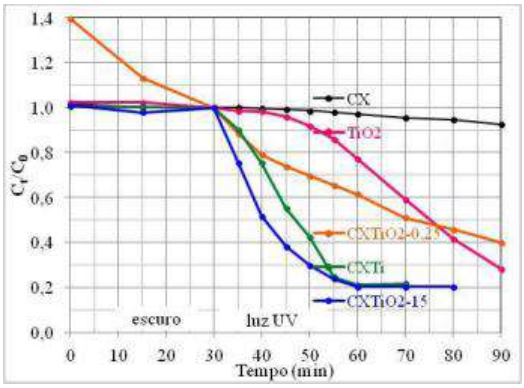


Figura 5 – Degradação do AM.

A atividade fotocatalítica dos compósitos foi avaliada para a descoloração do azul de metileno (AM). Nos primeiros 30 minutos, o compósito fica em contato com a solução de AM no escuro e, portanto, a degradação fotocatalítica não ocorre. Após esse período a luz é acesa e a fotodegradação é iniciada, na Figura 6 é mostrado o valor da razão das concentrações no tempo zero e em diferentes momentos do processo de degradação. No caso da amostra $CXTiO_2$-0,25, mesmo no escuro a concentração de AM decresce indicando que ocorre adsorção do corante pelo compósito. Entretanto a concentração continua a diminuir após exposição à luz, indicando que também pode ocorrer fotocatálise após o período de 30 minutos preliminares. Para

as amostras CXTi e $CXTiO_2$-15 não ocorreu adsorção significativa do corante pelos catalisadores durante os 30 minutos iniciais, após exposição à luz UV observa-se a diminuição progressiva da concentração do corante. Com base na inclinação da curva a ordem crescente da eficiência para a fotodegradação é $CXTiO_2$-0,25 < TiO_2 < CXTi < $CXTiO_2$-15.

4. Conclusões

A metodologia utilizada mostrou-se eficaz para síntese dos compósitos de TiO_2 com predominância da fase anatase e homogeneidade na distribuição do TiO_2. A morfologia observada por MEV é condizente tanto com as esferas características dos CXs, como com a estrutura cristalina do TiO_2. Os compósitos CXTi e $CXTiO_2$-15 apresentaram maior atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IF Sudeste MG, UFSJ, CDTN/UFMG, CNPq e FAPEMIG.

Referências

[1] CONG, Y. et al. Anchoring a uniform TiO_2 layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 400–407, 2013.

[2] ABDELAAL, M. Y.; MOHAMED, R. M. Novel Pd/TiO_2 nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 576, p. 201–207, 2013.

[3] XIA, X. H. et al. Synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 nanostructures. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p 2187-2195, 2008.

[4] ZHANG, J. et al. Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO_2 photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 358–364, 2015.

[5] SEFTEL, E. M et al. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO2@LDH clay nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 252, p. 120–127, 2015.

[6] MATOS, J.; HOFMAN, M., PIETRZAK, ROBERT. Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO_2 and N-containing carbons. **Carbon**, v. 54, p. 460–471, 2013.

[7] WANG, W. et al. Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO_2 composite materials for photocatalytic water treatment applications. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 958–967, 2008.

[8] ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; GARCÍA-DÍAZ, E.; SABINAS-HERNÁNDEZ, S. A. Novel preparation of carbon-TiO_2 composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 73– 83, 2013.

[9] MALDONADO-HÓDAR, F. J. Advances in the development of nanostructured catalysts based on carbon gels. **Catalysis Today**, v. 218– 219, p. 43– 50, 2013.

[10] SAMANT, P. V. et al. Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 173-176, 2005.

[11] JOB, N. *et al.*, "Carbon xerogels as catalyst supports: Study of mass transfer", *AIChE Journal*, v. 52, n. 8, p. 2663–2676, 2006.

[12] FIGUEIREDO, J. L. A. et al. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2516-2522, 2006.

[13] JOB, N. *et a*l. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. **Journal of Catalysis**, v. 240, p. 160-171, 2006.

[14] LIU, S. et al. Nitrogen-doped carbon xerogel as high active oxygen reduction catalyst for direct methanol alkaline fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 24, p. 19065-19072, 2012.

[15] PEKALA, R. W. Organic aerogels from de policondensation of resorcinol whit formaldehyde. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 3221-3227, 1989.

[16] CALVO, E. G.; MENÉNDEZ J. Á.; ARENILLAS, A. Designing Nanostructured Carbon Xerogels. In: RAHMAN, M. M. (Ed.) **Nanomaterials**. InTech, 2011.

[17] SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957.

[18] ZICKLER, G. A. *et al.*, "A reconsideration of the relationship between the crystallite size La of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy", *Carbon*, v. 44, p. 3239–3246, 2006.

[19] CHU, P. K., LI, L., "Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films", *Materials Chemistry and Physics*, v. 96, n. 2-3, p. 253–277, Apr. 2006.

[20] – SANSIVIERO M. T. C., FARIA, D. L. A. de "Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO_2", **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 55-59, 2015.

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS C_f/C COM ADIÇÃO DE ZrB_2

R.M. Rocha[1*]; M.A.M. Souza[1]; L.C. Pardini[1]
[1]*Instituto de Aeronáutica e Espaço-IAE*
**rosa.rocha11@gmail.com*

Resumo

Compósitos termoestruturais de matriz de carbono reforçados com fibras de carbono (CRFC) são utilizados em componentes aeroespaciais. Este trabalho tem como objetivo processar e caracterizar compósitos CRFC com a introdução de partículas de ZrB_2, que é um material que se enquadra nas cerâmicas de ultra-alta temperatura. Foram processados 3 compósitos, utilizando resina fenólica novolaca (FN), fibras de carbono (FC) e ZrB_2, nas proporções de 40%FN/60% FC/0%ZrB_2, 40%FN/20%ZrB_2/40%FC e 40%FN/30%ZrB_2/30%FC. Foram empilhadas 12 camadas de tecido de fibra de carbono intercaladas com a mistura da resina fenólica novolaca e o pó de ZrB_2. A cura foi realizada sob pressão e bolsa de vácuo a 180 °C, seguido de tratamento térmico a 1000 °C e a 1800 °C. Os compósitos foram caracterizados em relação as fases cristalinas formadas, massa específica e microestrutura. Os compósitos não apresentaram delaminação após cura e tratamentos térmicos com microestrutura e distribuição de ZrB_2 homogênea. Foi identificada a presença de ZrO_2 após pirólise e ZrC após tratamento térmico a 1800 °C.

Palavras-chave: Compósitos de carbono/carbono, ZrB_2, processamento.

Abstract

Carbon fiber reinforced carbon composites (CFRC) thermo-structural composites are applied as aerospace devices. This work aims to process and characterize CRFC composites modified by ZrB_2 particles. ZrB_2 is a ultra-high temperature ceramic. Three composites were processed using novolac phenolic resin (FN), carbon fibers (FC) and ZrB_2, at the proportions of 40%FN/60%FC/0%ZrB_2, 40%FN/20% ZrB_2/40%FC and 40%FN/30%ZrB_2/ 30%FC. Twelve layers of carbon fiber fabrics were stacked and interleaved with the mixture of resin and ZrB_2 powder. Subsequently, composites cured under pressure in a vacuum bag up to 180 °C, followed by heat treatment at 1000 °C and at 1800 °C. Composites were characterized by density, microstructure and crystalline phases. Delamination was not observed in the composites after cure and thermal treatments. Distribution of ZrB_2 particles in the matrix was homogeneous. ZrO_2 was identified after heat treatment at 1000 °C and ZrC after 1800 °C.

1. Introdução

Dentre os materiais inseridos na classe de compósitos termoestruturais, os compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) constituem uma família de materiais compósitos avançados baseados em fibras precursoras de carbono embebidas em uma matriz de carbono[1]. Compósitos CRFC são considerados ideais para aplicações aeroespaciais em alta temperatura, devido sua elevada condutividade térmica, baixa massa específica, boa resistência ao choque térmico, baixa expansão térmica e boa resistência a ablação[2]. No entanto, a baixa resistência a oxidação desses compósitos, que os faz oxidar a temperaturas acima de 500 °C, restringe uma maior aplicação deste material. Recobrimentos protetores e aditivos dopantes adicionados a matriz tem sido usados nesses materiais como alternativa para melhorar a resistência a oxidação.

Cerâmicas de ultra-alta temperatura são potenciais candidatos para aplicação em ambiente extremo associados a voos hipersônicos e propulsão de foguetes devido ao elevado ponto de fusão[3]. O ZrB_2 se insere nesta classe de materiais e possui ponto de fusão > 3245 °C e relativa baixa massa específica (6,09 g/cm^3), além da formação de óxido refratário (ZrO_2) dando a capacidade de suportar temperaturas na faixa de 1900-2500 °C [4]. Neste trabalho, micro-partículas de ZrB_2 foram adicionadas na matriz do compósito CRFC com a finalidade de melhorar a resistência a oxidação do CRFC.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais para o compósito: fibras de carbono (FC) tipo *plain weave* fornecido pela empresa Hexcel, apresentando uma relação peso/área de fibras de 197 g/m^2 e 3.000 filamentos de fibras de carbono por cabo; resina fenólica (FN) em pó (fenol-formaldeído) tipo novolaca (CR2611-SI group). Como particulado foi utilizado o pó comercial de ZrB_2 grau-B (H.C.Starck-Alemanha) com diâmetro médio de 2,0 µm, área especifica de 1 m^2/g e 0,9 % de oxigênio.

2.2. Metodologia

Foram preparados 3 laminados de fibra de carbono e matriz da mistura de resina fenólica e pó de ZrB_2, conforme concentrações apresentada na Tab. 1.

Tab.1. Concentração em massa (%) dos componentes dos compósitos CRFC modificados com ZrB_2.

Compósito	FC	FN	ZrB_2
C1	60	40	---
C2	40	40	20
C3	30	40	30

Os pós da resina fenólica e do ZrB_2 foram misturados a seco por 15 min em misturador tipo Y. Cada compósito foi montado por empilhamento manual de 12 camadas de tecido de FC (150 x 200 mm) intercalados com o pó da mistura da resina fenólica e ZrB_2. Após a montagem o conjunto foi embalado a vácuo e submetido a pressão uniaxial e aquecimento para cura da resina. A pressão foi aplicada, gradativamente, acompanhando o aquecimento do laminado. A pressão final aplicada foi de 3,5 ton e temperatura final de 180 °C com patamar de 5 min. Os compósitos obtidos foram cortados submetidos a tratamento térmico a 1000 °C e 1800 °C, este último por 30min, ambos em atmosfera de argônio.

Foi realizada análise termogravimétrica na matriz dos compósitos com ZrB_2. Os compósitos foram caracterizados em todos os estágios de processamento quanto a massa especifica aparente, fases cristalinas presentes (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. Resultados e Discussões

Na Fig. 1 são apresentados os gráficos de TGA da matriz FN com partículas de ZrB_2. O perfil de perda de massa é o mesmo para as duas amostras, apesar da amostra com maior concentração de ZrB_2 ser deslocada para temperaturas maiores.

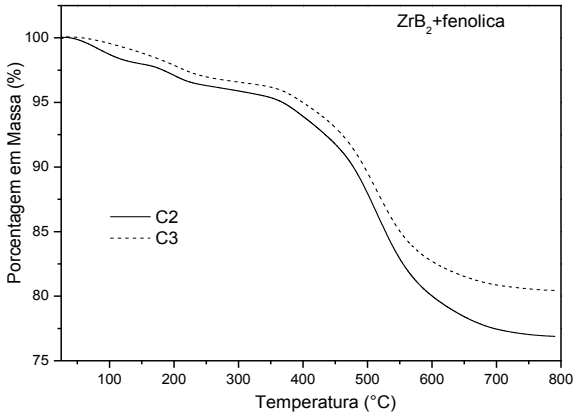


Fig. 1. Análise de TGA da matriz dos compósitos com ZrB_2.

Os compósitos apresentaram-se intactos após tratamento térmico. A Tab.2 apresenta os resultados de massa específica e fração volumétrica dos componentes dos compósitos após tratamento térmico.

Tab.2. Massa específica, perda de massa e fração volumétrica dos compósitos a 1800 °C (*PM-Perda de Massa).

Compósito		*C1*	*C2*	*C3*
Massa específica (g/cm³)		1,23	1,51	1,62
PM*(%)	**1000°C**	16,0	12,7	12,4
	1800 °C	5,2	7,0	7,8
Fração Vol. (%)	**Resina fenólica**	46,1	39,9	36,0
	Fibras de carbono	27,3	32,9	33,8
	ZrB_2	0,0	5,0	7,7
	Porosidade	26,6	22,1	22,5

A massa específica dos compósitos aumentou com a concentração de ZrB_2, devido a maior massa específica do ZrB_2 e pela redução de porosidade. A adição de partículas de ZrB_2 proporcionou uma redução significativa na perda de massa após tratamento térmico a 1000 ^oC. No entanto, após 1800 ^oC a perda de massa foi maior nos compósitos com ZrB_2.

Os compósitos apresentaram uma distribuição homogênea das partículas de ZrB_2 na matriz. A Fig. 2 apresenta micrografias de MEV do compósito C2 em diferentes etapas do processo. As partículas claras correspondem ao ZrB_2 pela observação da imagem por elétrons retroespalhados. Há um aumento de defeitos e porosidade com o aumento do tratamento térmico no compósito.

Na Fig. 3 são apresentados os difratogramas dos compósitos com ZrB_2, mostrando as fases cristalinas presentes em cada tratamento térmico. Na temperatura de 1000 °C foram identificadas as fases cristalinas de ZrB_2 e ZrO_2 (Fig.1a). Esta ultima apresenta picos de pequena intensidade.

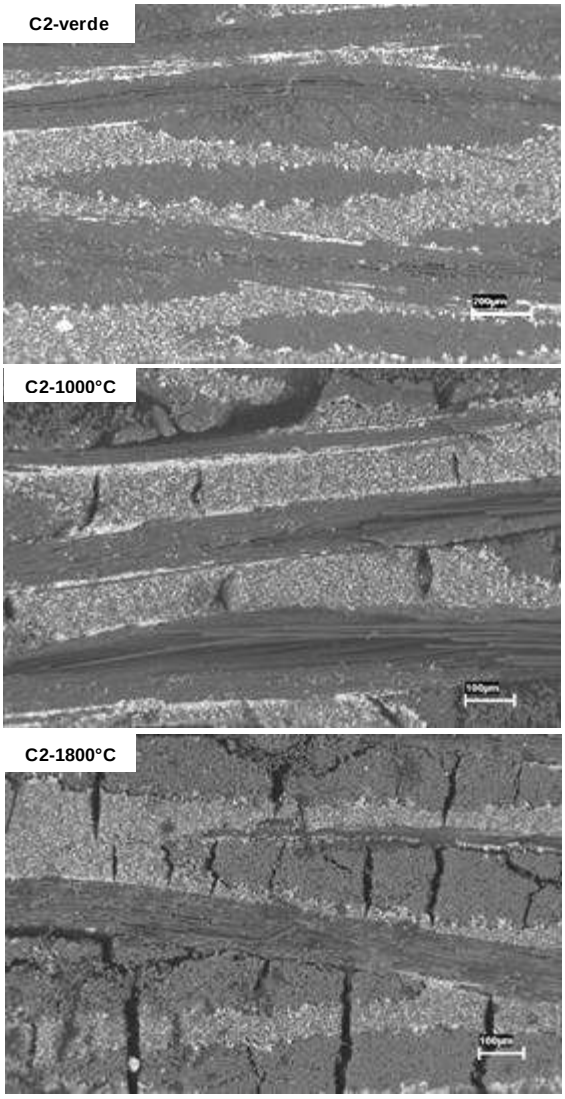


Fig.2. Micrografias de MEV.

Apesar do tratamento térmico ter sido realizada em atmosfera inerte, a formação de ZrO_2 se deu pela reação de oxidação do ZrB_2 com os produtos de decomposição da resina fenólica.

A redução da perda de massa destes compósitos pode estar relacionada ao ganho de massa da oxidação do ZrB_2. Após 1800 ^oC, além do ZrB_2, foram idenficados o ZrC e carbono (Fig. 3b). Como não foram observados picos do ZrO_2, podemos afirmar que após 1800 ^oC esta fase deu origem ao ZrC pela reação com o carbono da matriz, de acordo com a reação 1:

$$ZrO_2 + C \rightarrow ZrC + O_2 \qquad (1)$$

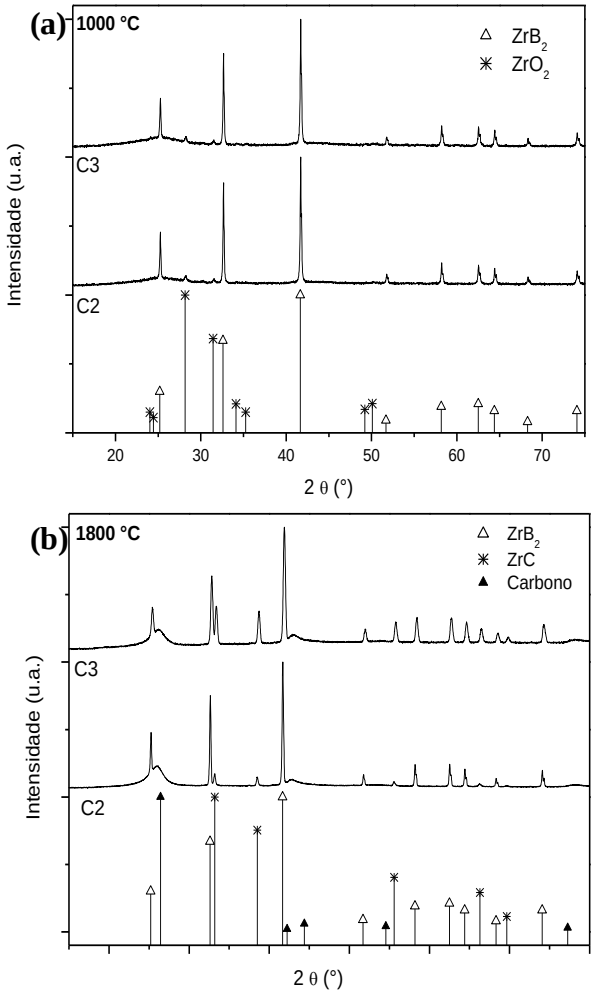


Fig.3. DRX dos compósitos C2 e C3: (a) 1000 °C; (b) 1800 °C.

Esta reação pode explicar a maior perda de massa dos compósitos com ZrB_2 após o tratamento a 1800 °C. Tanto o ZrO_2 formado na etapa de carbonização quanto o ZrC após 1800 ^oC, são fases refratárias de alto ponto de fusão e não afetariam na capacidade do ZrB_2 de aumentar a resistência a oxidação do compósito CRFC.

4. Conclusões

O processamento de compósitos CRFC com a introdução de micro-partículas de ZrB_2 e resina fenólica em pó se mostrou viável, resultando em compósitos homogêneos sem delaminação após as etapas de cura e tratamentos térmicos a 1000 e 1800 °C. Os compósitos com ZrB_2 apresentaram porosidade final em torno de 22 %/volume. Foram identificados pequenos picos de ZrO_2 nos compósitos após tratamento térmico a 1000 ^oC, proveniente da reação do ZrB_2 com os produtos da pirólise da resina fenólica. Após tratamento térmico a 1800 ^oC o ZrO_2 formado deu origem ao fase ZrC pela reação com o carbono. Os estudos com estes compósitos terão continuidade com a caracterização dos compósitos quanto a resistência a oxidação e propriedades mecânicas.

Agradecimentos

CNPq processo 402171/2013-6.

Referências

[1] PARDINI, L.C.; GONÇALVES, A.. Processamento de Compósitos Termoestruturais de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono. **J Aerosp Technol Maneg**, v.1, n.1,p. 231-241, 2009.

[2] FITZER, E. The future of carbon–carbon composites. **Carbon**, v.25, n.2, p.163-190, 1987.

[3] FAHRENHOLTZ, W. G; HILMAS, G. E.. Ultra-high temperature ceramics: Material for extreme environments. **Scripta Mat**, v.129, p. 94-99, 2017.

[4] SONBER, J. K.; SURI, A. K.. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review. **Adv Appl Ceram.**, v. 110, n.6, p.321-334, 2011.

BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE RÁPIDA COMO PRECURSOR DE FIBRA DE CARBONO

G.Capobianco[1]*;C.C.P.Vélez[2], S.A.Pianaro[3]; W. L. E. Magalhães[4]
[1] *Uniguaçu/Inctmn;*[2]*Ufpr;*[3]*Uepg/Inctmn;* [4]*Embrapa Florestas*
**gcapgi@yahoo.com.br*

Resumo

O bio-óleo da pirólise rápida foi utilizado como precursor para fibra de carbono. A polimerização do bio-óleo foi conduzida por meio de tratamento térmico para remoção de compostos voláteis. O piche resultante foi submetido a fiação em uma fieira monofilamento. A temperatura do ponto de amolecimento foi o parâmetro para determinar a temperatura ideal para fiação. Aditivos como lignina kraft e álcool furfurílico conferiam ao bio-óleo melhor fiabilidade, enquanto que o bio-óleo sem aditivos não apresentou formação uniforme de fios. Os fios foram submetidos a tratamento de estabilização oxidativa para evitar sua fusão durante a carbonização. As amostras apresentaram um incremento do teor de oxigênio após estabilização e alcançaram 90 % de carbono após submetidos a 1000 °C.

Palavras-chave: Bio-óleo, fibra de carbono, tratamento térmico, lignina kraft, álcool furfurílico.

Abstract

The rapid pyrolysis bio-oil was used as a precursor for carbon fiber. The polymerization of the bio-oil was conducted by thermal treatment to remove volatile compounds. The resulting tar was subjected to spinning on a monofilament spinneret. The temperature of the softening point was the parameter to determine the ideal temperature for spinning. Additives such as kraft lignin and furfuryl alcohol gave the bio-oil better reliability, while the bio-oil without additives did not show uniform yarn formation. The wires were subjected to oxidative stabilization treatment to avoid their melting during carbonization. The samples showed an increase of the oxygen content after stabilization and reached 90% of carbon after being submitted to 1000 ° C

Keywords: Bio-oil, carbon fiber, heat treatment, kraft lignin, furfuryl alcohol.

1. Introdução

O objetivo principal da técnica de pirólise rápida é condensar uma biomassa qualquer em um produto líquido, por meio da sua pirólise a temperaturas em torno de 500 ^{o}C e curto tempo de residência (~segundos) dos vapores[1]. Trabalhos com fibra de carbono a partir de lignina kraft, Alcell, pirolítica, e alcatrão de eucalipto se mostraram viáveis pelo baixo custo e elevado teor de carbono[2]–[4]. Neste trabalho, resíduos da madeira de eucalipto rejeitados no processo de produção de papel e celulose foram submetidos a pirólise rápida e resultaram na produção de bio-óleo, gases incondensáveis e finos de carvão. O bio-óleo foi utilizado como precursor para a produção de fibra de carbono.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O bio-óleo foi obtido por meio de uma planta-piloto de pirólise rápida (Bioware). O reator de operação é do tipo leito fluidizado e a temperatura foi 550 °C, com tempo de residência dos vapores de 5 seg. A biomassa submetida ao processo foram finos da madeira de eucalipto rejeitados durante o seu cavaqueamento.

A lignina kraft foi fornecida pela Suzano Papel e Celulose (São Paulo) e, álcool furfurílico (98 %) foi obtido à Sigma Aldrich.

2.2. Metodologia

A etapa de polimerização foi conduzida dentro de um reator aquecido por manta térmica a uma temperatura de até 200°C e tempo de 2 horas para o bio-óleo aditivado com lignina kraft e álcool furfurílico na proporção de 10 % em peso. Para o bio-óleo sem aditivos o tratamento foi conduzido por um tempo de 3 e 6 horas. Após a polimerização, foi conduzida análise do ponto de amolecimento pelo método "anel e bola" conforme norma ABNT-NBR 6560. A fiação do piche foi conduzida em seguida por meio de um reator com um furo de 0,45mm conectado a uma bobina girando entre 200 rpm a 900 rpm, como mostrado na Fig. 1.

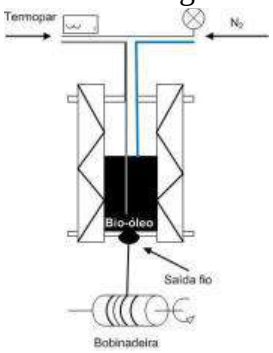


Fig. 1. Esquema da fieira monofilamento.

Os fios foram submetidos a estabilização térmica a uma taxa de aquecimento a 0,1 °C/min até 270 °C e mantidos nesta temperatura por 2 horas. A carbonização foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio nas temperaturas de 750 °C e 1000 °C.

A análise elementar foi realizada no equipamento modelo Vario Macro Cube. O teor de cinzas seguiu a norma ASTM D482-13.

3. Resultados e Discussões

O bio-óleo resultante da pirólise rápida é um líquido viscoso e de cor marrom escura. O conteúdo de oxigênio relativamente elevado (39 %) comprova que o bio-óleo consiste de uma mistura complexa de variados compostos oxigenados, e isto influencia na produção de fibra de carbono. O conteúdo de carbono (54 %) é favorável para matéria-prima de fibra de carbono. O conteúdo de cinzas (1,27 %), relativamente elevado, é resultado do processo ineficiente da separação entre leito de areia, o carvão e os gases condensáveis durante a pirólise rápida.

O objetivo da polimerização é aumentar o conteúdo de carbono por meio de tratamento térmico do bio-óleo. Nas primeiras horas do tratamento térmico ocorre liberação de compostos mais leves presentes no bio-óleo. Em seguida, ocorre aumento da viscosidade pelo incremento no ponto de amolecimento. O bio-óleo deve apresentar característica termoplástica para o processo posterior de fiação. O tratamento de 6 horas apresentou ponto de amolecimento de 124 °C (Tab. 1). Mas, uma temperatura maior de ponto de amolecimento torna difícil a fiação do piche de bio-óleo. A adição de aditivos durante a polimerização do bio-óleo abaixou o ponto de amolecimento, mas permitiu uma fiação uniforme do piche.

Tab. 1. Ponto de amolecimento das amostras tratadas a 200 °C.

Amostras	Tempo de tratamento (horas)	Ponto de amolecimento (°C)
BO	6	124
BO	3	99
BO-LG	2	87
BO-AF	2	63

*BO: bio-óleo sem aditivos; BO-LG: bio-óleo aditivado com lignina kraft e BO-AF: álcool furfurílico.

A temperatura de fiação foi entre 45 °C a 50 °C maior que o ponto de amolecimento. A pressão ideal de nitrogênio para extrusão dos fios foi 2 bar. Pois uma pressão inferior não foi suficiente para expelir o piche, e com uma

pressão maior, os fios não enrolam na bobina. A velocidade do enrolamento influenciou parcialmente no diâmetro dos fios. Para o bio-óleo aditivado com álcool furfurílico, uma velocidade maior no enrolamento produziu fibras com diâmetros menores. No entanto, esse comportamento não foi observado para as fibras aditivadas com lignina kraft. Os fios foram submetidos ao processo de estabilização oxidativa, com a finalidade de evitar a fusão das fibras durante a carbonização. Como o diâmetro das fibras fiadas foi bastante superior ao diâmetro de uma fibra de carbono comum, as reações de oxidação durante a estabilização não se completaram de forma satisfatória (Fig.2).

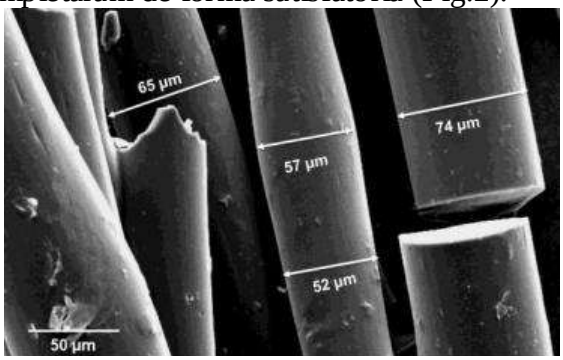


Fig. 2. Microscopia eletrônica de varredura de fibras estabilizadas.

Mesmo assim, foi possível obter fibras infusíveis e que mantiveram sua forma durante a carbonização. No entanto, foi observada uma perda de peso durante a estabilização, que foi atribuído a evaporação de compostos voláteis e degradação de cadeias laterais presentes na estrutura química do bio-óleo. Testes preliminares foram conduzidos afim de explorar o tempo de residência e a temperatura na carbonização. Foi observado que a temperatura é um fator mais significativo que o tempo de residência das fibras na carbonização pois, maior a temperatura, maior a perda de peso. As fibras aditivadas com lignina kraft e álcool furfurílico apresentaram resultados de rendimento significativos. A lignina kraft apresenta em sua estrutura química unidades fenil propano e radicais oxigenados ligados a estas unidades. Durante a carbonização em altas temperaturas, ocorre maior liberação de gases como CO e CO_2, e por isso o rendimento é menor. O álcool furfurílico possui uma estrutura química mais simples, basicamente composto de carbono e heteroátomos de oxigênio e mais um radical hidroximetil. Desse modo, na carbonização os rendimentos são um pouco mais elevados, pois não ocorre a saída de gases do mesmo modo como as fibras aditivadas com lignina kraft.

A análise elementar das amostras mostrou o comportamento do incremento de oxigênio após a etapa da estabilização oxidativa, como também o incremento de carbono na carbonização como mostrado na Tab. 2.

Tab. 2. Análise elementar das amostras após tratamentos térmicos.

Tratamento térmico	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Polimerização 200°C / 2 horas				
BO-AF	70,1	6,3	23,2	0,2
BO-LG	70,8	6,1	22,6	0,2
Estabilização 270°C / 2 horas				
BO-AF	69,0	4,8	25,7	0,2
BO-LG	67,9	4,6	26,9	0,2
Carbonização 1000°C				
BO-AF	82,2	0,2	16,1	1,1
BO-LG	90,4	1,3	1,2	1,1

* BO-LG: bio-óleo aditivado com lignina kraft e BO-AF: álcool furfurílico.

Como pode ser observado, houve um incremento no conteúdo de oxigênio durante a estabilização e consequentemente uma diminuição relativa no conteúdo de carbono, que comprova a perda de massa durante o processo. Na carbonização houve um incremento

significativo no conteúdo relativo de carbono. Se observa que o conteúdo de carbono é maior nas fibras aditivadas com lignina kraft. Durante a carbonização ocorre aromatização das unidades fenil propano e por isso o conteúdo de carbono aumenta. Já o contéudo de carbono das fibras aditivadas com álcool furfurílico foi relativamente menor, pois a presença do heteroátomo de oxigênio na estrutura do álcool furfurílico impede a reestruturação em cadeias aromáticas.

4. Conclusões

O bio-óleo pode ser um precursor viável para produção de fibras de carbono. Foi observado que tratamentos térmicos aumentaram o conteúdo de carbono no bio-óleo, mas para melhorar a fiabilidade foi necessária a adição de aditivos. Foi alcançado um conteúdo de 90 % de carbono na carbonização para as fibras aditivadas com lignina kraft, enquanto que as fibras aditivadas com álcool furfurílico incrementaram o carbono a 82 %.

Agradecimentos

CAPES/MEC-PNPD nº 02549/09-3
CNPq processo 406897/2013-1, Uepg, Ufpr, Embrapa Floresta, Uniguaçú.

Referências

[1] BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. Org. Geochem., vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, 1999.

[2] PRAUCHNER, M.J.; PASA, V. M. D.; OTANI, S; OTANI, C. Biopitch-based general purpose carbon fibers: Processing and properties.Carbon N.Y., vol. 43, no. 3, pp. 591–597, 2005.

[3] MAINKA, H. et al. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. J. Mater. Res. Technol, vol. 4, no. 3, pp. 283–296, 2015.

[4] QIN, W.; KADLA, J.F.Carbon Fibers on Pyrolytic Lignin. J. Applied Polym. Scien., vol. 126, E203-E212, 2012.

[5] ABNT, NBR. 6560 Materiais betuminosos-Determinação do ponto de amolecimento-Método do anel e bola. Associação Brasileira de Normas Técnicas. São Paulo, 2005.

[6] ASTM D482-13, Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

PYROLYTIC CARBON AEROGELS BASED ON BACTERIAL CELLULOSE AND SILK FIBROIN FOR APPLICATIONS IN SUPERCAPACITORS.

Otavio H. C. Clemente[1]*; Édison Pecoraro[1], Sidney. J. L. Ribeiro[1].
[1] *Unesp – Institute of Chemistry, Araraquara, Brazil*
**otavio_acandido@hotmail.com*

Abstract

The breakthrough in the development of new electronic technologies, have significantly increased the demand for new forms of high-power energy storage [1]. Supercapacitors are promising devices for these purposes, because they have great capacity of storage electrical loads due to high intrinsic capacitance. In addition, they are able to release quickly electric current and present reduced size. Carbon structures are excellent materials to compose plate's capacitors, due to its large surface area, high electric conductivity and low cost [1]. In this work, we propose the development of carbon structures with different morphologies from bacterial cellulose (BC) and composite bacterial cellulose/silk fibroin. Their respective aerogels obtained by pyrolysis of BC/BCF lead to strong and flexible structure with potential applications in supercapacitors. The obtained carbon electrodes display good specific gravimetric capacitance of 180 $F.g^{-1}$ in 6M KOH electrolyte.

Key words: Carbon aerogel, Supercapacitors, Bacterial Cellulose, Silk Fibroin.

1. Introduction

1.1. Supercapacitors

Supercapacitors are electrochemical energy storage devices, which are fundamentally important in the development of new technologies. These devices stand out for their intrinsic parameters, such as: high conductivity, high specific surface area, corrosion resistance, high temperature stability, and adjustable porous structure [2].

Supercapacitors are used for a wide variety of applications, such as: providing fast power to electric vehicles, increasing the life of their propellant batteries, devices for circuit and electrical distribution improvement, acting as an additional secondary source, preventing peaks and sudden drops in voltage, and primary sources of energy in mobile devices, such as cell phones and tablets [3].

1.2. BC Supercapacitors

Bacterial cellulose is a potential precursor to carbon electrodes due to its 3D nanostructure of interconnected nanofibers of high porosity, leading to carbon materials of low electrical resistivity and high stability at loading and unloading cycles. For this purpose, the BC aerogel must be pyrolyzed at high temperatures in order to generate the respective carbon aerogels (PBC).

PBC keep the nanostructure of its precursor aerogel, reducing the diameter of its nanofibers and increasing the number of pores. These characteristics give PBC a low apparent density of 10 $mg.cm^{-3}$ and a high electrical conductivity of 0.25 $S.cm^{-1}$ [4]. In addition, its hierarchical structure of pores provides good surface area, allowing the rapid diffusion of electrolytes leading to the formation of nanomaterials with potential application to supercapacitors [4].

Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray excitation spectroscopy (XPS) studies of PBC aerogels show that

their nanofibers consist mainly of randomly oriented graphite layers and may contain turbostatic graphite, which can be attributed to defects in their nanofibres [4]. In most cases, nanofibers are very well connected to each other by very strong junctions, this feature may provide a microscopic explanation for the excellent mechanical and conductive properties of PBC [4].

As a way to improve the mechanical and electrical properties of PBC, composites of BC and silk fibroin (BCF) were synthesized. Silk fibroin is composed of structural proteins produced by the *Bombix mori* silkworm. It has great applications in the development of new materials because it has high structural strength and is easily aggregated with other materials [5]. The hardness of the silk fiber is greater than the best synthetic material, including Kevlar [5].

In addition to the resistance, fibroin is rich in amino acids, which means high amounts of nitrogen in its structure. Studies show that after the composite aerogels pyrolysis a large amount of nitrogen present in the protein structure of fibroin is maintained in the carbon material generating an excess of electrons on the surface [6]. This leads to the n-type doping of the carbon aerogels allowing the storage of electrical energy by reversible oxidation reactions.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Bacterial Cellulose, Fibroin, BC Aerogels, BCF Aerogels, Carbon Aerogels, Activated Carbon Aerogels.

2.2. Methodology

Supercritical drying of gels was made in fluid CO_2, using an autoclave. The dry process takes 12h, in specifically conditions of pressure and temperature [7].

The Pyrolysis of BC/BCF samples were made in a tubular oven, on supports prepared with graphite sheet, under N_2 atmosphere at a rate of 2 $L.min^{-1}$ and temperature of 900 °C. Pyrolysis of BC and BCF aerogels generated pyrolyzed bacterial cellulose aerogels (PBC/PBCF).

The activation of PBC / PCBF with KOH with the proposal to increase the aerogel surface area began with the grinding of the sample in small particles of 0.6 to 1.0 mm. The crushed material was added to a vessel of alumina, followed by the addition of the activating reagent at the mass ratio of 1: 2 C: KOH [8]. The mixture was kept under stirring for 90 minutes at 60°C [8]. At the end of the stirring, the slurry was brought to an oven at 80°C for 20h. The resulting mixture was charged to the tubular furnace and heated to a final temperature of 900°C at a rate of 5°$C.min^{-1}$, and Nitrogen flux of 2 $L.min^{-1}$ [9].

3. Results and discussions

The PBC aerogels are formed by cylindrical carbon nanofibers, with diameters less than 50nm interconnected in an open 3D structural network (fig.1). Such aerogels have great mechanical resistance to elongation and elasticity. . The study of the specific surface area of the material was made with a BET standard method, and an area of 151 $m^2.g^{-1}$ was obtained.

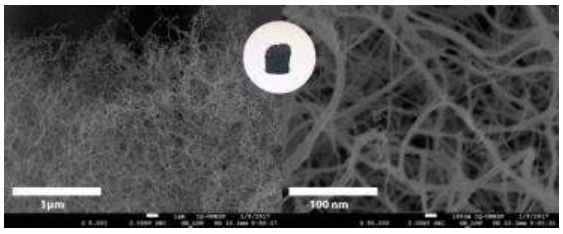


Fig. 1. SEM images of carbon aerogel PBC, scale bar a) 1µm b) 100nm

In the case of the composites it nanofibers are covered by the silk fibroin, forming fibers of greater diameters (fig.2). The density of the PBCF composite is only

slightly higher than that of the PBC, due to the greater amount of carbon remaining after membrane pyrolysis. The obtained results for surface area were 250 $m^2.g^{-1}$ and a total pore volume of 0.37 $cm^3.g^{-1}$.

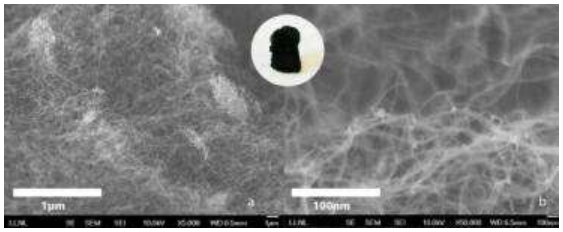


Fig. 2. SEM images of Carbon Aerogel PBCF20, scale bar a) 1µm b) 100nm

Activation is the process used to increase the surface area and porosity of a carbon aerogel, and as already mentioned an electrode material must have a well-developed surface area to achieve a high specific capacitance [10]. The activated carbon aerogels had a decrease in the diameter of carbon nanofibers, maintaining their three-dimensional porous structure without major changes, as can be seen by SEM images (fig.3).

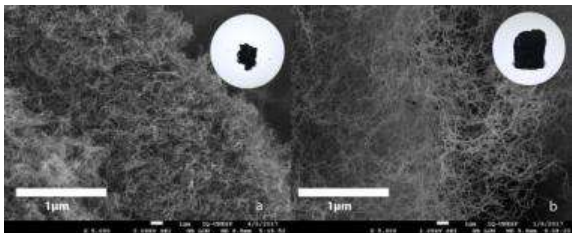


Fig. 3. SEM images of carbon aerogels a) APBCF b) PBC (1µm Scale Bar)

The accumulation of the nanofiibras caused by successive breaks during the activation process can be noticed, resulting in the structure densification. This led to the creation of greater distribution of meso- and micropores in the carbon structure with mean diameter smaller than 10 nm. As a consequence of this structure change an increase was achieved in the capacitance values of the carbon electrode, a result that is consistent with the theoretical observations indicated above. The obtained results for surface area were 368 $m^2.g^{-1}$ and a total pore volume of 0.9 $cm^3.g^{-1}$.

The electrochemical performance of the carbon electrodes based on bacterial cellulose aerogels was measured in a 6M aqueous solution of potassium hydroxide (KOH) using an electrochemical cell with a three electrode configuration, with a potential window of 0 to -1V and a scanning rate 5 to 200 mVs-1. The samples that had higher capacitances were the activated cellulose and fibroin composites (APBCF), followed by the non-activated composites (PBCF) and, finally, pure cellulose aerogel (PCB), how illustrated in the tab.1.

Tab. 1. Values of the gravimetric capacitance of carbon aerogels derived from CB at different potential scanning speeds.

dE/dt ($mV.s^{-1}$)	Capacitance ($F.g^{-1}$)		
	APBCF15	PBCF5	PBC
200	32.6	44.5	6
150	41.3	54.5	8.2
100	57.3	69.8	11.1
50	88.4	94.9	21.0
20	128.9	124.2	49.8
10	156.5	142.6	86.0
5	179.5	158.6	117.5

4. Conclusions

The fibroin coating of the fibers (in the case of the BC) of the carbon aerogels is evident, resulting in enhanced mechanical resistance. Increase in porosity of carbon materials was also observed as a result of the chemical activation.

An evolution in the gravimetric capacitance of carbon aerogels derived from BC was observed. PBC showed the lower performance among the aerogels.

The PBCF composites in different concentrations of fibroin presented an expressive increase of capacitance compared to PBC, but among the composites with different concentrations

added of fibroin an expressive variation was not seen.

The chemical activation of the aerogels APBCF with KOH also generated an increase in the specific capacitance of the aerogels, since the increase of the surface area has a direct influence on the electrochemical properties of the carbon.

In general cellulose materials with the best mechanical and electrochemical behavior were the APBCF composites, and have potential for applications in flexible supercapacitors.

5. Acknowledgment

Authors thanks the brazilian agency Fapesp for the financial support (Processes 2016/07671-6 and 2016/22942-6) .

6. References

[1] Wang X.J., Kong D.B., Wang B., Song Y., Zhi L.J. Activated pyrolysed bacterial cellulose as electrodes for supercapacitors. Sci China Chem, 2016, 59:713–718.

[2] LI, Xin; WEI, Bingqing. Supercapacitors based on nanostructured carbon. Nano Energy, [s.l.], v. 2, n. 2, p.159-173, mar. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008.

[3] HALL, Peter J. et al. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. Energy & Environmental Science, [s.l.], v. 3, n. 9, p.1238-1251, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00004c.

[4] WANG, Bin et al. Pyrolyzed Bacterial Cellulose: A Versatile Support for Lithium Ion Battery Anode Materials. Small, [s.l.], v. 9, n. 14, p.2399-2404, 8 maio 2013. Wiley-Blackwell. http://dx.doi.org/10.1002/smll.201300692.

[5] D.N. Rockwood, R.C. Preda, T. Yücel, X. Wang, M.L. Lovett, D.L. Kaplan, “Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin”, Nat. Protoc. 6, 1612, 2011.

[6] IWAZAKI, Tomoya et al. High oxygen-reduction activity of silk-derived activated carbon. Electrochemistry Communications, [s.l.], v. 11, n. 2, p.376-378, fev. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.045.

[7] LIEBNER, Falk et al. Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO2Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-ightweight Cellulosic Aerogels. Macromolecular Bioscience, [s.l.], v. 10, n. 4, p.349-352, 8 abr. 2010. Wiley-Blackwell. http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200900371.

[8] LOZANO-CASTELLÓ, D. et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. Carbon, [s.l.], v. 45, n. 13, p.2529-2536, nov. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021.

[9] WANG, Xiangjun et al. All-biomaterial supercapacitor derived from bacterial cellulose. Nanoscale, [s.l.], v. 8, n. 17, p.9146-9150, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c6nr01485b.

[10] ZHAI, Yunpu et al. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. Advanced Materials, [s.l.], v. 23, n. 42, p.4828-4850, 26 set. 2011. Wiley-Blackwell. http://dx.doi.org/10.1002/adma.201100984.

COMPORTAMENTO ESPECTROSCÓPICO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOCARBONOS

T.F. Silva[1]*; L.G. Paterno[1], R.L. Quirino[2], M. Davis, S. Moreira[3], G. Telles[3], M.J.A. Sales[1]

[1] *Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília;* [2] *Chemistry Departament, Georgia Southern University;* [3] *Instituto de Física, Universidade Federal do Pará*

**taynarafersil@gmail.com*

Resumo

Pesquisas recentes demonstram o potencial dos nanocarbonos em compósitos com borracha natural (NR). Este trabalho investiga o comportamento espectroscópico de compósitos da NR com óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente). Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do líquido da casca da castanha de caju (CNSL), 1% de dodecilsulfato de sódio (SDS) e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). A homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. Os espectros FT-Raman mostraram a sobreposição dos picos da matriz, CNSL e nanocarbonos. O aumento da concentração dos nanocarbonos na NR produziu espectros FT-Raman semelhantes aos dos reforços, evidenciando seus picos característicos, como a banda G e D em 1590 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}, respectivamente.

Palavras-chave: Borracha natural, Líquido da castanha de caju, Óxido de grafeno, Nanotubos de carbono, Compósitos

Abstract

Recent research demonstrates the potential of nanocarbons in composites with natural rubber (NR). This work investigates the spectroscopic behavior of NR composites with graphene oxide (GO), simple and functionalized carbon nanotubes (CNT and FCNT, respectively). The nanocomposites were prepared from the latex containing 3% of cashew nut shell (CNSL), 1% sodium dodecylsulfate (SDS) and different proportions of nanocarbons (0.1%, 0.5% and 1, 0% m / m). The homogenization was done with mechanical stirrer at 2000 rpm for 20 min, and the blends were poured onto glass plates and placed in the oven at 50 ° C for 24 h. The FT-Raman spectra showed the overlap of matrix peaks, CNSL and nanocarbons. The increase in the concentration of nanocarbons in the NR produced FT-Raman spectra similar to that of the reinforcers, evidencing their characteristic peaks, such as the G and D band at 1590 cm -1 and 1280 cm -1, respectively.

Key words: Natural rubber, Cashew liquid, Graphene oxide, Carbon nanotubes, Composites

1. Introdução

Na literatura, encontram-se suposições de que a formação de uma nova rede estrutural depende das forças de atração entre os agregados do reforço e das interações entre as moléculas do polímero e os agregados do reforço[1]. Dessa forma, o uso de reforços tornou-se uma técnica fundamental, para a melhoria de várias propriedades dos polímeros[1-4].

A borracha natural (NR) da seringueira (*Hevea brasiliensis*) pode ser considerada um dos polímeros biológicos de maior importância. A sua composição é o poli(*cis*-1,4-isopreno), além de grupos monofosfatos e difosfatos ligados a fosfolipídios por ligações hidrogênio e proteínas, em pequena quantidade. Tais substâncias permitem interações entre a NR e reforços polares. Entretanto, devido ao grande caráter apolar da matriz é necessário o uso de um compatibilizante[1,4].

O líquido da casca da castanha de caju (CNSL) é uma fonte natural renovável obtida do cajueiro (*Anarcardium occidentale L.*). Três compostos fenólicos presentes no CNSL: ácido anacárdico, cardanol e o cardol têm cadeias laterais alifáticas com diferentes graus de insaturação, proporcionando um caráter anfifílico, que aumenta a compatibilidade entre a NR e os reforços[2,5].

O uso de nanomateriais, como nanocarbonos, para reforço de elastômeros e polímeros em geral é uma grande promessa, devido às suas excelentes propriedades, por exemplo, elevada área superficial e a anisotropia (relação de aspecto)[3]. Dessa forma, há um interesse significativo em desenvolver técnicas de dispersão eficazes, principalmente, em borrachas não polares como a NR.

A espectroscopia Raman é uma técnica já estabelecida para caracterização de diversos materiais à base de carbono. Sua importância se deve a um caracterização detalhada: estrutural, vibracional e eletrônica[6].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O látex usado para a síntese dos compósitos é derivado da *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600 da EMBRAPA Cerrados, cedido pelo professor Floriano Pastore (LATEQ/IQ/UnB). O CNSL empregado, de grau técnico, foi cedido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE. O dodecilsulfato de sódio (SDS) 70% foi adquirido da *Sigma-Aldrich*. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado no LabPolN/IQ/UnB. Os nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente) foram cedidos gentilmente pelo Dr. Rafael L. Quirino, professor do *Chemistry Departament, Georgia Southern University, USA*.

2.2. Metodologia

O óxido de grafite foi sintetizado pelo método de Hummers e Offeman[7], com modificações, purificado por centrifugação e diálise, enquanto o GO foi obtido pela suspensão do óxido de grafite em solução de NH_4OH com pH=10, por sonicação.

O FCNT foi obtido pelo método descrito por Vennerbeg *et al* [8].

Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do CNSL, 1% de SDS e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). Para tanto, adicionou-se CNSL e SDS ao nanocarbono e o volume foi completado com água destilada, seguida de sonicação, durante 10 min., com amplitude a 30%, sendo 1,0 s de pulso *on* e 1,0 s de pulso *off*. Adicionou-se a suspensão do nanocarbono a 11,27 g de látex, a homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. NR sem a presença do nanocarbono foi preparado como controle.

Os espectros FT-Raman foram realizados em um espectrofotômetro Brucker, Modelo RAM II, o laser de excitação na linha de 1064 nm, potência de operação do laser foi de 30 mW. Os espectros foram gerados por 100 ciclos na região de 100 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 2 cm^{-1}.

3. Resultados e Discussões

Nos espectros FT-Raman (Fig. 1) do látex, NR e do controle (NR/SDS/CNSL) observam-se diversas bandas entre 3040 e 2850 cm^{-1}, referentes às vibrações das ligações dos grupos metila e metileno. Em 1666 cm^{-1} aparece o pico da ligação C=C característico para poli(*cis*-1,4-isopreno). Na região conhecida como "impressão digital", notam-se os picos característicos das deformações dos grupos $–CH_2$ e $–CH_3$, entre 1450 e 1030 cm^{-1}.

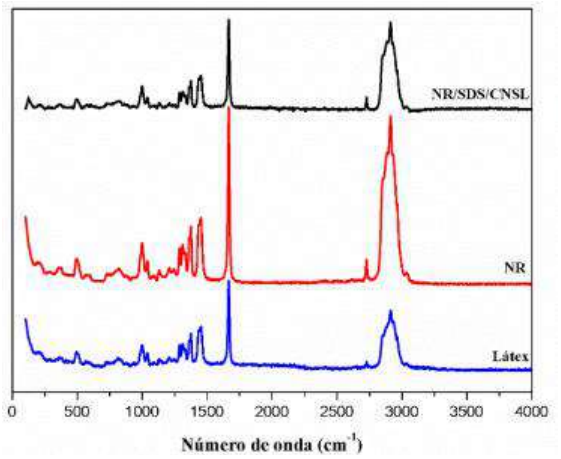


Fig. 1. Espectros FT-Raman do látex, NR e NR/SDS/CSNL.

Nos espectros FT-Raman dos compósitos com CNT (Fig. 2) nota-se a modificação dos picos à medida que a proporção de CNT aumenta. Em, aproximadamente, 1280 cm^{-1} observa-se o deslocamento e modificação da banda referente ao dobramento =C-H do controle, para valores inferiores sobreposição com a banda D, referente à "desordem" oriunda de carbonos com hibridização sp^3 (Fig. 3).

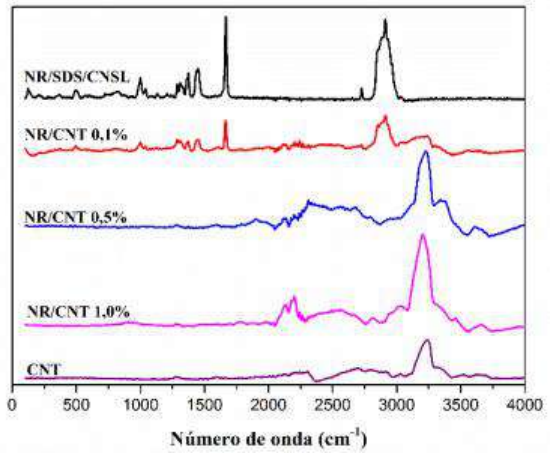


Fig. 2. Espectros FT-Raman dos compósitos com CNT.

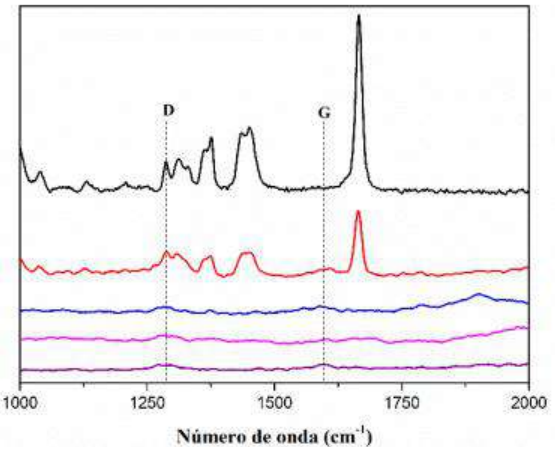


Fig. 3. Ampliação dos espectros FT-Raman dos compósitos com CNT.

Há o aparecimento de uma banda discreta em 1590 cm^{-1}, com a inserção do CNT na matriz, conhecida como banda G que representa a vibração dos elétrons π deslocalizados da ligação C=C no plano (Fig. 4)[6].

Para os compósitos com FCNT foram observados os efeitos similares nos espectros (Figs. 5 e 6).

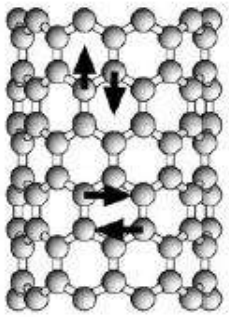


Fig. 4. Deslocamentos atômicos associados a banda G.[6]

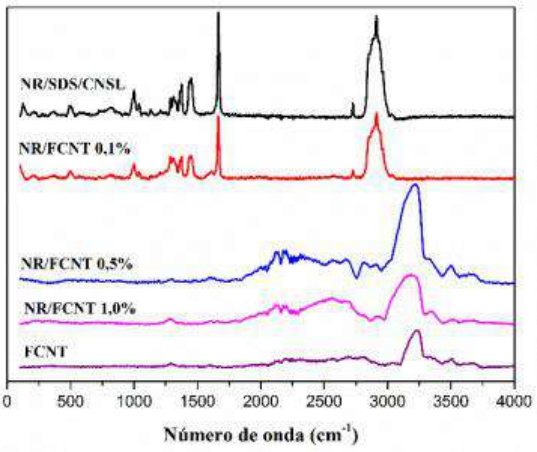


Fig. 5. Espectros FT-Raman dos compósitos com FCNT.

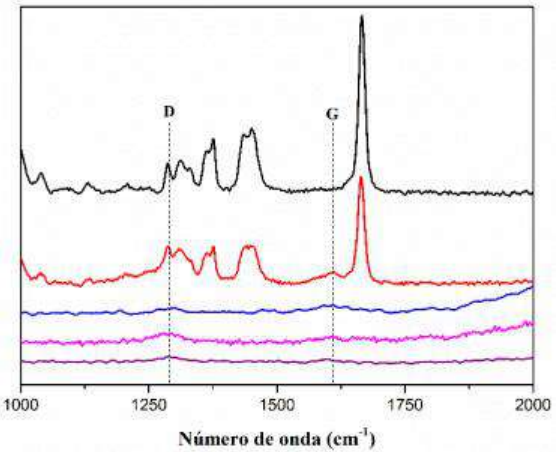


Fig. 6. Ampliação dos espectros FT-Raman dos compósitos com FCNT.

Nos compósitos com GO, a presença dos nanocarbonos ficou bem evidente pelos espectros FT-Raman, onde são vistas claramente as bandas G e D característica do reforço (Figs. 7 e 8). A nitidez das bandas pode ser devida a uma dispersão mais homogênea do GO na matriz, quando comparado aos nanotubos, porém outras caracterizações devem ser consideradas antes de se afirmar tal fato.

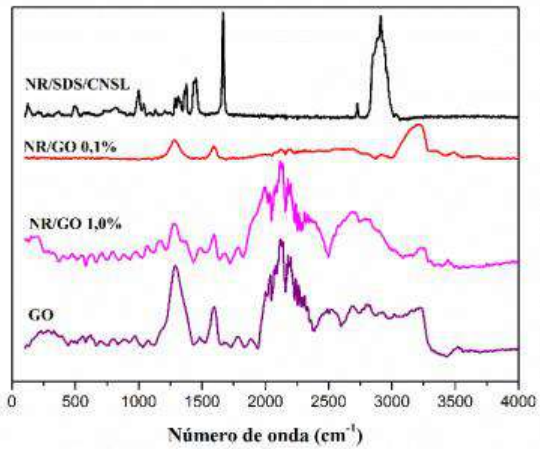


Fig. 7. Espectros FT-Raman dos compósitos com GO.

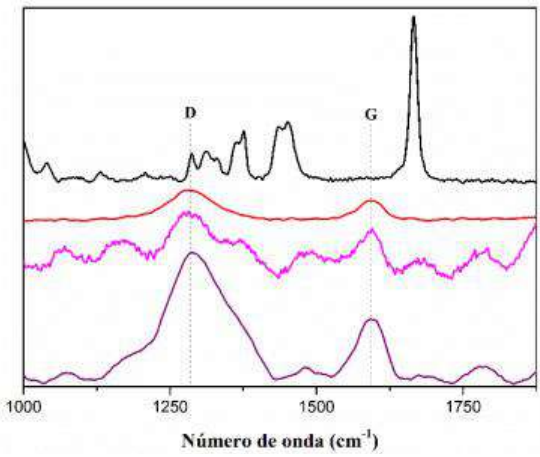


Fig. 8. Ampliação dos espectros FT-Raman dos compósitos com GO.

Os espectros FT-Raman de todos os compósitos apresentaram comportamento semelhante, indicando a mudança do espectro com o aumento da proporção NR/nanocarbono.

4. Conclusões

Os espectros FT-Raman mostraram a sobreposição dos picos da matriz, CNSL e nanocarbonos. O aumento da concentração dos nanocarbonos na NR produziu espectros FT-Raman semelhantes aos dos reforços, evidenciando seus picos característicos, como a banda G e D em 1590 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}, respectivamente. Tal efeito é destacado para o GO, o que sugere uma dispersão mais homogênea na matriz polimérica. Esses dados contribuem para o desenvolvimento de técnicas de dispersão eficazes, as quais podem considerar os efeitos apresentados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINATEC, FAP-DF, IF-UFPA e IQ-UnB.

Referências

[1] LE, H. H. *et al*. Formation and stability of carbono nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. **Polymer**, v. 73, p. 111-121, Jul. 2015.

[2] CHUAYJULJIT, S. *et al*. Preparation of cardanol-formaldehyde resins from cashew nut shell liquid for the reinforcement of natural rubber. **J. App. Polym. Sci.**, v. 104, p. 1997-2002, 2007.

[3] POTTS, J. R. *et al*. Processing-morphology-property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposite. **Macromolecules**, v. 45, p. 6045-6055, Jul. 2012.

[4] CANEVALORO JR., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª ed. São Paulo: Artliber editora. 2006. 282 p.

[5] ANDRADE, T. J. A. S. *et al*. Antioxidant properties and chemical composition of technical cashew nut shell liquid (tCNSL). **Food Chem.**, v. 126, p. 1044-1048, 2011.

[6] SOUZA FILHO, A. G. *et al*. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotech.**, v. 14, p. 1130-1139, 2003.

[7] HUMMERS JR., W. S. *et al*. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 6, p. 1139, Mar. 1958

[8] VENNENBERG, D. C. *et al*. Oxidation behavior of multiwalled carbono nanotubes fluidized with ozone. **Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, p. 1835-1842, 2014.