

ISSN 2527-2586

# Carbono 2019



## Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono

São João Del Rei – MG

2019

Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono

ISSN 2527-2586



São João del Rei

8 a 11 de Outubro de 2019

© 2019 Associação Brasileira de Carbono – ABCarb

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

ISSN 2527-2586

**Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono**



**São João Del Rei – MG**

**2019**

**Volume I – Out/2019**

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

A publicação inclui os trabalhos apresentados no 8º Congresso Brasileiro de Carbono, São João de Rei, 8-11 de Outubro de 2019.

**Publicado por:**

Associação Brasileira de Carbono – ABCarb

**Endereço:**

Rua Geraldo Scavone, 2080. Sala 38. Jardim Califórnia – Jacareí – SP.  
CEP 12305-490  
www.abcarb.org.br

**Comissão Organizadora do 8º Congresso Brasileiro de Carbono**

**Coordenação**

Honória de Fátima Gorgulho (UFSJ)  
Patrícia BeneditiMartelli (UFSJ)  
Viviane Vasques da Silva Guilarduci (IF Sudeste-MG)  
Clascídia Aparecida Furtado (CDTN)

**Membros Locais**

Keyller Bastos Borges (UFSJ)  
Marcelo Siqueira Valle (UFSJ)  
Marco A. Schiavon (UFSJ)  
Maria Cristina Silva (UFSJ)  
Maria Lucia Bianchi (UFLA)  
Victor Augusto Freitas (UFSJ)

**Associação Brasileira de Carbono (ABCarb)**

Luiz Claudio Pardini (ITA/DCTA - Presidente)  
Marivone Nunho Sousa (EEL/USP – Vice-Presidente)  
Antônio Carlos Ancelotti Junior (UNIFEI)  
Carlos Henrique Monteiro de Castro Dutra (CTEx/MD)  
Christian Frederico de Avila von Dollinger (IAE/DCTA)  
Edson Cocchieri Botelho (FEG/UNESP)  
Maria Aparecida Miranda de Souza (IAE/DCTA)  
Maria Cecília Conceição Evora (IEAv/ DCTA)  
Rita de Cássia Sales Contini (FATEC/ SJC)

## **Comissão Científica**

Maria Cristina Silva (UFSJ - Presidente)  
Ana Cláudia Monteiro Carvalho (UFSJ)  
Christian Dollinger (IAE/DCTA)  
Eric Garcia (UFSJ)  
Fabiano Magalhães (UFLA)  
Hallen Calado (UFMG)  
Honória de Fátima Gorgulho (UFSJ)  
Hosane Aparecida Taroco n(UFSJ)  
Horacio Wagner Leite Alves (UFSJ)  
Jair Chacon (UFES)  
Keyller Bastos Borges (UFSJ)  
Liana Rodrigues (USP/Lorena)  
Luciana Guimarães (UFSJ)  
Luiz Claudio Pardini (ITA-DCTA)  
Luiz Gustavo Lima Guimarães (UFSJ)  
Marcelo Siqueira Valle (UFSJ)

Marco Antônio Schiavon (UFSJ)  
Marcos Juliano Prauchner (UNB)  
Maria Lucia Bianchi (UFLA)  
Patrícia BeneditiniMartelli (UFSJ)  
Ricardo Vieira (INPE/Cachoeira Paulista)  
Rita Sales Contini (FATEC)  
Robson Fleming (IFMS/Corumbá)  
Thalita Chiaramonte UFSJ  
Victor Augusto Freitas (UFSJ)  
Wagner Souza Machado (UFSJ)

## **Alunosde Graduação e Pós-Graduação**

Ana Cláudia dos Santos	UFSJ
Ariel Ramalho Vicente	UFSJ
Bianca Cristina Belo	UFSJ
Caroline de Mayrinck	UFSJ
Hanna Leijoto de Oliveira	UFSJ
Igor Peixoto Rodrigues	UFSJ
Leila Suleimara Teixeira	UFSJ
Leticia Batista Clarindo da Silva	UFSJ
Letícia Regina de Carvalho Cunha	UFSJ
Raira da Cunha	UFSJ
Renata Aparecida de Jesus Neves	UFSJ
Roberto Vaz	UFSJ
Sarah Lima	UFSJ
StephanneYonara Barbosa de Carvalho	UFSJ
Walifer Santos da Silva	UFSJ
Walker Vinícius Ferreira do Carmo Batista	UFSJ
Danilo Roberto Carvalho Ferreira	CDTN
Laura Ribeiro Paulinelli	CDTN
Thaís Rachid Netto	CDTN

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

Anais do Congresso Brasileiro de Carbono  
Vol. 1 (out/2019) –São João Del Rei, ABCarb , 2019

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 2019**

### **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono**

#### **Realização**

UFSJ, IFSMG, CDTN, ABCarb



## Organizações Parceiras



# Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono

Volume I – 2019

## Editores

Ana Cláudia dos Santos

Hanna Leijoto de Oliveira

Leila Suleimara Teixeira

Raíra da Cunha

Christian F. A. Von Dollinger (ABCarb)



## Editorial

O Congresso Brasileiro de Carbono se destaca como um importante evento nacional onde estudantes e profissionais envolvidos com pesquisa e desenvolvimento dos vários materiais de carbono tem a oportunidade de divulgar e compartilhar conhecimentos técnicos e científicos, incentivando inovações nesta área. Em sua oitava edição, o CARBONO-2019 ocorre pela primeira vez no estado de Minas Gerais, na histórica cidade de São João del-Rei, promovido por docentes e discentes da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), em conjunto com o Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais (IFSMG), o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e a Associação Brasileira de Carbono (ABCARB).

Nesta edição, em torno de uma centena de trabalhos estão sendo apresentados em sessões de pôsteres, orais e palestras convidadas, contemplando temas como a versatilidade do elemento carbono, as iniciativas brasileiras na produção de carvão ativado, grafite e nanomateriais de carbono e suas aplicações em diferentes setores, a produção dos biocarvões como potencial fertilizante na produção agrícola e muito mais! O CARBONO-2019 pretende assim promover discussões proveitosas entre empresas, pesquisadores e alunos, favorecendo o crescimento e o fortalecimento dos grupos envolvidos com a Ciência e Tecnologia do Carbono.

Desejamos a todos boas-vindas à hospitaleira São João del-Rei e um ótimo congresso!

*Comissão Organizadora do Carbono 2019*

(\*) Nota: Nesta edição do Congresso Brasileiro de Carbono, foi estabelecida uma parceria com a Revista Matéria. Para os autores que manifestaram interesse em submeter seus artigos à Revista, serão publicados somente o resumo dos trabalhos.

## **PALESTRA DE ABERTURA – Terça-feira (08/10)**

### **History and National Initiatives of Carbon Nanotube and Graphene Research in Brazil**

Prof. Marcos Assunção Pimenta - Departamento de Física – UFMG

We first introduce and discuss the fundamental science of carbon nanomaterials (especially nanotubes and graphene) and the different technological applications from using these materials. We then discuss the first works of Brazilians scientists, done in collaboration with scientists of other countries and, in particular, the role of Prof. M. S. Dresselhaus from MIT, US, in the development of the nanocarbon science in Brazil. We briefly discuss some experimental and theoretical works about nanotubes and graphene done in Brazil in the late 1990s and early 2000s, and the formation of the first Brazilian network on carbon nanotubes in 2005. We present the activities of the National Institute of Science and Technology (INCT) in Carbon Nanomaterials (CN) created in 2009. A scientometric analysis is used to describe the INCT-CN network formation. Finally, we present the Center of Technology in Nanomaterials (CTNano) installed at UFMG, where pilot plants were developed to produce graphene and nanotubes at large scales, and the work being done at the center in collaboration with companies aiming to solve specific technological problems and to create bridges between the academic and the industrial sectors.

## **PLENÁRIA 1 – Quarta-feira (09/10)**

### **Metrological Framework for Quality Control of Liquid-phase Exfoliated Graphene**

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado – Departamento de Física – UFMG

In this talk, a metrological framework for the characterization of liquid-phase exfoliated graphene will be presented. The goal is to create a robust quality control process for assisting the mass production of graphene, in a reproducible and scalable way, following the route of mechanically-assisted chemical exfoliation of natural graphite. The process is being developed in the scope of the MGgrafeno project, a partnership between CODEMGE (Minas Gerais Development Company), UFMG (Federal University of Minas Gerais) and CDTN (Center for the Development of Nuclear Technology). The MGgraphene project has vigorously advanced towards the implementation of well-established techniques, development of new technologies, automation of data analysis and processing, establishment of new protocols and standard operating procedures, and the creation of a real-time analysis Raman system to be incorporated along the production line of the pilot plant. Finally, it will be shown recent advances on the development of a tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) system, in the Nanospectroscopy Lab (Department of Physics, UFMG). The instrument allows for the investigation of local properties in individual graphene nanoflakes, and the information extracted from this local analysis is useful to understand statistical results extracted from measurements performed in the micro **and macro scales**.

## **PALESTRA 1 – Quarta-feira (09/10)**

### **Uso de Nanomateriais de Carbono em Fibras Poliméricas para Aplicação em Têxteis Inteligentes**

Tarcis Cordeiro Bastos - Grupo Solvay / Rhodia

Os têxteis inteligentes integram diferentes tecnologias aos artigos têxteis tradicionais para produzir uma estrutura interativa com o usuário final, como por exemplo, eletrônicos vestíveis e sensores. Fibras e fios metálicos podem ser incorporados em têxteis inteligentes para atender o requisito condutividade, porém apresentam desvantagens como peso, dificuldade de processamento têxtil além de promover reações alérgicas e sensação de desconforto quando em contato com o corpo. Neste contexto, o desenvolvimento de fios poliméricos condutores com nanomateriais de carbono pode oferecer soluções inovadoras combinando as propriedades têxteis proporcionadas pela matriz polimérica com as excepcionais propriedades do nanomaterial de carbono.

## PLENÁRIA 2 – Quarta-feira (09/10)

### O Admirável Mundo Novo dos Alótropos de Carbono

Prof. Pierre Mothé Esteves - Instituto Química - UFRJ

O carbono tem um papel central em Química, devido principalmente à sua tetravalência, abundância e capacidade de formar ligações fortes simples e múltiplas consigo próprio e com outros elementos. Essas fortes ligações entre átomos de carbono permite a esse elemento apresentar-se sob diversas formas alotrópicas, tais como o grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e, mais recentemente, o carbino. Todos esses são exemplos de alótropos de carbono que marcaram a ciência e tecnologia ao longo da história. O carbono é conhecido desde a pré-história, não tendo sido formalmente registrado um descobridor. Pode-se dizer que ele foi provavelmente descoberto com a descoberta do fogo. Ele tem sido importante para a raça humana, que o usa desde como fonte de energia (carvão), materiais (grafite e diamante), beleza e status social (diamante) e mesmo as artes (grafite). Modernamente redescobrimos sua beleza e potencial tecnológico com o advento dos nanotubos de carbono e grafeno, que inaugurou uma nova era dos alótropos de carbono.<sup>1</sup> Alótropos são definidos como as diferentes modificações estruturais de um dado elemento. O carbono tem muitos alótropos conhecidos, e muitos outros elusivos, teoricamente preditos. Os alótropos de carbono, entretanto, são usualmente constituídos de átomos de carbono de uma única hibridação, tal como a  $sp^3$  (como no diamante),  $sp^2$  (grafite) ou  $sp$  (carbino). diamantinos, que é uma quimera entre o diamante e o carbino.<sup>2</sup> Muitos desses alótropos têm sido compilados no banco de dados SACADA.<sup>3</sup> Assim, o leitor pode se sentir convidado a liberar sua imaginação e a conceber novos alótropos de carbono, alguns dos quais certamente poderiam ter impacto importante nas nossas vidas. Devido a sua versatilidade em termos de ligação química fortes e ser um átomo leve, de fácil nucleosíntese, não é a toa que a vida se baseia nesse elemento. No ano que que celebramos os 150 anos da tabela periódica, podemos ver que a complexidade e beleza advinda somente em compostos contendo apenas carbono puro, um único elemento da tabela, o que permite conceber uma terceira dimensão nessa. Ela representaria um atlas completo baseado somente neste elemento, demonstrando o espaço intelectual que se tem para novas descobertas em Química. Poderia-se até confabular que, caso a tabela periódica fosse um organismo vivo, o carbono certamente seria seu coração.

---

<sup>1</sup> A. Hirsch, Naturematerials 2010. 9.11, 868.

<sup>2</sup> D.G.Costa, F.J.F.S.Henrique, F.L.Oliveira, R.B.Capaz, P.M.Esteves, Carbon, 2018, 136, 337-344.

<sup>3</sup> R. Hoffmann, A.A. Kabanov, A.A. Golov, D.M. Proserpio, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 10962-10977 doi: 10.1002/anie.201600655; <http://sacada.sctms.ru/>

## **PLENÁRIA 3 – Quinta-feira (10/10)**

### **Carbonos Ativados: Síntese, Propriedades e Aplicações**

Prof. Marcos Juliano Prauchner – Departamento de Química - UNB

A elevada área superficial dos carbonos ativados confere a estes materiais um volume muito grande de aplicação em processos que envolvem fenômenos de superfície. Na presente conferência, serão abordados principalmente os seguintes aspectos: (a) obtenção de carbonos ativados (via ativações física e química, além de outros procedimentos); (b) propriedades dos carbonos ativados, com ênfase para a correlação entre a metodologia de preparação e as propriedades dos materiais resultantes (forma física, morfologia de poros, composição química da superfície); (c) principais ferramentas de caracterização (isotermas de adsorção e cálculos realizados a partir delas, curvas breakthrough, XPS, TPD/MS, titulação de Boehm, etc) ; (d) modificação das propriedades dos carbonos ativados (da estrutura porosa e da composição química da superfície); (e) principais aplicações, com destaque para o armazenamento de gases energéticos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ), a captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  (CCS), o enriquecimento e purificação de misturas gasosas (biogás, gás natural, etc), o tratamento de águas (residuais e para consumo humano) e o uso como suporte em catalisadores heterogêneos.

## **PALESTRA 2 – Quinta-feira (10/10)**

### **NACIONAL DE GRAFITE – 80 Anos de História na Produção de Grafite para o Brasil e o Mundo**

Antônio Sérgio Souza - Nacional de Grafite Ltda

A **NACIONAL DE GRAFITE LTDA** é uma empresa brasileira de capital privado e há 80 anos vem se dedicando à prospecção e pesquisa geológicas, lavra, beneficiamento e enriquecimento de grafite natural cristalino, consciente de sua necessidade no mundo industrial moderno.

A Nacional de Grafite possui jazidas de minérios em vários pontos do território nacional, com destaque para as de Itapeçerica, Pedra Azul e de Salto da Divisa no estado de Minas Gerais. O volume dessas jazidas é suficiente para abastecer seu mercado atual por mais de um século. Nessas localidades possui instalações com processo de concentração e classificação do mineral até atingir especificações comerciais

É mantido um Centro de Pesquisas Tecnológicas com missão de desenvolver tecnologia, seja de obtenção, seja de uso de grafite natural cristalino. Desenvolve continuamente prospecção cujo objetivo é o de assegurar o adequado suprimento de minérios.

Com esse perfil de empresa competente, a Nacional de Grafite se orgulha, também, de ter como seus clientes empresas nacionais e internacionais, nos campos de aplicações mais diversos, tais como: materiais refratários, pilhas alcalinas, escovas coletoras, autopeças, sinterizados, lápis e outros.

## **PLENÁRIA 4 – Quinta-feira (10/10)**

### **Biochar - Caracterização e Aplicação no Solo para Agricultura**

Marcela Guiotoku e Ricardo Trippia dos G. Peixoto – Embrapa

O termo biochar (ou biocarvão) foi adotado pela comunidade científica para o seu uso agropecuário ou florestal, visando a melhoria da qualidade do solo (física, química e biológica) e para o aumento do sequestro de carbono estável no solo, portanto, se diferenciando do carvão de uso energético, do carvão adicionado ao solo por queimadas, e para outras finalidades. Os estudos para sua produção, a partir de resíduos lignocelulósicos, são inspirados nos trabalhos das Terras Pretas de Índio (alta fertilidade dos solos antropogênicos da Amazônia). No Brasil não existe legislação específica que regulamente a produção ou classifique a qualidade do biochar para uso agrícola, embora atualmente pode ser registrado como um material condicionante de solo e está sujeito às normas que regulamentam o uso destes materiais. Pesquisas tem sido desenvolvidas buscando estabelecer protocolos analíticos para caracterizar o biochar e definir critérios de qualidade, que dependendo do seu efeito no solo e para o desenvolvimento de plantas poderão, por exemplo, subsidiar ajustes ou melhorias de normas e políticas públicas junto ao MAPA. No Laboratório de Pesquisa em Matéria Orgânica e Biochar da Embrapa Florestas, estudos tem sido realizados para produção de biochar a partir de diferentes matérias primas, em condições controladas de pirólise lenta em especial até cerca de 500 °C, e para definir um protocolo de métodos analíticos de caracterização (p. ex., análise imediata, análise elementar, análise granulométrica do biochar, análise de macro e micronutrientes, entre outras). A composição do biochar varia de acordo com o tipo de biomassa pirolisada, com o temperatura e duração da pirólise. O uso de biochar no solo busca a melhoria de sua fertilidade (qualidade do solo), diminuição da densidade do solo e melhoria da sua estruturação e da sua capacidade de armazenar carbono; bem como, contribuir para a diminuição de emissão de gases de efeito estufa como o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), tornando-o assim, um agente de mitigação das mudanças climáticas. Os efeitos do biochar na fertilidade, em geral, estão associados ao aumento do pH do solo e fornecimento de alguns nutrientes presentes nas cinzas, bem como seu potencial para capacidade de retenção de nutrientes e abrigo para microrganismos. Neste caso, em função da microporosidade na estrutura de suas partículas e aumento de sua funcionalidade pelas transformações ao longo do tempo causadas pelas interações com matéria orgânica humificada no solo. Estudos recentes têm indicado a possibilidade de contribuição do biochar para o aumento da condutividade hidráulica e acessibilidade da água pela planta, assim como para o aumento da concentração de N total no solo. Porém, estes efeitos variam muito de acordo com o tipo de biochar, solo ou cultura estudada, e faltam estudos de longa duração. Quanto ao uso agrônomo do biochar, muitas questões ainda se encontram sem respostas e precisam ser esclarecidas, desde aquelas envolvendo o manuseio seguro, formas e frequência de aplicação, e doses máximas seguras. Também as questões que envolvem o manejo, p. ex., sobre os métodos de aplicação e de incorporação no solo, bem como nos diferentes sistemas de produção, tais como: convencionais; de plantio direto; de base agroecológica; integrados (lavoura, pecuária e/ou floresta); e de florestas plantadas. Estudos incluindo avaliação econômica e análise do ciclo de vida do produto também são necessários, para se alcançar ganhos ambientais efetivos, especialmente quanto à imobilização de carbono.



## **PALESTRA 3 – Quinta-feira (10/10)**

### **Fertilizantes à Base de Biocarvão: Síntese, Caracterização e Valor Agronômico**

Prof. Carlos Alberto Silva – Departamento de Ciência do Solo- UFLA

Mundialmente, o Brasil destaca-se como um dos maiores produtores de alimentos. Há, no País, uma produção de resíduos diversificados que podem ser utilizados na síntese de fertilizantes orgânicos, organominerais (FOMs) e de biocarvões. O biocarvão é uma matriz estabilizada com predominância de C aromático em sua estrutura. Há, na matriz do biocarvão, predominância de compostos orgânicos, mas há, nas cinzas, sais solúveis e nutrientes que podem ser utilizados para adubar as plantas. O biocarvão exerce influência sobre diversas propriedades do solo, aumentando a CTC, a retenção de água, além de ser substrato para a biota; além disso, é fonte de nutrientes, ou seja, é adubo, mas pouco se discute sobre essa função. Por isso, na indústria, o biocarvão pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de fertilizantes, o que torna possível a concepção de novos processos de síntese de adubos. A indústria de fertilizantes no Brasil tem forte dependência externa de matérias-primas e insumos utilizados na formulação de fertilizantes minerais. O País importa cerca de 55% do P, 75% do N e ~95% do K utilizados como fertilizantes nas nossas lavouras. O uso de resíduos nobres e ricos em nutrientes em novas rotas de síntese de FOMs à base de biocarvão pode contribuir para que o País reduza o preço de fertilizantes e a dependência externa de matérias-primas e nutrientes utilizados fortemente nas indústrias de adubos. Os resíduos orgânicos mais ricos em nutrientes e que se adequam mais à síntese de FOMs são os oriundos dos sistemas intensivos de produção de aves, suínos e bovinos. Há, nas lavouras, produção de resíduos vegetais com variada composição química, mas esses materiais possuem baixos teores de N, P e K. De fato, alguns resíduos oriundos da pós-colheita, como cascas ricas em silício e potássio, podem ser utilizados na síntese de biocarvões e na formulação, em sequência, de fertilizantes. A síntese de FOMs envolve rotas variadas, mas o uso da pirólise para esse fim ainda não se consolidou no Brasil. Na produção de biocarvões para síntese de FOMs, é preciso otimizar as condições de pirólise, para reduzir as perdas de N e aumentar o teor e disponibilidade de N, K e P nos biocarvões. Se a fase de pirólise for otimizada, aumenta-se o valor agronômico dos biocarvões e dos fertilizantes deles derivados. Na fase de pirólise, é preciso otimizar a temperatura e o tempo de residência da biomassa nos reatores de carbonização; além disso, é preciso escolher corretamente a biomassa, de preferência, aquela mais rica em nutrientes e com maior densidade de compostos orgânicos ou grupos funcionais que possam gerar cargas para adsorver cátions e ânions na matriz pirolisada. A fase de caracterização envolve análises de propriedades químicas e físico-químicas dos FOMs à base de biocarvão. A avaliação de cinética de liberação de N, P e K pelos FOMs de biocarvão e a determinação do valor agronômico dos FOMs para culturas perenes e anuais é outro ponto que merece atenção da pesquisa.

Os FOMs devem ser caracterizados quanto ao pH, condutividade elétrica, teores solúveis e totais de N, P e K, CTC e teores totais e disponíveis de micronutrientes (Mn, Cu, Zn, Fe e B). A natureza química dos FOMs e de biocarcões pode ser avaliada por ressonância magnética nuclear (RMN) e pela técnica de FTIR/ATR. A análise de valor agrônomo pressupõe tanto o cultivo de culturas perenes quanto daquelas de ciclo mais curto, como a soja, milho, feijão etc. Nessa fase, é preciso avaliar o crescimento da planta, sua nutrição e a produtividade de madeira, fibras e grãos. Além disso, é preciso avaliar se os FOMs à base de biocarvão são capazes de atender o requerimento nutricional das culturas. Na escolha de novas rotas de síntese de biocarcões e, em sequência de FOMs, além de otimizar a pirólise, há outras etapas que podem gerar fertilizantes de valor agrônomo mais elevado. O uso de aditivos, o controle de pH e o enriquecimento dos FOMs e das matrizes de biocarvão com adubos fosfatados, potássicos e nitrogenados de alta solubilidade são demandas que precisam ser equacionadas. Em relação aos fertilizantes minerais de alta solubilidade, os fertilizantes à base de biocarvão podem ser mais vantajosos, por liberarem nutrientes às plantas de modo mais gradual e por requererem menor número de aplicações. Tudo isso pode aumentar a eficiência de uso de nutrientes pelas plantas, além de reduzir o custo da adubação. Na síntese de FOMs com formas lábeis e de liberação gradual de N, P e K, é preciso, também, atender a legislação vigente do MAPA, que norteia a formulação, controle de qualidade e comercialização de adubos organominerais. A concepção de novas rotas de síntese de fertilizantes à base de biocarvão engloba, acima de tudo, a aplicação de conceitos modernos da economia circular, uma vez que preconiza o uso de resíduos orgânicos nobres produzidos no Brasil, mas que, ainda, são pouco utilizados para suprir, com alta eficiência, nutrientes às plantas.

**Palavras-chave:** biocarvão, resíduos orgânicos, fertilizantes minerais, pirólise, nutrição de plantas, composição química, valor agrônomo.

## **PLENÁRIA 5 – Sexta-feira (11/10)**

### **Pontos de Carbono Fluorescentes: da Síntese a Aplicações em Conversão de Energia e Sensores**

Prof. Marco Antônio Schiavon – Departamento de Ciências Naturais - UFSJ

Os pontos de carbono (PCs) tornaram-se gradualmente uma classe importante de nanomateriais devido às suas importantes vantagens em termos de baixa toxicidade, inércia química, fluorescência ajustável, boa solubilidade em água e propriedades físico-químicas adequadas. Devido a essas propriedades, eles têm sido usados em várias áreas, incluindo biossensores, imagens por fluorescência e em dispositivos de conversão de energia solar. Nesta conferência iremos demonstrar os recentes avanços nos métodos de síntese de PCs a partir de fontes naturais, o mecanismo de formação de PCs e as origens de sua fluorescência. Apresentaremos os mais recentes progressos dos PCs em aplicações envolvendo detecção por fluorescência e seu papel em dispositivos de conversão de energia solar. Os desafios e direções futuras dos PCs também serão discutidos.

## **PALESTRA 4 – Sexta-feira (11/10)**

### **An overview of possible new applications for carbon materials in aircrafts**

Fábio Santos da Silva - Embraer

This lecture will provide basic information about the carbon materials used in aeronautical industry. Will be presented practical applications of already certified materials and their processes. New materials and technologies under development and also the challenges and trends for new applications in the future aircrafts.

## SUMÁRIO DAS APRESENTAÇÕES ORAIS

### Sumário

NANOTECNOLOGIA DA ACADEMIA AO MERCADO: A INICIATIVA CTNano.....	1
LUMINESCENT CARBON DOTS OBTAINED FROM CHITOSAN.....	2
STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE NANOFLUIDS.....	3
AEROGÉIS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT.....	4
SÍNTESE DE COMPÓSITOS POROSOS DE CARBONO DOPADOS COM FERRO.....	5
O EMPREGO DE CARBONOS ATIVADOS COMO SUPORTE EM CATALISADORES À BASE DE MOLIBDÊNIO VOLTADOS PARA A SÍNTESE DE BIOQUEROSENE.....	6
NEW REALISTIC POTENTIALS FOR CO, CO <sup>2+</sup> , AND CS BASED ON MRCI CALCULATIONS. .....	10
USO DE MATERIAL POROSO DE CARBONO PARA O CRESCIMENTO DE CÉLULAS ÓSSEAS.....	11
THERMO STABILIZATION ASSESMENT OF PAN-CO-VA FELTS BY OPTICAL STEREOMICROSCOPY AND IMAGE ANALISYS.....	12
X-RAY MICROTOMOGRAPHY AND XRD ANALYSIS IN THE CONTROL OF THE C-Si REACTION DURING FORMATION OF CFRC/SiC HYBRID MATRIX.....	13
GRAVITY AND HEAT TREATMENT INFLUENCE IN THE GRAPHITE EXFOLIATION .....	14
TRIRUTHENIUM CLUSTER MODIFIED GRAPHENE ELECTRODES FOR INCREMENTE PSEUDOCAPACITOR EFFICIENCY.....	15
ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO XEROGEL DE CARBONO ORIUNDO DO SISTEMA TANINO-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE CATALÍTICO .....	19
..	

## SUMÁRIO DAS APRESENTAÇÕES DE PÔSTER

### Aplicações biológicas e médicas

NEW RESTRICTED MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER FOR THE DETERMINATION OF ESTROGENS FROM HUMAN URINE SAMPLES .....	20
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA A EXTRAÇÃO DE ATENOLOL EM MATRIZES BIOLÓGICAS .....	24
DESENVOLVIMENTO DE REFORÇO TRIDIMENSIONAL EM PRÓTESE DE MEMBRO INFERIOR POR MEIO DE COSTURA MANUAL EM COMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO/EPÓXI.....	28
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE QUITOSANA PRODUZIDA PELO FUNGO <i>Cunninghamella elegans</i> .....	29
SÍNTESE DE NANOGEL DE QUITOSANA LIGADO AO ÁCIDO CINÂMICO PARA ENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>Cinnamomum ssp.</i> ....	30
CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LIQUOR NEGRO E IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA REGENERAÇÃO ÓSSEA .....	31
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE BIOMATERIAL COMPÓSITO DE CARBONO E ÓXIDO DE GRAFENO .....	32

### Aplicações Industriais

COMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO/EPÓXI COM FIOS DE LIGA DE MEMÓRIA DE FORMA – UMA ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	35
FIBRA GEL DE POLIACRILONITRILA ANTICHAMA EVALUATION OF C/SiC HYBRID MATRIX ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR FOR APPLICATION TO SUPERCAPACITOR ELECTRODES .....	36
EVALUATION OF C/SiC HYBRID MATRIX ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR FOR APPLICATION TO SUPERCAPACITOR ELECTRODES .....	37

### Caracterização microestrutural

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A DUAL PRINTED AND COATED POLYMER FOR SELECTIVE EXTRACTION OF ESTROGENS .....	38
MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF HYBRID MATRIX CARBON/TiC COMPOSITES .....	42
EFEITOS DA ADIÇÃO DE NANOCARBONOS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO .....	43

## **Carbonização, Grafitação e outros Processos de Conversão**

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CEBOLA PARA A PRODUÇÃO DE BIOCHAR .....	44
INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESTRUTURAS DE CARBONO EM AEROGÉIS DE CELULOSE NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO. ....	45
PROPRIEDADES DO BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	49
INFLUÊNCIA DE GRUPOS NITROGENADOS NA CAPACITÂNCIA DE ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR. ....	50
CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CELULOSE .....	54
ESTUDO SISTEMÁTICO DA CONVERSÃO DE LICOR NEGRO BRUTO EM MATERIAIS POROSOS DE CARBONO .....	55
EFEITO CATALÍTICO DO NÍQUEL, NIÓBIO E MISTURA NÍQUEL-NIÓBIO FRENTE À GRAFITIZAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES DE CARBONO .....	58
COMPÓSITO DE MATRIZ HÍBRIDA CRFC/SIC OBTIDO POR IMPREGNAÇÃO DIRETA DE RESINA FENÓLICA / SI QUANTIFICADO POR RIETVELD .....	59
OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO FULIGEM DE CANDEIA E APLICAÇÃO AMBIENTAL. ....	60
DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE TORRA POR ANÁLISE TÉRMICA . ....	61
ESTUDO DA GRAFITIZAÇÃO CATALÍTICA DE RESINA FENÓLICA POR NANOMATERIAIS DE CARBONO E SAIS METÁLICOS. ....	67

## **Computação e Modelagem de Carbonos**

SYMPLIFIED CALCULATION OF ELASTIC PROPERTIES FROM MULTIDIRECTIONAL COMPOSITES BY HOMOGENATION METHOD .....	68
SIMULATION OF REFLECTION LOSS FOR MONOLAYERS IN X, KU, K AND KA BANDS WAVE GUIDED APPLIED IN THE AERONAUTICAL AND AEROSPACE SECTOR .....	69
SPIRO-CARBON: UM ALÓTROPO DE CARBONO METÁLICO PREDITO A PARTIR DE CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS. ....	70
EXPERIMENTAL AND NUMERICAL STUDY ABOUT ACOUSTIC RADIATION OF A CARBONO/EPOXY IMPACTED PLATE .....	79

## **Materiais Porosos e Adsorção**

SÍNTESE DE POLIPIRROL MAGNÉTICO MESOPOROSO E SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS ÁCIDO, NEUTRO E BÁSICO DO MEIO AQUOSO .....	80
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO EMPREGADO EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO DA PROGESTERONA. ....	84
SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO XEROGEL/TiO <sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE. ....	89

POLIANILINA MAGNÉTICA MACROPOROSA DE ACESSO RESTRITO PARA DETERMINAÇÃO DE CUMARINAS EM PLASMA DE RATOS. ....	93
DESENVOLVIMENTO DE POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA EM BEBIDAS ENERGÉTICAS EMPREGANDO A CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA .....	94
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> DE DIFERENTES CHARS PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM . ....	98
ESTUDO DE ADSORÇÃO DE EDTA EM CX-TiO <sub>2</sub> .....	99
SONDAGEM MOLECULAR DE SUPERFÍCIE DE BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE PIRÓLISE DE CASCAS DE CAFÉ UTILIZANDO O CORANTE PARAROSANILINA .....	100
PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS CÍTRICOS POR ATIVAÇÃO FÍSICA COM VAPOR DE ÁGUA .....	104
ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO VIA CARVÃO ATIVADO .....	105
USO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE: EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE VERDE MALAQUITA EM SOLUÇÃO AQUOSA E EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	109
CARVÃO DE OSSO MODIFICADO COM H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> PARA REMOÇÃO DE Cr <sup>6+</sup> EM MEIO AQUOSO .....	110

### **Meio Ambiente e Energia**

ESTIMATIVA DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE CARVÕES OBTIDOS POR PIRÓLISE LENTA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS VISANDO APLICAÇÃO COMO COMBUSTÍVEL SÓLIDO. ....	111
CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE AMENDOIM PARA FINS ENERGÉTICOS .....	112
DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO ZnO/XEROGEL DE CARBONO PRODUZIDO POR ROTA ÁCIDA PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO .....	113
RECICLAGEM POR PIRÓLISE DE PRÉ-IMPREGNADOS DE RESINA FENÓLICA/FIBRA DE CARBONO E INCORPORAÇÃO DE POLIPIRROL PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES .....	114
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL UTILIZANDO CATALISADOR HÍBRIDO Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /XEROGEL DE CARBONO .....	115
SURFACE-MODIFIED BIOCHAR APPLIED TO HEAVY-METAL CONTAMINATED SOIL .....	116
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /XEROGEL DE CARBONO PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO SOB RADIAÇÃO SOLAR .....	120
COMPÓSITO ZnO/XEROGEL DE CARBONO PRODUZIDO POR DISPERSÃO PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO SOB LUZ SOLAR .....	121
PROSPECÇÃO DE FUNGOS PRODUTORES DE CELULASES .....	122
XEROGÉIS DE CARBONO MAGNÉTICOS: ADSORVENTES EFICIENTES PARA REMOÇÃO DE AZUL METILENO .....	126
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF COMPOSITES BASED ON CARBON XEROGELS/TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> AND Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	127



## Nanocarbonos (grafenos, nanotubos, fulerenos, etc.)

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOCONES DE NITRETO DE CARBONO. ....	133
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONOS NANOESTRUTURADOS OBTIDOS A PARTIR DE TANINO DE FOLHAS DE GOIABEIRA ( <i>Psidium Guajava</i> ). ....	137
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS BC <sub>2</sub> N E BC <sub>4</sub> N .....	138
ESTUDO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS NO CORANULENO DOPADO .....	142
PROCESSING OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBE BUCKYPAPERS AND ITS APPLICATION TO PEI/CARBON FIBER COMPOSITES .....	143
RADIORESISTÊNCIA DE COMPÓSITOS DE PVDF/ÓXIDOS METÁLICOS REFORÇADOS COM MWCNT.....	144
EXPANSÃO DAS CAMADAS GRAFÊNICAS DA GRAFITE POR ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA VISANDO APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES .....	145
QUÍMICA DE SUPERFÍCIE E POROSIDADE DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE FIBRA DE COCO .....	146
NANOTUBOS BCN COM SIMETRIA HELICOIDAL: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS. ....	147
PONTOS DE CARBONO DERIVADOS DE MADEIRA DE CANDEIA E SUCO EM PÓ .....	148
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARBONOS XEROGÉIS/TiO <sub>2</sub> APLICADOS EM SENSORES DE VAPORES VOLÁTEIS .....	152
PONTOS DE CARBONO LUMINESCENTES A BASE DE OVALBUMINA APLICADOS EM MARCAÇÃO BIOLÓGICA. ....	157
ESTUDO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM OXIGRAFENOS DOPADOS .....	158
CARBONOS XEROGÉIS PRODUZIDOS A PARTIR DE TANINO DE FOLHAS DE GOIABEIRA ( <i>Psidium Guajava</i> ): EFEITO DO pH NAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAS.....	159
INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE AMOSTRAGENS DE ESPECTROS RAMAN E INFRAVERMELHO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	160
CARBON DOTS AND SILVER NANOPARTICLE MODIFIED CARBON DOTS OBTAINED FROM LOW MOLAR MASS PRECURSORS .....	161
PICOTAMENTO E SELEÇÃO POR TAMANHO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS FUNCIONALIZADOS COM POLIETILENOGLICOL .....	162
CAPACIDADE DE QUENCHING DE FLUORESCÊNCIA DA FLUORESCÉINA PELO ÓXIDO DE GRAFENO .....	163
EVALUATION OF GRAPHENE OXIDE PARTICLE SIZE IN DISPERSION FROM UV-VIS SPECTROSCOPY .....	164
ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA COM SOLVENTE ORGÂNICO PARA A OBTENÇÃO DE GRAFENOS .....	165

## Precursosores, Fibras de Carbono e Compósitos

INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA EM COMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO/RESINA EPÓXI VIA ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA .....	166
AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILA (AN) COMONÔMERO ESTIRENO (ES) OBTIDOS PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO .....	167
COMPÓSITO A BASE DE NEGRO DE FUMO COMBINADOS EM DUPLA CAMADA COM CARBETO DE SILÍCIO E FERRITA MANGANÊS ZINCO COMO MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA .....	168
PROCESSO DE TORÇÃO DO COMPÓSITO FIBRA DE CARBONO/RESINA EPÓXI FLEXÍVEL SQ2220 PARA A PRODUÇÃO DE MÚSCULOS ARTIFICIAIS .....	169
ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF CARBON GRAPHENE XEROGEL, GRAPHITE AND Ni Zn FERRITE COMPOSITES IN POLYSTYRENE MATRIX IN THE X-BAND (8.2 – 12.4 GHz) .....	170
A REVIEW ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED CARBON COMPOSITES . .....	171
REMOÇÃO DE AMOXICILINA POR MEIO DA APLICAÇÃO DE FIBRAS ATIVADAS .....	172
OBTENÇÃO DE COMPÓSITO FORMADO POR XEROGEL DE CARBONO E GRAFENO A PARTIR DE RESÍDUO INDUSTRIAL .....	173
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FOTOCATALÍTICAS DE COMPÓSITOS g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO/XEROGEL DE CARBONO SINTETIZADOS COM DIFERENTES TIPOS DE TANINO .....	174
RECICLAGEM DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CARBONO: ANÁLISE DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA .....	175
EFEITO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO E DA DEPOSIÇÃO DE FERRO EM FELTRO DE CARBONO VISANDO PLICAÇÃO COMO SUPERCAPACITOR: CONTRIBUIÇÃO DE ÍONS EM ELETRÓLITO AQUOSO .....	176
PROCESSO DE CONVERSÃO DO CABELO CAUCASIANO EM FELTRO DE FIBRA DE CARBONO DE FILAMENTO OCO .....	177
MATERIAL ABLATIVO A PARTIR DE FIBRA GEL DE PAN MODIFICADA PARA A INDÚSTRIA AEROESPACIAL .....	178
EFEITO DO NANOTUBO DE CARBONO EM MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA A BASE DE CARBETO DE SILÍCIO .....	179
ELABORATION AND TREATMENT OF TiAl-MAX PHASE COMPOSITES .....	180
CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DO COMPÓSITO SILICONE@SiC/NF EM MATRIZ POLIMÉRICA .....	185
ANÁLISE TRIBOLÓGICA DE COMPÓSITO CRFC FABRICADO A PARTIR FIBRA DE CARBONO RECICLADA .....	186

FRACTOGRAPHIC ANALYSES OF BONDED COMPOSITE STIFFENED PANELS SUBJECTED TO POST-BUCKLING FATIGUE TESTS .....	187
DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO ANALÍTICO PARA PREVISÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ENERGIA DE IMPACTO EM COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COMMINGLED REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO .....	188
ESFERAS DE CARBONO/POLIPIRROL SOBRE FELTRO DE CARBONO ATIVADO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES .....	192
OBTENÇÃO DE NANOFIOS DE CARBONO A PARTIR DE COPOLÍMERO DE PAN ELETROFIADOS PARA ESTUDO DE APLICAÇÃO COMO SUPERCAPACITORES .....	193
PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS DO COMPÓSITO DE GRAFITE-SILICONE NA BANDA X ....	194
SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO AMINO FUNCIONALIZADOS POR REAÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS .....	195
ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND: OPORTUNIDADES DE PESQUISA .....	196
RECICLAGEM DE FIBRAS DE CARBONO ORIUNDAS DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS DE MATRIZ EPÓXI POR PROCESSO TÉRMICO DE PIROLISE E APLICAÇÃO COMO MATERIAIS DE ELETRODO EM SUPERCAPACITORES .....	197

#### **Propriedades físicas e químicas**

INVESTIGATION OF SUSTAINABLE POROUS CARBON AS RADAR ABSORBING MATERIAL .....	198
MONITORING AGEING OF RESOL TYPE PHENOLIC RESIN BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY .....	199
ALTO POTENCIAL DE ABSORÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE FERRITA MnZn E XEROGEL DE CARBONO COM GRAFENO .....	203
POLIMERIZAÇÃO ESPONTÂNEA DE ANILINA SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA .....	204
ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEOS BRASILEIROS .....	208
ANÁLISE DE GASOLINA DOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS DE LAVRAS/MG .....	209



**NANOTECNOLOGIA DA ACADEMIA AO  
MERCADO: A INICIATIVA CTNano**

M. D. V. Felisberto<sup>1\*</sup>; G. G. Silva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano/UFMG; <sup>2</sup>Departamento de Química – IceX/UFMG

\*marcos.felisberto@ctnano.org

## Resumo

O trabalho apresenta a iniciativa do CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno/UFMG, no desenvolvimento de nanotecnologia para além do ambiente acadêmico. Serão apresentados alguns dos projetos de pesquisa e desenvolvimento de produtos realizados pelo Centro em parceria com a iniciativa privada. Os projetos atendem demandas apresentadas pela indústria e buscam a solução de problemas de processo e operação em escala industrial, bem como a criação de novos produtos baseados em nanotecnologia. Trata-se de uma iniciativa pioneira no Brasil, que aproxima a academia e o setor produtivo, visando o desenvolvimento tecnológico, a produção de conhecimento, e a geração de riqueza e mão de obra altamente qualificada.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia, inovação, mercado.

## Agradecimentos

O CTNano/UFMG agradece o apoio dos parceiros: BNDES, Petrobras, Intercement, Nanoplus, VALE, Gerdau, SibratecNano, FAPEMIG, Finep, Fundep, BH.tec.



## Luminescent carbon dots obtained from chitosan

A.P.P. Zattar<sup>1\*</sup>; F.V. Pereira<sup>1</sup>; J.P. Mesquita<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais; <sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri.

\*alessandrapassos@yahoo.com.br

### Abstract

Carbon Dots (CDs) with average size of 2 nm were prepared from chitosan by hydrothermal carbonization. These CDs showed interesting physico-chemical, electronic, optical and fluorescent properties. The carbon nanomaterial were characterized by TEM, FT-IR, UV-Vis and photoluminescence. The absorption spectrum showed an absorption band at 265 nm, due to the aromatic  $\pi$ - $\pi^*$  transition of the conjugated C=C band. Under different wavelengths of excitation, the CDs exhibited a fluorescence emission of the blue-to-green visible light region due to dependence of the emissions with the excitation energy. The obtained CDs presented QY = 9.7%, indicating that the methodology used to prepare the carbon dots was successful allowing application in different areas such as bioimaging, photocatalysis and energy.

**keywords:** Carbon dots, hydrothermal carbonization, chitosan.



STUDY OF RHEOLOGICAL  
PROPERTIES OF GRAPHENE  
OXIDE NANOFLUIDS

M.M. Silva<sup>1\*</sup>; B.R.S. Lemos<sup>2</sup>, M.M. Viana<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Polytechnic Institute of PUC Minas, Pontifical  
Catholic University of Minas Gerais;

<sup>2</sup> Department of Physics and Chemistry, Pontifical  
Catholic University of Minas Gerais;

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Federal University of  
Minas Gerais

\*marielle.mara@outlook.com

**Abstract**

Graphene oxide (GO) has unique properties, including good thermal conductivity, which can be explored in solid materials as well as in nanofluids. Ethylene glycol (ETG) is a heat Exchange fluid, but both the GO dispersion level and suspension rheology can improve thermal transfer and stability. In this project, GO synthesized by the modified Hummers method was used to prepare GO / ETG nanofluids for a rheological study. With analytical techniques we obtained the structural characterization and proved to obtain the GO by the method used. The hydrophilic surface of the GO allowed the GO nanobeads to have good ETG compatibility, forming a stable colloidal dispersion. Flow curves profiles of GO / ETG nanofluidic suspensions were investigated and classified as: Non- Newtonian, Pseudoplastic model of Ostwald de Waele.

**Keywords:** Rheology, Graphene oxide, Ethylene glycol, Nanofluids.



## AEROGÉIS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E NANOPÁRTICULAS DE LIGNINA KRAFT

Crislaine das Graças Almeida<sup>1\*</sup>; Maria Lúcia  
Bianchi<sup>1</sup>, Francisco Guilherme Esteves Nogueira<sup>2</sup>,  
Gustavo Henrique Andrade Machado<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>DQI- UFLA; <sup>2</sup>DEQ – UFSCAR  
\*crislainecga@gmail.com

### Resumo

Aerogéis de nanofibrilas de celulose e nanopartículas de lignina Kraft foram obtidos pelo método de congelamento com nitrogênio líquido, seguido de liofilização. Foram caracterizados por FTIR, MEV e teste de compressão. Obteve-se aerogéis homogêneos, com baixa densidade ( $0,0087 \text{ g cm}^{-3}$ ) e alto índice de porosidade (99,9%). No espectro de FTIR foram observadas bandas em torno de  $3600$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a OH de celulose e lignina e banda em aproximadamente  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a C=O de lignina. O MEV confirmou a morfologia porosa, com uniformidade de tamanhos e de distribuição dos poros. Quando submetido ao teste de compressão o aerogel mostrou-se resistente mecanicamente, apresentando módulo de Young de cerca de  $16,72 \text{ kPa}$ . Foram sintetizados aerogéis altamente porosos e resistentes mecanicamente a partir de nanofibrila de celulose e lignina Kraft nanoparticulada. Serão testadas, em trabalhos futuros, as aplicações dos aerogéis para remediação ambiental, filtros e isolamentos (térmico/acústico).

**Palavras-chave:** Materiais porosos, Compósitos, Biopolímeros.



SÍNTESE DE COMPÓSITOS  
POROSOS DE CARBONO  
DOPADOS COM FERRO  
D. C. Carvalho<sup>1\*</sup>; G. Amaral-Labat<sup>1</sup>, G.  
F. B. Lenz e Silva<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Universidade de São Paulo (PMT –  
USP)  
E-mail: [danyelacardoso@usp.br](mailto:danyelacardoso@usp.br)  
*\*Email do apresentador*

### Resumo

O carbono ativado é um material cerâmico que pode ser obtido de uma variedade de materiais, tais como fibras poliméricas, madeira ou ainda de licor negro, resíduo da indústria de papel e celulose. O carbono ativado apresenta alto poder de adsorção, proveniente da sua alta área superficial e da presença de grupos funcionais em sua superfície. Para aumentar os sítios polares na superfície do carbono, pode-se usar íons de metais de transição, tais como íons de ferro. Neste trabalho, a síntese do carbono ativado foi realizada utilizando licor negro e sulfato de ferro III ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) como agente dopante do Fe (III). Este material apresentou uma estrutura amorfa, altamente porosa, com presença de nanoestruturas de carbono e partículas de ferro distribuídas na matriz porosa. Estes materiais podem ser aplicados, por exemplo, no tratamento de efluentes e na adsorção de metais pesados.

**Palavras-chave:** Kraft, Carbono, Ferro, Nanopartículas



## O EMPREGO DE CARBONOS ATIVADOS COMO SUPORTE EM CATALISADORES À BASE DE MOLIBDÊNIO VOLTADOS PARA A SÍNTESE DE BIOQUEROSENE

M.J. Prauchner<sup>1\*</sup>; R.D. Brandão, A.M. de Freitas Jr

*Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus  
Darcy Ribeiro, Brasília-DF, CEP: 70904 970, Brazil.*

\*marcosjp@unb.br

### Resumo

No presente trabalho, carbonos ativados (CAs) foram utilizados como suporte na preparação de catalisadores à base de sulfeto de Mo (com ou sem adição de Ni como agente ativador). Um CA foi inicialmente sintetizado a partir de casca de coco via ativação química com  $H_3PO_4$ . Este CA teve a composição química de sua superfície modificada pela introdução ou retirada de grupos funcionais ácidos por meio de tratamento com  $HNO_3$  (aq) ou  $H_2$  (g), respectivamente. Os catalisadores obtidos foram testados no hidrocessamento de óleo de coco para obtenção de bioquerosene de aviação (rota HEFA). Os catalisadores preparados apresentaram elevada eficiência, sendo obtidos biocombustíveis compostos basicamente por alcanos na faixa de destilação do querosene, o que aponta para um grande potencial de utilização no setor de aviação.

**Palavras-chave:** catálise, carbonos ativados, bioquerosene, óleos vegetais, hidrocessamento, HEFA.

### 1. Introdução

Esforços têm sido feitos para desenvolver biocombustíveis com constituição similar à dos derivados de petróleo<sup>[1]</sup>, de forma a permitir a substituição do combustível fóssil pelo biocombustível sem necessidade de adaptação de motores e instalações, em um conceito denominado “drop-in”.

Materiais lipídicos podem ser convertidos em misturas de hidrocarbonetos via hidrocessamento, que consiste no tratamento térmico, sob pressão de  $H_2$ , em presença de um catalisador. A rota é denominada HEFA, de hydroprocessed esters and fatty acids.<sup>[1,2]</sup>

Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento de novos catalisadores, mais eficientes e de menor custo, para emprego no hidrocessamento de óleos e gorduras vegetais e animais. A saber, foi investigada a utilização de CAs como suporte em catalisadores bifuncionais à base de sulfeto de Mo e Ni. Como substrato, foi utilizado óleo de coco, porque suas cadeias graxas (principalmente C12 a C18) encontram-se na mesma faixa de destilação dos constituintes do querosene, de forma que etapas posteriores de hidrocraqueamento e destilação fracionada, que são dispendiosas e diminuem o rendimento do processo, não se fizessem necessárias.

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Preparação dos suportes e catalisadores

Uma amostra de CA foi preparada via ativação química de casca de coco seco com  $H_3PO_4$ <sup>[3]</sup>. Empregou-se uma proporção P/casca relativamente elevada, 0,54, de forma a obter-se um material com elevado teor de mesoporos<sup>[3]</sup>, o que é importante para melhorar o acesso do substrato aos sítios ativos.

1 O CA obtido (P54) teve a composição  
2 química de sua superfície modificada pelo  
3 aumento ou redução do teor de grupos  
4 ácidos. A finalidade foi avaliar a influência  
5 destes grupos no processo de dispersão dos  
6 metais e, com isso, na atividade dos  
7 catalisadores. O aumento da acidez foi  
8 promovido pelo tratamento com uma  
9 solução de HNO<sub>3</sub> (1 mol/L; 10 mL por g de  
CA; 75 °C; 1 h); a redução, pelo tratamento  
em atmosfera de H<sub>2</sub> a 850 °C (2 h/ 5  
°C/min). Os suportes modificados foram  
chamados P54F e P54H, respectivamente.

Sobre a superfície dos suportes foram  
depositados 7,8% de Mo ou,  
alternativamente, 6% de Mo mais 1,8% de  
Ni. Para a impregnação, foram utilizadas  
soluções de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>2</sub> e NiNO<sub>3</sub>. Foram  
testados os métodos da impregnação  
incipiente e por via úmida<sup>[4]</sup> (indicados,  
respectivamente, por *(i)* e *(u)* ao final da  
nomenclatura dos catalisadores). Após a  
impregnação, os materiais foram calcinados  
(400 °C; N<sub>2</sub>).

## 2.2. Caracterização dos suportes e catalisadores

A composição da superfície dos suportes  
foi avaliada por meio da análise elementar  
(Perkin Elmer, modelo EA 2400),  
Termodesorção Programada (TPD,  
realizada em um sistema automatizado  
modelo AMI-90R da Altamira Instruments,  
acoplado a um espectrômetro de massas  
Dycor Dymaxion) e titulação de Boehm.

As morfologias de poros foram avaliadas  
a partir das isotermas de adsorção/  
dessorção de N<sub>2</sub> (77 K). A área superficial  
específica (ASE) e o volume de microporos  
(V<sub>mic</sub>) foram determinados a partir das  
equações BET e DR, respectivamente. O  
volume de mesoporos (V<sub>mes</sub>) foi  
considerado como a diferença entre o  
volume de N<sub>2</sub> líquido adsorvido a p/p<sub>0</sub> 0,95  
e V<sub>mic</sub>.

As estruturas dos catalisadores foram  
avaliadas por DRX (Rigaku Miniflex 300;  
0,05°; 1°/min).

## 2.3. Testes de HDO

Os catalisadores foram inicialmente  
testados no hidroprocessamento do ácido  
láurico (composto modelo equivalente à  
principal cadeia graxa constituinte do óleo  
de coco) e, na sequência, o catalisador mais  
ativo foi testado com o óleo de coco.

Os testes foram realizados em batelada  
em um reator de aço inox (≈100 mL). Antes  
de cada teste, os catalisadores foram  
sulfetados in situ: 0,50 g do catalisador e  
0,50 mL de CS<sub>2</sub> foram colocados no reator  
que, após pressurizado com H<sub>2</sub> (g) a 30 bar,  
foi aquecido a 400°C por 1 h. Para os testes,  
10,0 g do substrato foram adicionados ao  
reator contendo o catalisador sulfetado e o  
sistema foi então pressurizado com H<sub>2</sub> (g) a  
30 bar e aquecido a 340 °C por um período  
de 3 horas (a menos que especificado, no  
texto, outro período de tempo).

As misturas líquidas obtidas tiveram o  
índice de acidez determinado (via titulação  
com KOH) e foram analisadas por FTIR,  
GC/MS e GC/FID.

## **3. Resultados e Discussões**

### 3.1. Caracterização dos suportes

Conforme desejado, o CA P54  
apresentou porosidade bem desenvolvida,  
com relevante contribuição de mesoporos  
(Tabela 1). A amostra possui elevado teor  
de oxigênio (Tabela 2) o que, conforme as  
análises de TPD (Figura 1), se deve  
principalmente à presença dos grupos  
funcionais ácido carboxílicos (SA e WA),  
anidridos (An) e fenóis (Ph), além de  
grupos neutros ou fracamente básicos como  
cetonas (Ke) e quinonas (Qu).

Tab. 1. Dados de morfologia de poros.

Amostra	ASE (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mes</sub>
P54	1643	0,62	0,55
P54A	1186	0,49	0,31
P54H	1203	0,44	0,32
Mo/P54(i)	516	0,22	0,12
NiMo/P54(i)	636	0,26	0,15

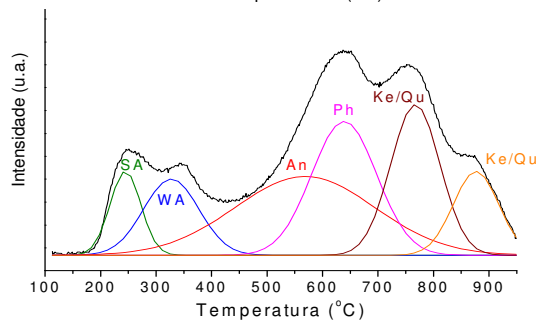
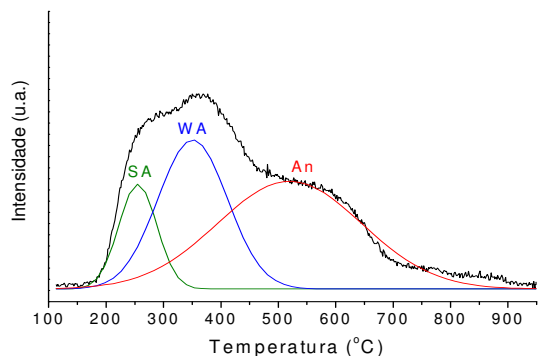


Fig. 2. Curvas deconvolucionadas de evolução de (a) CO<sub>2</sub> e de (b) CO durante as análises de TPD do suporte P54.

Tab. 2. Composição elementar.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	*Dif. (%)
P54	67,4	3,4	0,6	28,7
P54A	58,1	3,0	1,31	37,7
P54H	77,7	1,5	0,38	20,5

\*indicativo do teor de oxigênio.

O tratamento com HNO<sub>3</sub> aumentou consideravelmente o teor de grupos ácidos oxigenados, enquanto o tratamento com H<sub>2</sub> removeu a maior parte destes grupos.

### 3.2. Caracterização dos catalisadores

A deposição dos metais sobre a superfície dos catalisadores ocasionou acentuada redução da porosidade e da ASE, (Tabela 1). De forma geral, os catalisadores obtidos apresentaram picos de DRX característicos de óxidos de Mo. É válido destacar que a adição de Ni não resultou em consideráveis alterações no padrão dos difratogramas, conforme ilustra a Figura 1, o que evidencia que o Ni ficou bem disperso na matriz de Mo.

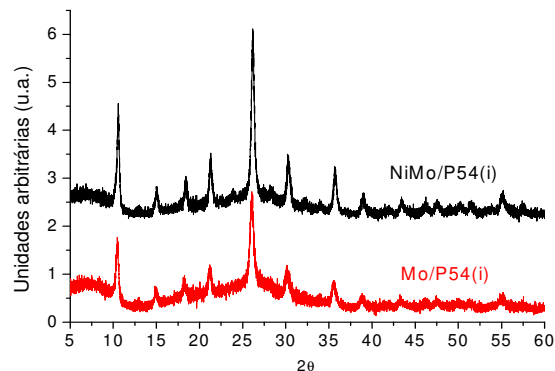


Fig. 2. Difratogramas de DRX.

### 3.3. Hidroprocessamento do ácido láurico

Os testes de hidroprocessamento do ácido láurico (Tabela 3) mostraram, em primeiro lugar, que o suporte P54 não ocasiona, por si só, considerável desoxigenação: o IA do produto obtido, 264,4, foi próximo ao valor teórico para o próprio ácido láurico, 280.

Tab. 3. Índices de acidez para os produtos dos testes de HDO do ácido láurico.

Catalisador	IA*
P54	264,4
Mo/P54(i)	8,1
NiMo/P54(i)	2,0
NiMo/P54(u)	0,5
NiMo/P54A(u)	8,2
NiMo/P54H(u)	1,1

\*em mg de KOH por grama de CA.

Entretanto, a deposição de Mo sobre o suporte resultou em catalisadores com acentuada atividade para desoxigenação. Para o catalisador Mo/P54(i), o IA do produto obtido foi de 8,1. A adição de Ni como ativador propiciou uma melhora ainda mais acentuada da atividade, sendo obtido um produto com IA de 2,0 para o teste com o catalisador NiMo/P54(i). Por fim, a troca do método de impregnação incipiente pelo da via úmida propiciou a obtenção de um produto com IA ainda mais baixo, de 0,5 (teste com a amostra NiMo/P54A(u)).

Na sequência do trabalho, as condições de preparação do catalisador que propiciaram os melhores resultados para o

suporte P54 foram replicadas utilizando os suportes P54A e P54H. Os testes com os catalisadores obtidos, NiMo/P54A e NiMo/P54H, resultaram em produtos com IA iguais a 8,2 e 1,1, respectivamente, o que mostra que o suporte com as melhores características para a preparação do catalisador é aquele obtido diretamente a partir da ativação química com o  $H_3PO_4$ . Dois fatores podem ser apontados como possíveis razões para este comportamento: (i) a redução de porosidade ocorrida nos tratamentos, tanto com  $HNO_3$  quanto com  $H_2$ ; (ii) a maior presença de grupos ácidos ionizados no suporte P54A, os quais dão origem a ânions que podem ocasionar repulsão eletrostática dos íons  $Mo_2O_7^{6+}$ , dificultando sua dispersão.

### 3.4. Hidroprocessamento do óleo de coco

Diante dos resultados verificados nos testes com o ácido láurico, o catalisador NiMo/P54 foi testado no hidroprocessamento do óleo de coco. Para um tempo de 3 horas, o produto obtido apresentou um IA mais elevado do que aquele verificado, sob condições idênticas, no teste com ácido láurico. Isto pode ser atribuído ao fato de que, antes da ocorrência das reações de desoxigenação, as moléculas de triacilglicerídeos que compõem o óleo precisam ser convertidos nos ácidos graxos correspondentes por meio de reações de hidrólise ou hidrogenólise.

O cromatograma da Figura 3a mostra que o produto obtido a partir do hidroprocessamento do óleo de coco é constituído principalmente por alcanos lineares, com menores quantidades de isômeros ramificados (principalmente monometilalcanos). Além disso, a comparação com o cromatograma da Figura 3b evidencia que, conforme desejado, os hidrocarbonetos constituintes do biocombustível sintetizado situam-se na mesma faixa de destilação do querosene de aviação.

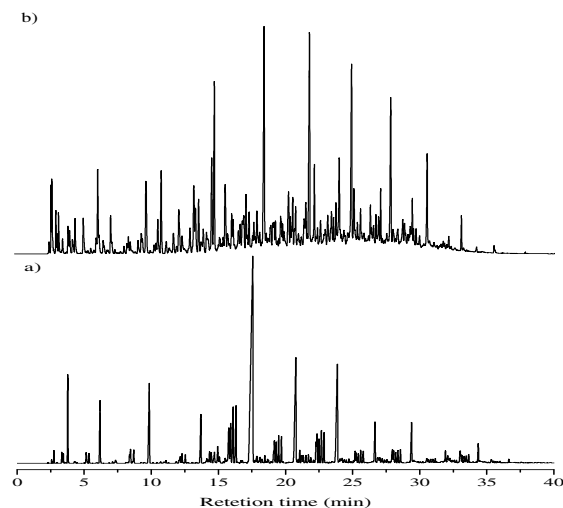


Fig. 3. Cromatogramas de (a) uma amostra de querosene de aviação comercial (QAV-1) e do biocombustível obtido a partir do hidroprocessamento do óleo de coco com o catalisador NiMo/P54.

## 4. Conclusões

No presente trabalho, foram preparados catalisadores à base de sulfeto de Ni e Mo depositado sobre CAs. Os catalisadores sintetizados apresentaram elevada eficiência no hidroprocessamento do óleo de coco, sendo obtidos biocombustíveis compostos basicamente por alcanos na faixa de destilação do querosene. Estes resultados evidenciam um grande potencial para a utilização do biocombustível no setor de aviação.

## Referências

- [1] KHAN, S. e col.. A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons. **J Anal Appl Pyrolysis**, v. 140, p. 1-24, 2019.
- [3] GONG, S.; SHINOZAKI, A.; QIAN, E. W.. Role of support in hydrotreatment of jatropha oil over sulfided NiMo catalysts. **Ind Eng Chem Res**, v. 51, p. 13953–60, 2012.
- [3] Prauchner, M. J., Rodríguez-Reinoso F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. **Microporous Mesoporous Mater** 2012;152:163–71.
- [4] SCHMAL M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro/RJ: Synergia Editora, 2011.



New realistic potentials for CO,  
CO<sup>2+</sup>, and CS based on MRCI  
calculations

R.S. da Silva\*; M.Y. Ballester

*Departamento de Física – Universidade Federal de  
Juiz de Fora*

*\*ramonshowsa@gmail.com*

### Abstract

In this present work, we constructed novel potential energy curves for CO, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, and CS molecules. To achieve these goals ab initio electronic energies for C-compounds have been calculated at multireference configuration interaction method (MRCI) in association with Dunning's basis set. The new functional forms have been constructed by fitting such accurate energies utilizing a least-squares fitting procedure. Based on these representations, we compute molecular properties as spectroscopic parameters. Our results show good agreement when compared with available experimental and theoretical data. We believe that the results presented here provide a reliable theoretical reference and can be employed in molecular dynamics studies of larger system.

**Key words:** Spectroscopic parameters, Potential energy curves, diatomic systems



## USO DE MATERIAL POROSO DE CARBONO PARA O CRESCIMENTO DE CÉLULAS ÓSSEAS

De Almeida P<sup>1</sup>; Amaral-Labat G<sup>1</sup>; Del Bel MLS<sup>2</sup>; Pereira DC<sup>2</sup>; Kido W<sup>2</sup>; Lenz e Silva GFB<sup>1</sup>; Marcos RL<sup>2\*</sup>  
<sup>1</sup> Biofotônica - Uninove; <sup>2</sup> Escola Politécnica - USP  
[\\*rodrigolabat@yahoo.com.br](mailto:*rodrigolabat@yahoo.com.br)

### Resumo

Biomateriais são amplamente utilizados na área médica, como enxertos, próteses e substitutos ósseos, auxiliando do reparo tecidual após determinada lesão. Neste cenário, o uso de biomateriais carbonosos na área de ortopedia é escasso, com poucos estudos ainda na fase pré-clínica. O objetivo deste trabalho foi avaliar o crescimento de células ósseas no material carbonoso a partir de ensaios in vitro com cultura de osteoblastos. Foram avaliadas a viabilidade celular (MTT) e proliferação, além de imagens de adesão celular sobre o material carbonoso. Foi observado aumento da viabilidade celular e proliferação de osteoblastos no grupo onde o material carbonoso foi incluído no meio de cultura. As imagens por microscopia óptica mostraram boa adesão das células sobre o material carbonoso. Estes resultados sugerem que o material poroso de carbono favorece o crescimento de osteoblastos em sua superfície, podendo ser utilizado em testes para substituo ósseo na área de engenharia de tecidos.

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



THERMO STABILIZATION ASSESMENT  
OF PAN-CO-VA FELTS BY OPTICAL  
STEREOMICROSCOPY AND IMAGE  
ANALISYS

C.F.A. Von Dolliner<sup>1</sup>, L.C. Pardini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>DCTA/IAE/AMR; <sup>2</sup>DCTA/ITA

\**christian.dcta@gmail.com*

### Abstract

Thermo-stabilization of Polyacrylonitrile (PAN) is a critical step for the production of carbon fibers and is highly time and energy consuming. In this process complex chemical reactions occurs, such as ciclyzation, dehydrogenation and oxidation of polymeric chains. This modifies molecular structure and affects its ability to absorb and reflect light. As a result, PAN fiber changes color from white to yellow, light brown, brown and dark gray.

In the present work, the oxidative thermo- stabilization was done in a 450 g/m<sup>2</sup> PAN-co-VA felt. Thermal treatments where done at 230 ° C, 240 ° C, 250 ° C and 260 ° C for periods within 0.5 to 7 hours under static air condition. A dynamic thermo-stabilization experiment was also conducted. In this case, the PAN-co-VA felt samples were held in the furnace and temperature was gradually raised from 230 °C to 300 °C, in 20 min steps and a sample was withdrawn every 20 minutes. The change in the tonality of felts were evaluated by stereoscopy and image analysis using a Zeiss Discovery V8 Stereomicroscope and ImageJ. The shade changes of PAN-co-VA felts is related to the threshold of the appearance of polyaromatic structures.

**Keywords:** Polyacrylonitrile, thermal stabilization, optical microscopy



X-RAY MICROTOMOGRAPHY AND XRD ANALYSIS IN THE  
CONTROL OF THE C-Si REACTION DURING FORMATION OF  
CFRC/SiC HYBRID MATRIX

M.A.M. Souza<sup>1,2\*</sup>; C.F.A. Von Dollinger<sup>2</sup>; L.C. Pardini<sup>2</sup>; E.C.  
Botelho<sup>1</sup>; M.L. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista – UNESP

Av. Ariberto P. da Cunha, 333- CEP:12.516-410 – Guaratinguetá, SP  
– Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Aeronáutica e Espaço -IAE

Pça Mal. Eduardo Gomes, 50 – V. das Acácias. S.J.C. SP- Brasil

[\\*mappsouza00@gmail.com](mailto:mappsouza00@gmail.com)

## Abstract

X-ray microtomography ( $\mu$ CT) is a comprehensive investigative technique commonly used for morphological investigations in structural materials. In this work an alternative route was used for manufacture of CFRC/SiC hybrid matrix composite, where Si is added to the impregnating resin. X-ray microtomography  $\mu$ CT was used for monitoring microstructure in the composite preparation steps. The formation of phases and their distribution by  $\mu$ CT proved to be an excellent tool to control the reaction between C-Si, during the successive steps of heat treatments involved in the composite processing. Atomic level identification was possible to accomplish of the different elements involved in the reaction between Carbon and Silicon by the X-ray absorption coefficients, thus enabling the verification of Si consumption during composite production, as shown in this process control follow-up.

**Key words:** X-ray microtomography, hybrid composite, CFRC/SiC, XRD





Gravity and heat treatment influence  
in the graphite exfoliation

R. C. Portes<sup>1</sup>; P. I. G. Tenório<sup>1\*</sup>; M. L. M. Gomes<sup>1</sup>;  
M. A. do Amaral Junior<sup>1</sup>; B. H. K. Lopes; R. C.  
Toledo<sup>1,2</sup>; S. L. Mineiro<sup>1</sup>; M. R. Baldan<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – São José  
dos Campos, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal da Integração Latino-  
Americana – Foz do Iguaçu, Brasil.

\**plinio.tenorio@inpe.br*

**Abstract**

Exfoliation of graphite is a common method to get graphene. This technique is the most economic method to have graphene in larger quantities. In this work commercial graphite was mixed with FeCl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in an aqueous solution, after this treatment the GIC was heated at 10 min in different temperatures sets. The intermediary temperature set was made also at high gravity. The results show the formation of EG, but without exfoliation.

**Keywords:** high gravity; graphite exfoliation; GBC.

## Triruthenium cluster modified graphene electrodes for increment pseudocapacitor efficiency

Alejandro E. Pérez<sup>1\*</sup>, Naiane Naidek<sup>1</sup>, Elizangela C. Cesca<sup>1</sup>, Elisa S. Orth<sup>1</sup>, Aldo J. G. Zarkin<sup>1</sup>, Herbert Winnischofer<sup>1</sup>

*Department of Chemistry, Universidade Federal do Parana (UFPR)*

\**alejandro.perez@ufpr.br*

### Abstract

The development of materials that enable high energy and power density at reasonable costs is the main objective in research on electrochemical energy storage. In this work we developed a hybrid material based on graphene sheets modified with triruthenium coordination compound for supercapacitor electrodes and its performance was compared with its isolated precursors (graphene and ruthenium complex). The structure and chemical composition of the material was characterized using IR, Raman and EDS spectroscopy, whereas their electrochemical behavior was studied using cyclic voltammetry and discharge curves. The characterization demonstrated that the hybrid material was successfully obtained, and it revealed synergistic behavior of its components at low discharge currents. This was attributed to redox reactions involving the metal center, and capacity limitation with charge transport through the hybrid material electrode.

**Keywords:** Graphene, ruthenium, hybrid, supercapacitor, energy storage.

### 1. Introduction

Supercapacitors (SCs) are characterized by its high power but low energy density. This is because they store most of the energy with the formation of electrical double layer without involving redox reaction<sup>[1-4]</sup>. The development of materials electrode exhibiting high double layer capacitance and pseudocapacitive processes would be the great interest for electrochemical energy storage with high

power and energy density. It could be reached combining capacitive and redox components, which together present higher efficiency<sup>[5-8]</sup>.

Carbon materials are mostly used in SCs due to its high electrical conductivity, high surface area and low cost. Also they can be modified to facilitate the integration with other materials<sup>[9-11]</sup>. Besides, the main factors for the pseudocapacitive materials are the fast and reversible redox reaction, the ions transport to active sites, and the conductivity<sup>[3, 12]</sup>.  $\mu$ -oxo tri-ruthenium acetate clusters show reversible and fast redox reactions with redox potential tunable through the using of ligands<sup>[13-15]</sup>.

This work aims to develop a hybrid material based on reduced graphene oxide and ruthenium cluster  $\text{Ru}_3\text{OAc}_6\text{Py}_2\text{L}$  (NRu) with Py: pyridine, L is the bridging ligand that binds the ruthenium complex to the graphene sheets. For this purpose, graphene was functionalized with  $\text{NH}_2\text{Py}$  (material denominated GPy). Then, the ruthenium acetate is linked through pyridinic nitrogen of GPy resulting in a hybrid material (GRu). The electrochemical performance of hybrid material was tested and compared with isolated blocks (GPy and NRu).

### 2. Materials and methods

#### 2.1. Materials

All reagents and solvents were of analytical grade and purchased from commercial sources. Precursors reagents used to obtain ruthenium acetate cluster were ruthenium chloride, sodium acetate, acetic acid, pyridine, 4-aminopyridine. For

Hummers method were used graphite,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . For graphene functionalization N-hydroxy-succinimide (97%) and 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (99%) were used.

## 2.2. Methodos

Functionalized and reduced graphene oxide, GPy, was synthesized according to methodology described in previous work<sup>[16]</sup>. Hybrid material, GRu, was obtained mixing and stirring during 60 h G-NH and  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{Py}_2)\text{MeOH}]\text{PF}_6$  (with  $\text{MeOH}$  = methanol and  $\text{Py}$  = pyridine), which was obtained according to previous work<sup>[17]</sup>. The solid was recovered centrifuging.  $\text{Ru}_3\text{OAc}_6\text{Py}_2\text{NH}_2\text{Py}$ , NRu, was synthesized according to procedure for similar compounds<sup>[17]</sup>, mixing and stirring during 30 h 4-aminopyridine and cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{Py}_2)\text{MeOH}]\text{PF}_6$ .

FTIR spectra were acquired of the samples as KBr pellets using FTIR Bruker Vertex 70 and Raman spectra were acquired in a Witec alpha300 R system with a 633 nm excitation laser. And EDS spectra were evaluated in a TESCAN VEGA 3 SEM system with Oxford accessory and 30 kV voltage.

Cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge (CD) measurements were carried out with an Ivium Compactstat potentiostat and a three-electrode cell setup. It was used a platinum wire as counterelectrode, Ag/AgCl ( $\text{NaCl}$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) as reference electrode, and active material deposited by drop casting on glassy carbon as working electrode (load of 10  $\mu\text{g}$ ). As electrolyte were used neutral aqueous solution of  $\text{KNO}_3$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ).

## 3. Resultados e Discussões

In Fig. 1 is shown the FTIR spectra. In GPy spectrum is observed a peak around 3292, 1540 and 1370  $\text{cm}^{-1}$  which are attributed<sup>[18]</sup> to  $\nu\text{N-H}$ ,  $\delta\text{N-H}$  and  $\nu\text{C-N}$  stretching, and  $\nu\text{C-N}$  in amide group (aromatic and aliphatic part) respectively.

The above mentioned suggests successful GO functionalization.

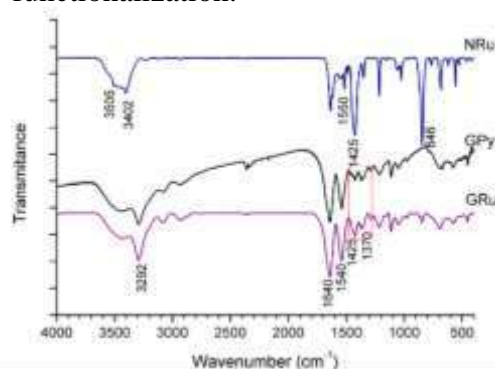


Fig. 1. IR spectra of NRu, GPy and GRu.

Comparing the FTIR spectrum of GRu with NRu and GPy spectra the linking of ruthenium can be verified. NRu spectrum present an intense peak at 1425  $\text{cm}^{-1}$  attributed to ring stretching of pyridines,  $\delta\text{C-H}$  and  $\nu\text{C-C}$  in acetate bridges. The GRu spectrum, despite seems similar to GPy spectrum, presents a significant change in the peak around 1425  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman spectra confirms the successful linking of ruthenium cluster with graphene, in GRu spectrum is observed 4 broad peaks at 490, 619, 1325 and 1580  $\text{cm}^{-1}$ . The last two peaks, also observed in GPy, are characteristic of graphene, the peak at 1580  $\text{cm}^{-1}$  (G band), the peak at 1325  $\text{cm}^{-1}$  (D band)<sup>[19]</sup>. Whereas the former peaks, also observed in NRu, were attributed to O-Ru-N stretching, in pyridine (619  $\text{cm}^{-1}$ ) and aminopyridine (490  $\text{cm}^{-1}$ ). The peak at 490  $\text{cm}^{-1}$  is shifted to lower energies respect the peak in NRu. EDS results, shown in Tab 1. confirm that GRu material have ruthenium, it shows that GRu contains approximately 9,2 % wt. of Ru, it means that approximately 28,0% of total weight of GRu corresponds to the ruthenium complex (considering that cluster have 32,75% wt. of Ru).

Tab. 1. Chemical composition according to EDS results.

Sample	C	O	Ru	Na,Cl
GRu	66,1	24,7	9,2	
GPy	55,1	24,4	---	20,5

The electrochemical performance of material was tested with CV and CD measurements. In Fig. 2 is observed that NRu voltammogram presents a redox peak around to -0,1 V attributed to  $[Ru_3O(CH_3CO_2)_6Py_2NH_2Py]^{+0}$  redox reaction. The GPY voltammogram is rectangle-shaped suggesting a capacitive behavior attributed to double layer formation process, as it is expected for graphene. Also, it was observed broad peaks in the 0,2 to -0,2 V range attributed to pseudocapacitive processes related with interaction between electrolyte ions and oxygen groups in the graphene sheets [20].

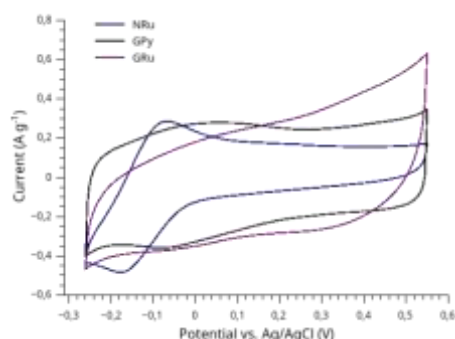


Fig. 2. Voltammogram at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  of NRu, GPY and GRu.

The GRu voltammogram resembles GPY voltammogram from 0,2 to -0,2 V but the current peaks are less evident, suggesting a limitation in that pseudocapacitive process. It could indicate that the oxygenated groups, where the process occurs, are less accessible, due to lower amount of oxygenated groups and/or lower accessibility for diffusion of ions. From 0,2 V to 0,55 V it was observed an anodic current which did not appear in GPY voltammogram, attributed to oxidation of ruthenium cluster.

The CD profile shown in Fig. 3 have a triangle shape typical of capacitive behavior, and GRu profile show a curved shape close to 0,55 V in charge profile and to -0,2 V in discharge profile due to redox reaction contribution. Capacity of the different materials was calculated with the discharge curve using Eq. (1).

$$Q = \frac{i_{dis} t_{dis}}{3.6} \quad (1)$$

With  $i_{dis}$  and  $t_{dis}$  specific discharge current and discharge time respectively. 3,6 is a conversion factor to obtain mAh. The calculated values are presented in Tab. 2.

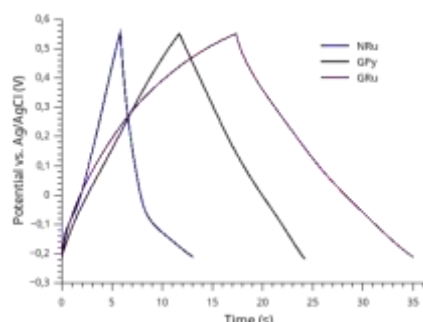


Fig. 3. CD curves at specific current of  $0,25 \text{ A g}^{-1}$  of NRu, GPY and GRu.

It is observed that at low specific currents the hybrid material exhibited a higher capacity than the other two. It was attributed to synergistic behavior of its components; the ruthenium cluster contributes storing energy through redox reactions and graphene contributes storing energy through double layer formation and adsorption of ions. Capacity limitation at high currents was associated with charge transport limitations through the hybrid material electrode.

Tab. 2. Capacity (mAh) at different specific currents of NRu, GPY and GRu.

	Specific Current ( $\text{A g}^{-1}$ )				
	0,1	0,25	0,5	1	2
NRu	1,20	0,46	0,30	0,23	0,17
GPY	0,92	0,84	0,81	0,77	0,75
GRu	1,61	1,00	0,79	0,66	0,55

#### 4. Conclusions

The characterization demonstrates that hybrid material proposed was synthesized with success. The electrochemical tests show that at low specific currents the hybrid material has better performance due to the contribution of both capacitive behavior of graphene and redox reaction of

ruthenium cluster. The limitations in its performance at high specific current, which in this work was attributed to limitations in ions transport, should be addressed.

### Acknowledgements

CAPES, Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), CNPq, L'Oréal-UNESCO-ABC, PhosAgro/UNESCO/IUPAC, Fundação Araucária and National Institute of Science and Technology of Carbon Nanomaterials (INCT-Nanocarbon).

### References

- [1] CONWAY, B. E. Similarities and Differences between Supercapacitors and Batteries for Storing Electrical Energy. **Electrochemical Supercapacitors**. p.11–31, 1999. Boston, MA: Springer US.
- [2] WANG, F.; WU, X.; YUAN, X.; et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, p. 6816–6854, 2017. Royal Society of Chemistry.
- [3] YAN, J.; WANG, Q.; WEI, T.; FAN, Z. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 4, 2014.
- [4] BROUSSE, T.; BÉLANGER, D.; CHIBA, K.; et al. Materials for Electrochemical Capacitors. **Springer Handbook of Electrochemical Energy**. p.495–561, 2017. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [5] WEI, B.; WANG, L.; MIAO, Q.; et al. Fabrication of manganese oxide/three-dimensional reduced graphene oxide composites as the supercapacitors by a reverse microemulsion method. **Carbon**, v. 85, p. 249–260, 2015. Elsevier Ltd.
- [6] WANG, W.; GUO, S.; LEE, I.; et al. Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4452, 2015.
- [7] WARREN, R.; SAMMOURA, F.; TOUNSI, F.; SANGHADASA, M.; LIN, L. Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 30, p. 15568–15575, 2015.
- [8] NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: Graphene/Ni(OH)<sub>2</sub> thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, n. July, p. 1–14, 2016. Nature Publishing Group.
- [9] GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.
- [10] MIRZAEIAN, M. M.; ABBAS, Q.; OGWU, A.; et al. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 40, p. 25565–25587, 2017. Elsevier Ltd.
- [11] ZHAI, Y.; DOU, Y.; ZHAO, D.; et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. **Advanced Materials**, v. 23, n. 42, p. 4828–4850, 2011.
- [12] AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014.
- [13] TOMA, H. E.; CUNHA, C. J.; CIPRIANO, C. Redox Potentials of Trinuclear p-0x0 Ruthenium Acetate Clusters with Ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 154, p. 63–66, 1988.
- [14] TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ALEXIOU, A. D. P.; NIKOLAOU, S.; DOVIDAUSKAS, S. Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219–221, p. 187–234, 2001.
- [15] ALEXIOU, A. D. P.; DOVIDAUSKAS, S.; TOMA, H. E. Propriedades e Aplicações de Clusters Trinucleares de Carboxilatos de Rutênio. , v. 23, n. 6, p. 785–793, 2000.
- [16] NAIDEK, N.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Covalently linked nanocomposites of polypyrrole with graphene: Strategic design toward optimized properties. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 6, p. 579–588, 2018.
- [17] BAUMANN, J. A.; SALMON, D. J.; WILSON, S. T.; MEYER, T. J.; HATFIELD, W. E. Electronic Structure and Redox Properties of the Clusters [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>+</sup>. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3342–3350, 1978.
- [18] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. C. N.-Q. S. S. 2005. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.
- [19] 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.
- [20] GUTIĆ, S.; DOBROTA, A. S.; GAVRILOV, N.; BALJOZOVIĆ, M.; PAŠTI, I. A. Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities. , v. 11, p. 8662–8682, 2016.



ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO  
DO XEROGEL DE CARBONO  
ORIUNDO DO SISTEMA TANINO-  
FORMALDEÍDO PARA  
APLICAÇÃO COMO SUPORTE  
CATALÍTICO

Mariany L. M. Gomes<sup>1\*</sup>, Gisele A. Amaral-Labat<sup>1</sup>,  
Mauricio R. Baldan<sup>1</sup>, Adriana M. da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE),  
Avenida dos Astronautas, 1758 - Jardim da Granja,  
São José dos Campos - SP - Brasil

\*[marianyludgero@yahoo.com.br](mailto:marianyludgero@yahoo.com.br)

### Resumo

O xerogel de carbono é um material orgânico, poroso, e que nesta contribuição foi obtido a partir da reação do tanino com o surfactante F-127 Pluronic e formaldeído. O pH do sistema foi ajustado para 3 a fim de obter a porosidade desejada. A secagem foi feita de forma subcrítica, seguida de carbonização. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura comprovaram a presença de esferas arranjadas em uma estrutura tridimensional. A Espectroscopia Raman mostrou a presença da banda D ao redor de 1340 cm<sup>-1</sup>, indicando uma estrutura desordenada, que pode proporcionar ao catalisador boa interação metal-suporte e estabilidade térmica. Os difratogramas de Raios X identificaram picos em  $2\theta = 24^\circ$  e  $2\theta = 44^\circ$ , sugerindo baixa cristalinidade. Ressalta-se que os xerogéis em estudo são fáceis de preparar, e tem origem barata, renovável e abundante.

**Palavras-chave:** Xerogel de carbono, tanino, renovável, suporte catalítico.

NEW RESTRICTED  
MOLECULARLY IMPRINTED  
POLYMER FOR THE  
DETERMINATION OF  
ESTROGENS FROM HUMAN  
URINE SAMPLES

H.L. de Oliveira<sup>1\*</sup>; B.C. Pires<sup>1</sup>, L.A.F. Dinali<sup>1</sup>; L.S. Teixeira<sup>1</sup>; N.S. Simões<sup>1</sup>; K.B. Borges<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, 36301-160, São João del-Rei, Minas Gerais, Brazil 1

\*hannaloliveira@yahoo.com.br; keyller@ufsj.edu.br

### Abstract

Microextraction packed sorbent (MEPS) was employed with a new restricted access molecularly imprinted polymer for the determination of estrone (E1) and estriol (E3) from human urine samples. Several parameters affecting the extraction efficiency during the procedure of sample preparation were systematically optimized, including washing solvent, sample volume, amount of adsorbent material, elution solution, eluent volume, number of cycles of aspersion/dispersion and sample pH. Mean recoveries with their respective relative standard deviations (RSD%) for E1 and E3 were  $79.47 \pm 7.06\%$  and  $69.47 \pm 1.46\%$ , respectively. The method was linear in the concentration range of 100 to 1100 ng mL<sup>-1</sup> for each hormone, with correlation coefficient of 0.9954 and 0.9952 for E1 and E3, respectively. The developed method was successfully applied in urine sample from volunteer pregnant.

**Keywords:** microextraction by packed sorbent, molecularly imprinted polymer, restricted access material, estrogens, human urine.

### 1. Introduction

Hormones produced from cholesterol have three main groups: estrogens, androgens or progestogens<sup>[1]</sup>. Estrogens, such as estrone (E1) and estriol (E3), are characterized by their phenolic ring, responsible for biological activity such as human growth and reproduction.

Currently, these estrogens are a type of prescription drugs for the control of symptoms that involve menopause, physiological disorders and the treatment of prostate and breast cancer. Due to increasing use and potential risks to human health, estrogens have attracted the attention of researchers<sup>[2,3]</sup>.

Since the concentrations of these estrogens in human urine are very low, it is important to isolate and preconcentrate these analytes using an efficient method of sample preparation prior to analysis. A recent technique of sample preparation is Microextraction Packed Sorbent (MEPS). MEPS is suitable for small sample volumes (biological samples) and also for larger sample volumes (environmental samples)<sup>[4,5]</sup>. An adsorbent material that may be employed in MEPS is the Molecularly Imprinted Polymer (MIP). MIP has specific recognition sites, stereochemically shaped from the template molecule (e.g., a drug of interest)<sup>[6]</sup>. There is currently a new adsorbent material that is the result of the combination of MIP with Restricted Access Material (RAM) called RAM-MIP<sup>[7]</sup>. A molecularly restricted polymer coated with bovine serum albumin (RAMIP-BSA). Initially, the MIP was synthesized and then covered with two hydrophilic monomers (hydroxyl methyl methacrylate and glycerol dimethacrylate). This material was subjected to the crosslinking reaction with glutaraldehyde and BSA to obtain a

surface protein encapsulation of MIP<sup>[8,9]</sup>. Therefore, the objective of this work was to apply a new restricted access molecularly imprinted polymer (RA-MMIP-HM-BSA) for the determination of E1 and E3 from human urine samples by MEPS and HPLC-UV. The main parameters that affected the preparation of the sample were evaluated. After the preparation and validation of the sample, the method was applied in the analysis of urine sample of the volunteer pregnant.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

All reagents and solvents employed were of HPLC grade. The water was distilled and purified using a Millipore Milli-Q Plus<sup>®</sup> system. Estrogen Standards were obtained from Sigma Aldrich.

Chromatographic analyzes were performed on HPLC Agilent<sup>®</sup>. Data was acquired and the instrument was software controlled by Agilent Open LAB Chromatography Data System.

### 2.2. Methodology

**Microextraction in packed sorbent (MEPS):** Initially, RA-MMIP-HM-BSA (material adsorbent) was packaged in the MEPS syringe, but to evaluate the applicability of the material on MEPS, it is essential that the factors capable of influencing the extraction efficiency be evaluated. Some parameters such as the effect of pH, amount of material, aspersion and dispersion cycles, elution solvent, volume of sample and eluent, and reuse of the material. Therefore, some conditions to initiate the sample preparation were chosen: 1 aspersion/dispersion cycle, 3 mg amount of material adsorbent, 100  $\mu\text{L}$  of water for conditioning, 200  $\mu\text{L}$  of human urine sample (40  $\mu\text{g mL}^{-1}$  of each hormone); 200  $\mu\text{L}$  of wash solvent (water) and 200  $\mu\text{L}$  of elution solvent (methanol: acetic acid, 9: 1, v/v) solution). After the extraction step, the eluent solvent was collected and evaporated in an oven at 60  $^{\circ}\text{C}$ . Finally, the analytes were resuspended

in methanol and an aliquot of 20  $\mu\text{L}$  was analyzed by HPLC-UV.

**Method validation:** The linearity of the method was determined by the analytical curve with seven different concentrations (linear range of 100 to 1100  $\text{ng mL}^{-1}$ ). It was also calculated the correlation coefficient,  $r$ , which is a parameter that allows to evaluate the quality of the obtained curve, because the closer to 1.0, the less the dispersion of the experimental points in the set and the uncertainty of the calculated regression coefficients.

The precision of the developed method represents the dispersion of results between independent assays. The assays were repeated from the same sample, considering the defined conditions. Repetition was determined by analyzing human urine samples ( $n = 6$ ) at three different concentrations of each hormone (250.0, 550.0 and 950.0  $\text{ng mL}^{-1}$ ) on the same day and under the same condition experimental. This parameter should be expressed by means of the relative standard deviation (RSD%), not exceeding 15%. Accuracy, however, represents the agreement between the result of an analysis and a reference value. It was measured as the percentage of the difference between the nominal concentration and the measurement. The accuracy was expressed by the relative error (RE%), and values outside the range of  $\pm 15\%$  of the nominal value are not allowed.

The robustness of a chromatographic method was evaluated by varying the parameters such as flow rate (0.95, 1.00 and 1.05  $\text{mL min}^{-1}$ ), proportion of mobile phase methanol: acetonitrile: water (65: 10: 5, 60: 20: 20, 60: 25: 15, v/v/v) and injection volume (37, 40 and 43  $\mu\text{L}$ ). ANOVA test was applied with the significance level set at  $p\text{-value} < 0.05$ . Stability test was performed using human urine samples spiked with hormones at two different concentrations (250.0 and 950.0  $\text{ng mL}^{-1}$ ), which were subjected to 12 h at room temperature, freeze/thaw cycles, 48 h



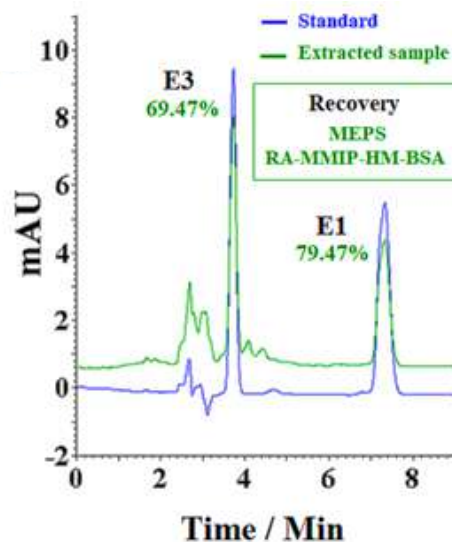
and 96 h of freezing for finally be analyzed. The t-test (student) was applied to compare with fresh samples, with significance level  $p$ -value  $< 0.05$ .

**Human urine samples:** Human urine sample (51 mL) were obtained from one pregnant volunteer (eighth month of gestation) and stored in a freezer until use (24 h after collection). For the studies that involved urine testing, informed consent was obtained from volunteers recruited and the study protocol was implemented and approved in accordance with the Commission on Ethics with Research Involving Human Beings of Universidade Federal de São João del-Rei (CEPSJ) (CAAE: 96382618.4.0000.5151). Initially, in a 10 mL flask was added 150  $\mu\text{L}$  of hydrochloric acid ( $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ) and the volume was completed with urine samples. Subsequently, the solution was left in a water bath for 1 h at  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , then the pH was adjusted to 10.0 using a solution of sodium hydroxide ( $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ) and finally the solution was centrifuged for 3 min at 2000 rpm.

### 3. Results and discussion

After a bibliographic review, the method was optimized to reach an adequate separation of E1 and E3. This separation was performed using the following chromatographic conditions: mobile phase methanol: acetonitrile: water (60: 20: 20,  $v/v/v$ ), room temperature, flow rate of  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ , injection volume of 20  $\mu\text{L}$  and Phenomenex® Gemini C18 column ( $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) and  $\lambda = 290 \text{ nm}$ . After the optimization of the method, the sample preparation was optimized using MEPS. The optimized parameters were washing solvent (water), sample volume (250  $\mu\text{L}$ ), amount of material (4 mg), elution solution (methanol: acetic acid (9: 1,  $v/v$ )), eluent volume (200  $\mu\text{L}$ ), number of cycles of aspersion/dispersion (4 cycles) and pH sample (4.0). In **Figure 1**, it is possible to observe the chromatographic separation of the estrogens using standard solution and

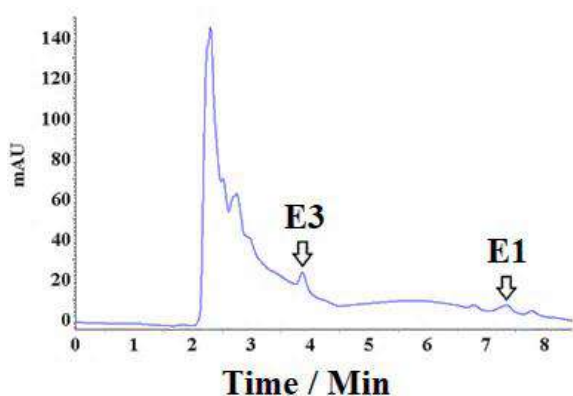
the chromatogram of an enriched sample extracted in order to show the recovery of the analytes present sample, in both chromatograms the concentration is  $40 \mu\text{g mL}^{-1}$  each estrogen.



**Figure 1.** Chromatograms referring to standard solution at  $40 \mu\text{g mL}^{-1}$  and human urine hydrolyzed spiked with the E3 and E1 at  $40 \mu\text{g mL}^{-1}$  showing the recoveries of analytes using MEPS with RA-MMIP-HM-BSA.

Subsequently, the validation of the method was performed, and linearity was satisfactory with values of  $r$  equal to 0.9954 and 0.9952 for E1 and E3, respectively. In addition, the results were also satisfactory for both the precision and the accuracy of the method, with RSD% below 15% and RE% between -15 and 15% (the values of RSD% are between 1.15 and 3.45% (intra-day) and between 0.16 and 1.72% (inter-day); the RE% values are between -2.61 and 14.22% (intra-day) and between -2.05 and 13.54% (inter-day)). The results obtained in both the robustness tests (RSD% = 3.03-4.72% for E3 and 3.33-12.42% for E1;  $p$ -values = 0.1164-0.7763 for E3 and 0.3349-0.6798 for E1) and stability tests (RSD% = 3.59-14.01% for E3 and 3.56-14.71% for E1;  $p$ -values = 0.0641-0.6992 for E3 and 0.1970-0.8063 for E1) presented values of RSD% below 15%. In addition, the  $p$ -values are above 0.05, that is, they represent

statistically equal results for all groups evaluated, and also, under the conditions studied, it is possible to use the samples, since they were stable. Finally, the method was able to determine the estrogens studied in a urine sample given by a pregnant volunteer. From the chromatogram shown in **Figure 2**, it was possible to determine the concentration of E3, and also, E1. For E3, by means of the linear equation, it was possible to determine the concentration of 719.90 ng mL<sup>-1</sup>. The mass excreted by this volunteer was 36.72 µg. For E1, the concentration determined was 507.01 ng mL<sup>-1</sup>. The excreted mass was 25.86 µg.



**Figure 2.** Chromatogram referring to analysis of the real urine sample from a pregnant volunteer.

#### 4. Conclusions

MEPS has been shown to be a simple, inexpensive and easy to use technique, since it uses small amounts of solvents (µL) and adsorbent material (mg). In addition, it shows good results in extractions of E1 (79.47%) and E3 (69.47%). These results were only satisfactory for both hormones because of the similarity between their molecular structures. The validation of the developed analytical methodology showed good linearity, precision and accuracy results in accordance with the recommendations and requirements available in the literature. For the tests of robustness and stability it was possible to see that there was no significant difference between the groups of variables tested. Then finally, it can be said that the

new analytical method was robust and stable within the limits studied and is in accordance with the resolutions on biological analysis available in the literature. The new method was applied satisfactorily in urine sample from a pregnant volunteer.

#### Acknowledgements

CNPq, FAPEMIG, CAPES e Rede Mineira de Química.

#### References

- [1] LARSEN, P. R. et al. Williams Textbook of Endocrinology, Elsevier - Health Sciences Division, Philadelphia, 2002.
- [2] CIOFI, L. et al. Fully-automated on-line solid phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometric analysis at sub-ng/L levels of selected estrogens in surface water and wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 1283, p. 53-61, 2013.
- [3] CHEN, L. et al. Facile synthesis of magnetic covalent organic framework nanobeads and application to magnetic solid-phase extraction of trace estrogens from human urine. **Journal of Chromatography A**, v. 1567, p. 136-146, 2018.
- [4] ABDEL-REHIM, M. Recent advances in microextraction by packed sorbent for bioanalysis, **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2569-2580, 2010.
- [5] ABDEL-REHIM, M. Microextraction by packed sorbent (MEPS): A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 701, p. 119-128, 2011.
- [6] ALLENDER, C. J. et al. Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 195, p. 39-43, 2000.
- [7] BUSZEWSKI B. et al. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 42, p. 198-213, 2012.
- [8] FIGUEIREDO, E. C. et al. Restricted access molecularly imprinted polymer capped with albumin (RAM-MIP-BSA), BR Pat., PII020120153394, 2012.
- [9] MORAES, G. O. I. et al. A new restricted access molecularly imprinted polymer capped with albumin for direct extraction of drugs from biological matrices: The case of chlorpromazine in human plasma. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 7687-7696, 2013.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA A EXTRAÇÃO DE ATENOLOL EM MATRIZES BIOLÓGICAS

A.T.M. Silva<sup>1\*</sup>; B.C. Pires<sup>1</sup>, L.A.F. Dinali<sup>1</sup>, K.B. Borges<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São João del-Rei  
\*email: annytalita@hotmail.com

### Abstract

The development of materials capable of selectively adsorb an analyte has become a widely used tool. In this work, a MMIP was developed for the selective extraction of ATL in biological fluids. ATL is a selective  $\beta$ -blocker that induces myocardial contraction. The synthesis of the material was performed in three stages: first, the synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles; second, the modification of nanoparticles using TEOS; finally,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  was coated with MIP. This material was characterized: by SEM that shows the material was heterogeneous and irregular, suitable for adsorption processes. By TG, the MMIP was degraded around 320 °C. By the BET method, it was possible to classify the pores as micropores. Finally, by XRD it was confirmed that as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was coated the peak intensity decreased, i.e. the coating attributed amorphous characteristic. The material developed together with the MSPE technique has shown promise for selective ATL extraction in complex matrices.

**Palavras-chave:** MMIP, atenolol, material characterization.

### 1. Introdução

A utilização da técnica de impressão molecular vem se tornando uma poderosa ferramenta na preparação de materiais poliméricos com a capacidade de reconhecer seletivamente as moléculas

alvo por meio de suas cavidades, sendo capazes de imitar o comportamento de sítios de sorção dos receptores naturais, tais como enzima-substrato. Estes materiais apresentam vantagem como seletividade, estabilidade química, resistência a altas temperaturas e capacidade de adsorção<sup>[1,2]</sup>.

Os componentes de um processo de impressão molecular incluem: molécula molde, monômero funcional, agente de ligação cruzada, iniciador radicalar e solvente compatível tanto com a molécula molde quanto com o monômero. Como molécula molde foi escolhida o atenolol (ATL). O ATL é um  $\beta$ -bloqueador seletivo (segunda geração), que bloqueia especificamente os receptores  $\beta_1$ , ou seja, induz os efeitos inibitórios como a contração do miocárdio, assim controlando a pressão arterial. Por se tratar de um fármaco básico o monômero utilizado deve ser ácido, para assim favorecer as interações entre os dois reagentes<sup>[3]</sup>. Com isso, foi utilizado o ácido tereftálico.

Tanto o polímero molecularmente impresso – MIP – quanto o polímero não impresso (NIP – sua síntese ocorre sem a presença da molécula molde) serão sintetizados revestindo as partículas magnéticas, previamente preparadas, com intuito que uma camada polimérica se forme ao redor dessas partículas. E assim, poder fazer uso da propriedade magnética que é intrínseca as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo assim esse material será empregado como adsorvente na técnica extração em fase sólida magnética (MSPE).

O objetivo desse trabalho é a síntese e caracterização de um MIP magnético (MMIP) para a extração de ATL em amostras biológicas.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Os reagentes utilizados na síntese das partículas magnéticas e em suas modificações: cloreto de ferro II e III adquiridos da Êxodo Científica (Hortolândia, SP, Brasil), tetraetil ortosilicato – TEOS – obtido na Merck (Darmstadt, Hessen, Alemanha), hidróxido de amônio –  $\text{NH}_4\text{OH}$  – adquirido Qhemis (Indaiatuba, SP, Brasil). Os solventes utilizados foram o etanol comprado na Dinâmica Química (Indaiatuba, SP, Brasil) e a Água que foi destilada e purificada utilizando o equipamento Millipore Milli-Q Plus (Bedford, MA, Estados Unidos).

Os reagentes utilizados na síntese do MIP: atenolol, ácido tereftálico, etilenoglicol dimetacrilato foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, Estados Unidos) e o 4,4'-azo-bis-(4-ciano pentaenóico) da Santa Cruz Biotechnology (Dallas, Texas, Estados Unidos). Os solventes utilizados: na síntese acetonitrila – grau HPLC – obtido da J. T. Baker (Cidade do México, México) e dimetil sulfóxido, Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brasil).

### 2.2. Metodologia

#### 2.2.1. Síntese do MIP

Primeiramente, a síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre da seguinte forma: são solubilizados 15 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 10 mmol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 80 mL de água destilada à 80 °C, em um erlenmeyer, para formação de uma solução amarelo claro. Então, 50 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28% (v/v) foram adicionados gota a gota na solução mudando sua cor para o preto. A reação foi mantida a 80 °C por

30 min. O precipitado obtido (nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi filtrado e lavado repetidamente com água destilada até o pH das lavagens se tornasse neutro, em seguida, o precipitado foi seco a 60 °C durante 24h. Em um segundo momento foi realizada a modificação das nanopartículas utilizando TEOS ( $\text{SiO}_2$ ), o que resulta em  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ . Para isso foram utilizadas 600 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  adicionados em 60 mL de solução de etanol : água (5 : 1, v/v), sendo sonicada por 20 min. Em seguida, 10 mL de solução 28% (v/v) de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 4 mL de TEOS foram adicionados a suspensão rapidamente e a reação mantida a temperatura ambiente com agitação contínua por 12h. O precipitado obtido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ) foi lavado repetidamente com água destilada até o pH das lavagens se tornar neutro. Por fim, o precipitado foi seco a 60 °C durante 24h.

Por último, a síntese do material polimérico ocorre da seguinte maneira: em um frasco foram colocados 0,25 mmol de atenolol (molécula molde) e 1,0 mmol de ácido tereftálico (TFA – monômero funcional) e dissolvidos em 7 mL de acetonitrila e 3 mL de dimetilsulfóxido, enquanto em outro frasco foram adicionados 240 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  e 7 mL de acetonitrila e 3 mL de dimetilsulfóxido. Ambos os frascos foram deixados em banho ultrassom por 1h para solubilização da molécula molde e do monômero e dispersão das partículas magnéticas, respectivamente. Em seguida, o conteúdo dos dois frascos foram misturas sob constante agitação e acrescentados ao frasco 6 mmol de etilenoglicol de dimetacrilato (EGDMA – reticulante) e 40 mg de 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) (iniciador radicalar). A mistura foi deixada no ultrassom por 30 min. O frasco foi selado e a polimerização realizada a 80 °C sob agitação por 24h. O material foi lavado com solução de metanol e ácido acético (9 : 1, v/v), seguida de metanol e, por fim, água destilada para a remoção da molécula molde e reagentes remanescentes da

síntese, respectivamente. Por fim, as partículas foram secas a 60 °C durante 24h.

O NIP foi sintetizado da mesma descrita anteriormente, porém sem a adição da molécula molde, o atenolol.

### 2.2.2. Caracterização do material

O material foi caracterizado por meio de diferentes técnicas com o intuito de avaliar a morfologia, tamanho dos poros, estruturas químicas e algumas propriedades do material, como a estabilidade térmica. Sendo elas: Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e método BET.

## 3. Resultados e Discussões

A síntese do material polímero revestindo as partículas magnéticas foi bem sucedida, já que o material apresentou a propriedade magnética característica das nanopartículas de ferro, como pode ser visto na Fig. 1.



Fig. 1. Exemplificação da propriedade magnética do MMIP.

A partir da caracterização do material foi possível fazer algumas conclusões que se seguem. Por meio do DRX é possível conhecer a estrutura cristalina do material. Pode ser observado na Fig. 2(1) os difratogramas dos materiais sintetizados, sendo em (A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (B)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , (C) MMIP e (D) MNIP. É possível visualizar a presença de seis picos na Fig. 2(1A) que é bem característico da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), conforme a literatura. Entretanto, tem-se

que considerar a possibilidade da presença de traços da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que pode ter sido formando durante a síntese. Porém, como ambas possuem a propriedade magnética, para esse estudo diferenciá-las não é relevante<sup>[4]</sup>. Nos demais difratogramas – Fig. 2(1B, 1C, 1D) – há uma diminuição na intensidade dos picos em relação ao da magnetita, isso se deve ao revestimento da partícula magnética, o que atribui ao material uma característica amorfa. Isso pode ser confirmado pela presença de um pico alargado em  $2\theta = 20^\circ$ .

Por TG foi possível avaliar a estabilidade térmica do material. A Fig. 2(2) mostra as curvas de todos os materiais sintetizados, podendo observar que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  perdem menos de 10% de massa no intervalo de temperatura estudado (30 a 800 °C), o que indica que esses dois materiais possuem alta resistência térmica. Enquanto que o material polimérico do MMIP e do MNIP se decompõe mais rápido em torno de 320 e 300 °C, respectivamente. Ao final da decomposição do MMIP e MNIP é possível observar que cerca de 10% de massa não se decompõe, essa massa corresponde às partículas magnéticas e as modificadas, como já foi comentado, que não se fundem na faixa de temperatura estudada.

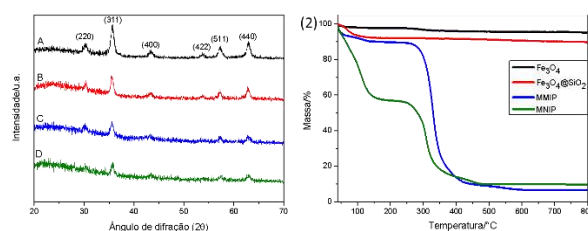


Fig. 2. (1) difratogramas e (2) curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados.

Pelas análises por MEV é possível observar as estruturas morfológicas dos materiais. A Fig. 3 traz as imagens com ampliações de 500 × e 1500 ×. Pode-se notar que os materiais possuem uma

superfície composta de partículas irregulares, heterogêneas e com tamanhos não uniformes, o que favorece a existência de porosidade, assim contribuindo para uma maior capacidade de adsorção.

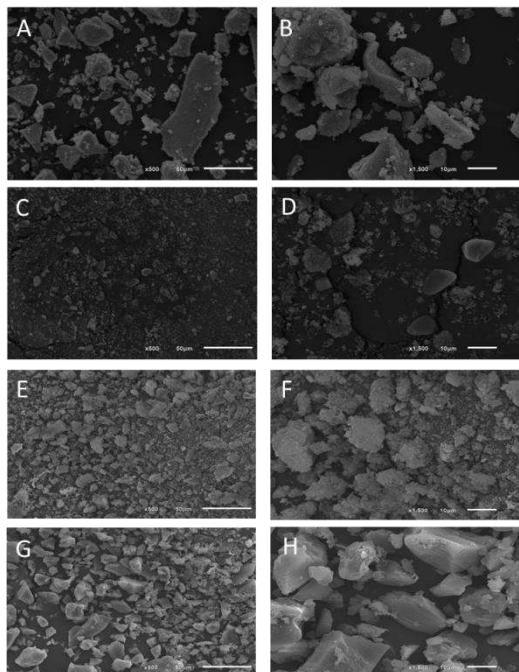


Fig. 3. MEV dos materiais sintetizados: A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  500 $\times$ ; B)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  1500 $\times$ ; C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  500 $\times$ ; D)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  1500 $\times$ ; E) MMIP 500 $\times$ ; F) MMIP 1500 $\times$ ; G) MNIP 500 $\times$ ; H) MNIP 1500 $\times$ .

Pelo método BET é possível conseguir informações texturais dos materiais. A partir dessa técnica obteve a área superficial, o volume e o diâmetro do poro, que estão representados na Tab. 1.

Tab. 1. Dados obtidos a partir das análises pelo método BET.

	MMIP	MNIP
Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	154,380	238,062
Volume do poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	0,732	0,615
Diâmetro do poro (Å)	17,422	18,711

Teixeira *et al.* (2001) trouxeram a classificação dos poros de acordo com os valores de diâmetro<sup>[5]</sup>. Tanto para o MMIP

quanto para o MNIP os valores de diâmetro foram menores que 20 Å, assim são classificados como microporos.

Com os resultados das caracterizações, observa-se que os materiais sintetizados se mostram promissores em processos de adsorção.

#### 4. Conclusões

A síntese do polímero molecularmente impresso magnético foi bem realizada, com o material apresentando a propriedade magnética. As caracterizações mostraram o potencial do material para aplicação em processos adsorptivos. Devido a esses fatores o MMIP será empregado na técnica de extração em fase sólida magnética com o intuito de retirar o ATL em fluidos biológicos.

#### Agradecimentos

A Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ, ao Laboratório de separações - LASEP e a todas as agências de fomento (CAPES, FAPEMIG e CNPq).

#### Referências

- [1] VASAPOLLO, G. et al. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. **Internacional Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 9, p. 5908-945, Set. 2011.
- [2] SILVA, A. T. M. et al. Efficient molecularly imprinted polymer as a pipette-tip solid-phase sorbent for determination of carvedilol enantiomers in human urine. **Journal of Chromatography B**, v. 1061-1062, p. 399-410, Set. 2017.
- [3] FIGUEIREDO E. C. et al. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 48, n. 3, p. 361-375, Jul./Set. 2008.
- [4] WANG, W. et al. A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition. **Talanta**, v. 78, p. 327-332, 2009.
- [5] TEIXEIRA V. G. et al. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, n. 6, p. 808-818, 2001.



Desenvolvimento de reforço  
tridimensional em prótese de membro  
inferior por meio de costura manual  
em compósito de fibra de  
Carbono/Epóxi

E.J.G. Putini\*; R.A.C Rafanhim, R.M Di  
Benedetto, F.M.O. Campos,  
A.C.Ancelotti, G.F. Gomes,  
1 Universidade Federal de Itajubá  
\*edric@unifei.edu.br

### Resumo

Uma das principais dificuldades encontradas na literatura no desenvolvimento de próteses carbono/epóxi é a suscetibilidade à delaminação por carregamentos fora do plano. Este trabalho tem como objetivo produzir uma prótese fibra de carbono/epóxi com reforços tridimensionais por intermédio de costura com fios de aramida. Foram produzidas duas próteses pelo processo de VARTM com os mesmos parâmetros de processo, uma sem reforço e outra com reforço. Para fabricação da peça com reforço foi produzido um molde particionado com furos por impressão 3D, a fim de acomodar as camadas de fibra sendo que os furos foram utilizados como guias para a costura manual. Os protótipos foram submetidos a ensaios de compressão. A velocidade do ensaio foi de 5mm/min, até 1000N e 2000N. Um sistema de emissão acústica foi instalado na máquina universal para o monitoramento da delaminação. A análise acústica mostrou que a prótese reforçada apresentou maior resistência a delaminação do que a prótese sem reforço, entretanto a prótese reforçada suportou uma carga de 1700N em compressão enquanto a prótese sem reforço suportou 2000N.

**Palavras-chave:** Prótese, Reforço tridimensional, Delaminação.



## Obtenção e caracterização de quitosana produzida pelo fungo *Cunninghamella elegans*

Leticia B. C. da Silva (IC)<sup>1</sup>, Regiamara R. Almeida (PG)<sup>1</sup>,  
Stephanne Y. B. de Carvalho (PG)<sup>1</sup>, Luiz G. de L. Guimarães (PQ)<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>DCNAT/UFSJ – Universidade Federal de São João del Rei – Praça  
Dom Helvécio, 74 – Fábricas, 36301-160 – São João del Rei – MG.  
\*lbclarindo@gmail.com

### Abstract

The development of materials capable of selectively adsorb an analyte has become a widely used tool. In this work, a MMIP was developed for the selective extraction of ATL in biological fluids. ATL is a selective  $\beta$ -blocker that induces myocardial contraction. The synthesis of the material was performed in three stages: first, the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles; second, the modification of nanoparticles using TEOS; finally, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> was coated with MIP. This material was characterized: by SEM that shows the material was heterogeneous and irregular, suitable for adsorption processes. By TG, the MMIP was degraded around 320 °C. By the BET method, it was possible to classify the pores as micropores. Finally, by XRD it was confirmed that as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was coated the peak intensity decreased, i.e. the coating attributed amorphous characteristic. The material developed together with the MSPE technique has shown promise for selective ATL extraction in complex matrices.

**keywords:** MMIP, atenolol, material characterization.





## SÍNTESE DE NANOGEL DE QUITOSANA LIGADO AO ÁCIDO CINÂMICO PARA ENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cinnamomum SSP*

S. Y. B. de Carvalho (PG)<sup>1\*</sup>; R. R. Almeida (PG)<sup>1</sup>; L. B. C. da Silva (IC)<sup>1</sup>; L. G. de L. Guimarães (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DCNAT/UFSJ – Universidade Federal de São João del Rei – Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, 36301-160 – São João del Rei – MG.

\*stephanneyonarabc@gmail.com

### Resumo

Os óleos essenciais têm ganhado destaque por apresentarem potencial biológico. Porém, as suas aplicações práticas permanecem limitadas, decorrente das características apresentadas pelos seus constituintes, como instabilidade, alta volatilidade e pouca solubilidade em água. Uma alternativa empregada para contornar esse problema é a encapsulação de óleos essenciais utilizando biopolímeros. Entre os biopolímeros, a quitosana tem se destacado, por apresentar características como baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e abundância. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo desenvolver um nanogel de quitosana ligado ao ácido cinâmico para ser aplicado na encapsulação do óleo essencial de *Cinnamomum ssp.*. O nanogel foi obtido por meio da ligação de cadeias hidrofóbicas do ácido cinâmico nos grupos aminos presentes na estrutura da quitosana. A eficiência de encapsulação do óleo essencial pelo nanogel foi determinada por gravimetria, sendo observada uma eficiência igual a 39%. Os resultados obtidos demonstram que o nanogel apresentou eficiência na encapsulação do óleo essencial de *Cinnamomum ssp.*.

**Palavras-chave:** Óleo essencial, nanogel, quitosana, ácido cinâmico.

### Agradecimentos

Agradecimentos a CNPq, FAPEMIG, CAPES, FQMat e UFSJ.



## CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LIQUOR NEGRO E IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA REGENERAÇÃO ÓSSEA

Charpentier MPF<sup>1</sup>; Almeida-Mattos P<sup>1\*</sup>; Pupin AJM<sup>1</sup>; Prates RA<sup>2</sup>; Labat-Marcos R<sup>2</sup>; Amaral-Labat G<sup>1</sup>; Lenz e Silva GFB<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Escola Politécnica (USP); <sup>2</sup> Biofotônica - UNINOVE  
\*s.patriciaalmeida@gmail.com

### Resumo

Materiais de carbono possuem características interessantes para aplicações biomédicas, considerando a biocompatibilidade e estrutura porosa que podem melhorar a regeneração tecidual. A recuperação cirúrgica, principalmente de procedimentos ortopédicos, requer regeneração adequada para substituição do osso lesionado e infecções pós-operatórias podem comprometer esse processo. O objetivo deste estudo foi desenvolver um material de carbono impregnado com nanopartículas de prata capaz de melhorar a regeneração celular e reduzir quadros de infecção. Um resíduo da indústria de papel e celulose foi utilizado com precursor do material de carbono e sintetizado via polimerização. As nanopartículas de prata foram produzidas por via química em diferentes concentrações e adsorvidas na superfície do material. A microestrutura foi avaliada por MEV-EDS e RAMAN. A eficiência antibacteriana foi analisada por testes microbiológicos utilizando bactérias gram-negativas (*Escherichia Coli*). Os resultados demonstraram diâmetro médio de poros adequado para crescimento de células ósseas e redução da proliferação bacteriana ente 18 e 24%.

Palavras-chave: Carvão Ativado, Nanopartículas de Prata, Antibacteriano, Biomaterial.

### Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Código de Financiamento: 001.

## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE BIOMATERIAL COMPÓSITO DE CARBONO E ÓXIDO DE GRAFENO

Almeida-Mattos P<sup>1\*</sup>; Amaral-Labat G<sup>1</sup>, Kido W<sup>2</sup>,  
Labat-Marcos R<sup>2</sup>, Lenz e Silva GFB<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>Escola Politécnica (USP); <sup>2</sup>Biofotônica - UNINOVE  
\*s.patricialmeida@gmail.com

### Resumo

Estima-se que em 2015 os gastos com implantes ortopédicos no Brasil foram de quase U\$ 2 milhões de dólares, valor que representa grande impacto aos cofres públicos. O desenvolvimento de materiais mais eficientes e de menor custo significa melhores prognósticos e menor impacto financeiro para a administração pública. O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar um compósito de carbono e óxido de grafeno para aplicações médicas em reparo ósseo com características estruturais ideais e baixo custo de produção. O compósito, sintetizado via polimerização química, posteriormente foi submetido a tratamentos térmicos. Aspectos microestruturais foram avaliados por MEV, RAMAN e BET. As análises mostraram as características de porosidade do compósito e comprovam a presença de grafeno ao longo de toda a superfície. Análises de toxicidade celular mostraram adesão celular na superfície do compósito e pouca alteração de atividade mitocondrial. Tais achados sugerem que este compósito possui potencial para aplicações em reparo tecidual.

**Palavras-chave:** Biomaterial, Carbono, Óxido de Grafeno, Reparo Ósseo

### Abstract

In 2015 the costs of orthopedic implants in Brazil were almost \$ 2 million dollars, an amount that represents a great impact to the public coffers. The development of more efficient and lower cost composite

materials and devices means better prognosis and less financial impact for the public institutions that finance such procedures. The objective of this work was to produce and characterize a carbon and graphene oxide composite for medical applications in repair with optimal structural characteristics and low production cost. The composite was synthesized via chemical polymerization and subsequently subjected to thermal treatments. Microstructural aspects of the material were evaluated by MEV, RAMAN and BET. The analyzes showed the porosity characteristics of the composite and verified the presence of graphene sheets along the entire surface. Cell toxicity analyzes showed cellular adhesion at the composite surface and little alteration of mitochondrial activity.

### 1. Introdução

As correções de fraturas ósseas, em muitos casos, exigem colocação de próteses, biomateriais e substâncias indutoras de formação óssea<sup>[1]</sup>.

No Brasil, grande parte das cirurgias de implantes ortopédicos é custeada pelo Sistema Único de Saúde. Dados apontam que no ano de 2011, mais de 300 mil cirurgias ortopédicas foram realizadas no país<sup>[2]</sup>. Em 2008 o mercado de biomateriais movimentou cerca de U\$ 25,6 bi mundialmente, o Brasil investiu aproximadamente U\$ 1,7 bi de dólares em biomateriais<sup>[3]</sup>.

Especificidades estruturais, físicas, químicas e mecânicas são modificadas em escala manométrica e atualmente, utilizadas em áreas de medicina e saúde para o desenvolvimento de dispositivos para entrega controlada de moléculas, e/ ou genes (*drug-delivery* e *gene-delivery*), regeneração tecidual, de órgãos e medicina regenerativa [4,5].

No âmbito de aplicações médicas, os derivados de carbono vêm sendo utilizados no desde meados de 1830 [6,7]. A alta porosidade, em diferentes diâmetros confere aos derivados de carbono características importantes de conectividade, a área de superfície interna sugere que o biomaterial apresenta boa interação com compostos externos, como, por exemplo, na adsorção de poluentes, fármacos e, provavelmente, servindo como suporte e como catalisador físico para a proliferação celular [8,9].

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

O compósito foi preparado a partir de dois materiais. O primeiro, resíduo de liquor negro proveniente da indústria de papel e celulose, obtido via polimerização química em meio alcalino. A este, foi adicionado óxido de grafeno, sintetizado por via química a partir de grafite.

### 2.2. Metodologia

A polimerização para obtenção do sólido poroso utilizou formaldeído, resorcinol e PMMA. Imediatamente antes da solidificação do polímero, foi adicionado ao recipiente, 1% de óxido de grafeno. Após síntese e secagem, o compósito foi submetido a tratamento térmico a 900°C em atmosfera inerte (Ar). Posteriormente, o material passou por processo de lavagem em sistema Soxhlet para remoção de sais e impurezas.

Aspectos estruturais deste compósito foram avaliados por microscopia eletrônica

de varredura em diferentes magnificações em equipamento modelo FEI-Inspecc F50. O espalhamento Raman foi realizado no espectrômetro LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific®). Foi utilizado laser verde (514,5 nm) e espectro entre 400-3600 cm<sup>-1</sup>.

## 3. Resultados e Discussões

Avaliações relacionadas à estrutura e superfície do material em que é possível observar poros ao longo de toda a superfície interna e externa do material em formatos irregulares.

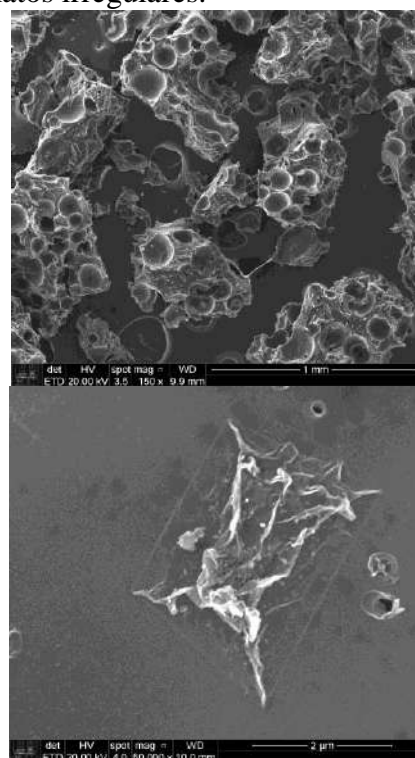


Fig. 2. Micrografias de compósito carbono associado ao óxido de grafeno. Imagens em diferentes magnificações, obtidas via microscopia eletrônica de varredura.

eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	89.43	93.05	819.20	5.12	0.5625	1.0080	0.6461	1.0000
O K	8.77	5.28	23.67	14.94	0.0071	0.9627	0.1091	1.0000
Na K	1.39	0.76	29.34	14.10	0.0080	0.8728	0.4931	1.0017
S K	1.75	0.68	75.98	7.17	0.0154	0.8539	1.0128	1.0141
Cl K	0.39	0.14	14.99	17.30	0.0033	0.8121	1.0173	1.0191
K K	0.27	0.09	8.97	28.43	0.0024	0.8079	1.0394	1.0350

Fig. 3. Espectro EDX – compostos de superfície do material.

É possível observar a presença de folhas de grafeno aderidas em toda a superfície

do compósito, e ainda, o alto teor de carbono presente na amostra. Já com relação à porosidade e área de superfície, as diferenças entre as duas amostras sugerem que a associação de óxido de grafeno neste modelo promove alterações importantes na estrutura do compósito com aumento considerável de área de superfície e discreta alteração em volume de microporos.

Tabela 1. BET - área de superfície ( $S_{BET}$ ) e volume de microporos ( $V_{DR}$ ) do compósito de carbono e grafeno.

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{DR}$ ( $cm^3/g$ )
Carbono	579	0,36
Ca+GO	1278	0,320

#### 4. Conclusões

Os resultados iniciais deste estudo comprovam a eficiência na síntese de um compósito de carbono associado a óxido de grafeno resultando em um material de alta porosidade, alto teor de carbono em sua composição e resultados de avaliação de viabilidade e proliferação celular promissores para futuras aplicações biológicas.

#### Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Código de Financiamento: 001



#### Referências

[1] 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 engineering conceptions – a 21st century perspective. **Bone Research**, v.3, p. 216-248, 2013.

[2] DATASUS. Sistema de Internações Hospitalares (SIHSUS). Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde. Disponível

em: <http://datasus.saude.gov.br> Acesso em 15 dez. 2018.

[3] MARQKETS AND MARKETS. Reports Orthopedic Devices. Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/orthopedicdevice-280.html>>. Acesso em 03/12/2018.

[4] REN, Z.; LAN, Y.; WANG, Y. Aligned Carbon Nanotubes. XVI. Berlin: **Hardcover**. 2013.

[5] MARTINS-JÚNIOR, P. A.; ALCÂNTARA, C. E.; RESENDE, R. R.; FERREIRA, A. J. Carbon Nanotubes: Directions and Perspectives in Oral Regenerative Medicine. **J. Dent. Research**, v.92, n.7, p. 575-583, 2013.

[6] ALKHATIB, A. J.; ZAILAEY, K. A. Medical and environmental applications of Activated Charcoal: Review Article. **European Sci. Jornal**, n. 11, v. 3, p. 50-56, 2015.

[7] JONES, A. L.; VOLANS, G. Management of self poisoning: recent advances. **B.M.G.** n. 319, p. 1414–17, 1999.

[8] MARSH, H.; HEINTZ, E. .; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Introduction to carbon Technologies. **Alicante:Universidad**, 1997.

[9] DONATI, D.; ZOLEZZI, C.; TOMPA, P.; VIGANÒ, A. Bone grafting: historical and conceptual review, starting with old manuscript by Vittorio Putti. **Acta Orthop.** v. 78, n.1, p. 19-25, 2007.



COMPÓSITO DE FIBRA DE  
CARBONO/EPÓXI COM FIOS DE  
LIGA DE MEMÓRIA DE FORMA –  
UMA ANÁLISE ESTATÍSTICA

D. M. Junqueira<sup>1\*</sup>, E. L. O. R. Junqueira<sup>2</sup>, R. M. Di  
Benedetto<sup>2</sup>, G. F. Gomes<sup>1</sup>, A. C. Ancelotti Junior<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IEM - UNIFEI; <sup>2</sup> IFQ - UNIFEI

\*thejunqueira@gmail.com

### Resumo

Neste trabalho, fios de liga de memória de forma (SMA) foram inseridos em diferentes posições e espaçamentos dentro de laminados compósitos de fibra de carbono/epóxi com o objetivo de avaliar a influência destes parâmetros através do módulo de armazenamento ( $E'$ ). Utilizando a ferramenta estatística de planejamento de experimentos (DOE) foi realizado um arranjo fatorial completo (*full factorial*) que possibilitou a parametrização de várias configurações de corpos de prova com a presença do fio de liga de memória de forma. Os experimentos foram conduzidos via análise dinâmica mecânica (DMA) para obtenção do módulo de armazenamento de cada configuração do arranjo fatorial. Através das análises dos experimentos, foi obtido um equacionamento capaz de prever o comportamento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função de sua posição e espaçamento no compósito. Além disso, pode-se constatar que os fatores de maior influência no módulo de armazenamento são sua posição no laminado e a interação entre a posição vs. espaçamento.

**Palavras-chave:** DOE, DMA, Smart Materials, Nitinol, CFRP.



## FIBRA GEL DE POLIACRILONITRILA ANTICHAMA

H.B. Ferreira<sup>1\*</sup>, C.F.A. Von Dollinger<sup>1</sup>, L.C. Pardini<sup>2</sup>  
1 ITA; 2 ITA/DCTA

hbferreira@gmail.com

### Resumo

A fibra PAN é uma das três principais fibras sintéticas e tem se destacado para uso em sistemas de proteção térmica, entretanto, é considerada inflamável por possuir um índice limitante de oxigênio de apenas 18%. Sendo assim, é altamente estratégico modificá-la de forma a torná-la antichama, a alternativa proposta por este estudo é submetê-la à hidrólise alcalina controlada para promover a quebra de grupos nitrílicos e possibilitar a impregnação de um elemento metálico refratário. Foi utilizada uma fibra PAN têxtil, KOH como agente hidrolisante e Ca, K, Ba, Al e Sr como elementos metálicos refratários. As hidrólises foram feitas em autoclave e no final obtido um pó de fibra gel antichama. Foram utilizadas as análises de Fluorescência de raios-X e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. As análises confirmaram que a fibra PAN têxtil sofreu hidrólise pela quebra dos grupos nitrílicos e pela incorporação dos elementos metálicos.

**Palavras-chave:** fibra antichama, hidrólise alcalina, fibra gel, fibra PAN antichama.



EVALUATION OF C/SiC HYBRID  
MATRIX ELECTROCHEMICAL  
BEHAVIOR FOR APPLICATION  
TO SUPERCAPACITOR  
ELECTRODES

L.K.F. Faria<sup>1\*</sup>; M.A.M. Souza, A. F. Batista, L.C.  
Pardini<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Afiliação 1; <sup>2</sup>Afiliação 2

\*lohanafaria@outlook.com

## Abstract

In the present work, hybrid carbon and silicon carbide (C/SiC) matrix composites containing different SiC mass ratios (5, 10, 20 and 40%) were obtained. From the obtained materials it was possible to evaluate the electrochemical behavior by cyclic voltammetry (VC), in view of the application on double layer supercapacitor electrodes (EDLC). The carbon matrix acts as a conductive substrate together with silicon carbide nanowires that were formed by interstitial reactions between molten liquid silicon and the porous glassy carbon structure. The morphological characteristics as well as the SiC nanowire formation could be verified by Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with electron gun (FEG) and X-ray diffraction (XRD). **Key words:** carbon, silicon carbide, cyclic voltammetry, supercapacitor and electrochemistry.

**Key words:** carbon, silicon carbide, cyclic voltammetry, supercapacitor and electrochemistry



# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A DUAL PRINTED AND COATED POLYMER FOR SELECTIVE EXTRACTION OF ESTROGENS

H.L. de Oliveira\*; B.C. Pires, L.A.F. Dinali; L.S. Teixeira; N.S. Simões and K.B. Borges\*

*Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, 36301-160, São João del-Rei, Minas Gerais, Brazil*

\*hannaloliveira@yahoo.com.br; keyller@ufsj.edu.br

## Abstract

A dual coated and printed polymer was synthesized and characterized by the selective extraction of estrogens (Estriol – E3 and Estrone – E1) from biological samples. Magnetic Molecular Imprinting Polymer (MMIP) was synthesized using E1 as template and methacrylic acid as functional monomer and coated using hydrophilic monomers and Bovine Serum Albumin (BSA). The synthesized materials were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric Analyzes (TGA), Point of Zero Charge (PZC), Protein exclusion test, Scanning Electron Microscopy (SEM), Adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub>, Angle of contact and wettability, where all steps of synthesis were confirmed.

**Keywords:** Synthesis, Characterization, Polymer, MMIP, Estrogens.

## 1. Introduction

Estrogens are characterized by their phenolic ring, responsible for biological activity, such as human growth and reproduction<sup>[1]</sup>. The concentrations of these estrogens in human urine are found in low concentrations, as in the case of Estriol (E3) and Estrone (E1). Thus, several sample preparation techniques have been employed in the preconcentration of these analytes present in biological samples. The use of these extraction techniques provides improved instrumental response and also reduces the

presence of interferers in complex matrices<sup>[2]</sup>. Molecularly Imprinted Polymer (MIP) is currently being widely used as adsorbent materials in solid phase extraction (SPE) and especially in miniaturized techniques<sup>[3,4]</sup>. The objective of this work was to synthesize and characterize a double printed and coated polymer for simultaneous and selective extraction of E3 and E1 from biological samples.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

All reagents and solvents employed were of high purity. The water was distilled and purified using a Millipore Milli-Q Plus<sup>®</sup> system. Estrogen Standards were obtained from Sigma Aldrich.

**Instrumentation:** Fourier Transform Infrared (FTIR) analyzes were performed using a Fourier transform spectrometer (Shimadzu, IRAffinity-1, Kyoto, Japan), operating between 4000 and 400 cm<sup>-1</sup>, by the conventional method (KBr pellet), using about 5% by weight. Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtained using a TM3000 Hitachi Analytical Table Top microscope (Tarrytown, NY, USA) with acceleration of tension at 20 kV; the sample was applied on a carbon tape. Thermogravimetric Analyzes (TGA) were performed in a thermocouple 2950 Thermal Analysis Instrument, (TA

Instruments, New Castle, DE, USA) with a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under nitrogen flow (50 mL min<sup>-1</sup>) from 25 to 600 °C. Adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub> were obtained by a surface area and porosity analyzer, using Autosorb-iQ2. The Barrett–Joyner–Halenda (BJH) estimated pore volumes and sizes. The specific areas were determined using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation.

Protein exclusion analysis was determined by molecular absorption spectroscopy in the visible region employing a Varian-Agilent Cary 5000 Probe UV-Vis spectrophotometer (Agilent Technologies, Palo Alto, California, USA) and a quartz cuvette with an optical path of 10 mm.

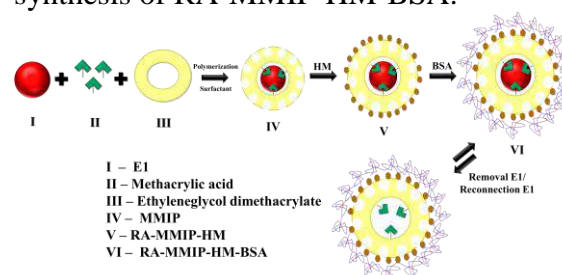
## 2.2. Methodology

**Synthesis of adsorbent materials:** For the preparation of the MMIP, 1 mmol of E1, 1 mmol of benzalkonium chloride (surfactant), and 4 mmol of MAA were dissolved in 10 mL of chloroform and sonicated for 5 min to form the pre-polymerization complex. This solution was transferred to an amber flask containing 84 mg of 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) and 20 mmol of EGDMA, and placed in an ultrasonic bath for 10 min. It was then left in an oven at 80 °C for 24 h. The obtained polymer was triturated, sieved in a 100-mesh sieve and washed for E1 removal with methanol: acetic acid solution (9: 1, v/v). After washing, the MIP was dried in oven at 60 °C for 48 h.

To obtain a restricted access mesoporous molecularly imprinted polymer coated with hydrophilic monomers (RA-MMIP-HM), the MMIP was coated only with HM as follows: 1.0 g MMIP, 7.5 mmol of 2-hydroxyethyl methacrylate, 0.5 mmol of glycerol dimethacrylate and 35 mL of chloroform were placed in a 50 mL Falcon tube. The tube was sonicated for 10 min and then left in an oven at 60 °C for 24 h. After drying, the RA-MMIP-HM was washed again with

ultrapure water: methanol solution (1: 1, v/v) and finally dried at 60 °C for 24 h.

To obtain RA-MMIP-HM-BSA, the material was first coated with HM as previously described. This material was then encapsulated with BSA as follows: 1.0 g RA-MMIP-HM and 20 mL of BSA solution (1 %, m/v). The solution was stirred by vortex for 1 min and then left for 30 min on a beaker. Finally, excess BSA was withdrawn and 5.0 mL of 25% glutaraldehyde solution were added. The tube was vortexed for 1 min and then left on a bench for 5 h. Finally, excess glutaraldehyde was withdrawn. Thereafter, 10.0 mL of sodium borohydride (1%) was added to the material and the solution was vortexed for 1 min and allowed to stand for 15 min. The excess sodium borohydride was removed. The Falcon tube was placed in an oven at 60 °C for 24 h. After drying, the RA-MMIP-HM-BSA was washed again with ultrapure water: methanol solution (1:1, v/v) and finally dried at 60 °C for 24 h. All procedures were performed in the same manner for the mesoporous non-imprinted polymer (MNIP), but in the absence of the TM (E1). **Figure 1** shows a scheme of the synthesis of RA-MMIP-HM-BSA.



**Figure 1.** Scheme of the RA-MMIP-HM-BSA synthesis.

## 3. Results and discussion

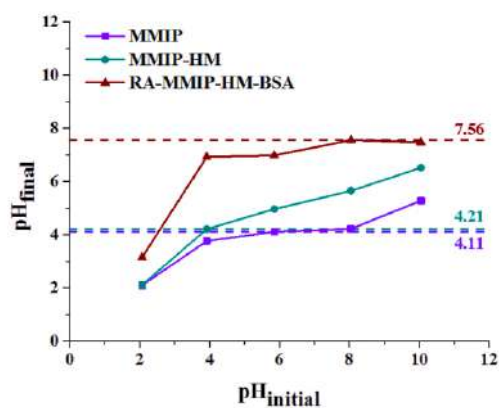
### 2.1. Characterization of the MMIP, RA-MMIP-HM, and RA-MMIP-HM-BSA

**FTIR:** The FTIR spectra of adsorbent materials which are very similar. In addition to the presence of the characteristic absorption bands of the MAA and EGDMA functional groups used in the synthesis of MMIP, there is also the presence of bands referring to HM and

BSA used in the MMIP coating stage. For example, the bands at approximately  $3500\text{ cm}^{-1}$  occur because of stretching of the hydroxyl groups from the MAA. This can be confirmed because of the intense band at about  $1750\text{ cm}^{-1}$  referring to the stretching of the C=O bond of the carboxyl group of MAA and also of HM for RA-MMIP-HM and RA-MMIP-HM-BSA. There is also in this region ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) an overlap with the vibration of elongation of the hydroxyl group from the adsorbed water. In addition, also at approximately  $3500\text{ cm}^{-1}$ , there are overlapping bands corresponding to vibrations ( $\text{NH}_2$  and  $\text{NH}$ ) from BSA to RA-MMIP-HM-BSA. Bands at approximately  $3000\text{ cm}^{-1}$  refer to the C-H stretch of the  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  groups. The bands at  $1260\text{ cm}^{-1}$  and  $1160\text{ cm}^{-1}$  were attributed to the symmetrical and asymmetric stretching of the C-O bond of the ester functional group from EGDMA and also from HM to RA-MMIP-HM and RA-MMIP-HM-BSA<sup>[5]</sup>.

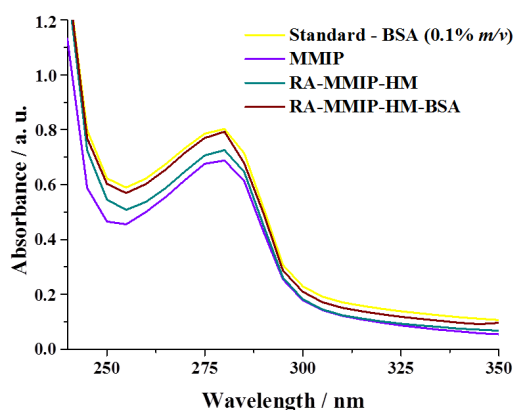
**TGA:** For all materials it was possible to observe a thermal event below  $100\text{ }^\circ\text{C}$  because of the loss of mass (about 10 %) relative to moisture and compounds that were not consumed during the synthesis of the materials. For the MMIP and RA-MMIP-HM-BSA, it was possible to observe the second thermal event around  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , referring to the rapid mass loss (about 70 %) related to the decomposition of these materials. Soon after the second event, it was possible to observe a mass loss of approximately 20 % that is related to the degradation of possible solids (products) that were obtained after the decomposition of the materials. It was also possible to observe the third thermal event at approximately  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , related to the greater loss of mass of this material (around 60 %) related to its decomposition. After the third event, it was possible to observe a mass loss of approximately 10 %, related to the degradation of possible solids that were obtained after the decomposition of the materials.

**PZC:** The PZC provides an analysis of the behavior of the electric charges present on the surfaces of the adsorbent materials<sup>[6]</sup>. Therefore it is possible to indicate the pH value where the balance of positive and negative charges on the surfaces of the materials is zero. As an example, if the pH value of the solution is above  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , the surface will be negatively charged, i.e., deprotonated, and theoretically favoring the adsorption of cationic species. Conversely, if the pH value is below  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , the surface of the adsorbent material will be protonated, i.e., positively charged, and favoring the adsorption of anion species. From **Figure 2**, it is possible to observe the PZC of the adsorbent materials.



**Figure 2.** PZC of the materials.

**Protein exclusion:** By means of the protein exclusion test it is possible to verify if the obtained material was coated with BSA correctly and if the exclusion of the macromolecules was efficient. The percentage of protein exclusion for each material was 85 % MMIP, 91 % RA-MMIP-HM, and 99 % RA-MMIP-HM-BSA. The results indicate that the doubly coated material excludes almost completely the proteins, while the uncoated material adsorbs a small amount of proteins, and RA-MMIP-HM presented an intermediate exclusion. The absorption curves obtained by UV-Vis analyzes of the standard BSA solution and the three materials synthesized after contact with the BSA (protein) solution are shown in **Figure 3**.



**Figure 3.** Protein exclusion of the materials.

**SEM:** The SEM images obtained from the adsorbent materials making possible an evaluation of the structural morphology of these materials. Both materials showed heterogeneous, irregular, and indefinite morphologies. This result was already expected due to the synthesis of the MMIP being of the in bulk type induced by heating<sup>[7]</sup>.

**Angle of contact and wettability:** The test was made with a drop of water in contact with the surface of each of the three synthesized materials. It is important to note that when the value of  $\theta$  is greater than  $90^\circ$  the material is considered hydrophobic; on the other hand, if  $\theta$  is less than or equal to  $90^\circ$  the material is hydrophilic; and if  $\theta$  is equal to  $0^\circ$ , the material is considered superhydrophilic<sup>[8]</sup>. In MMIP and RA-MMIP-HM, the drops of water in contact with the surfaces of the materials form contact angles equal to  $0^\circ$ , indicating that they are superhydrophilic. In RA-MMIP-HM-BSA, the angle formed between the contact of the water droplets with the surface of the material is higher than  $90^\circ$ , presenting hydrophobic properties. An important observation is that the hydrophobic material is the doubly coated material, indicating that the BSA coating is present on the surface of the material and that, because of this coating, the materials become more hydrophobic.

**Specific surface area, porosity and pore size distribution:** The data were determined by the BET adsorption

equation and also by the BJH method using  $N_2$  adsorption/desorption isotherms. The results show that RA-MMIP-HM-BSA presents a large surface area ( $155.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and mesoporous ( $112.7 \text{ \AA}$ ).

#### 4. Conclusions

The materials were synthesized correctly and the characterizations, mainly of RA-MMIP-HM-BSA, presented some properties as: hydrophobicity, characteristic bands of the reagents used in the synthesis, high degradation temperature, large specific surface area and pore volume, irregular and heterogeneous surface.

#### Acknowledgements

CNPq, FAPEMIG, CAPES e Rede Mineira de Química.

#### References

- [1] GUEDES-ALONSO, R. et al. Liquid chromatography methodologies for the determination of steroid hormones in aquatic environmental systems. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 3, p. 14-27, 2014.
- [2] BORGES, K.B. et al. Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2015.
- [3] de OLIVEIRA, H.L. et al. Novel restricted access material combined to molecularly imprinted polymer for selective magnetic solid-phase extraction of estrogens from human urine. *Microchemical Journal*, v. 149, p. 104043, 2019.
- [4] FLOREZ, D.H.A. et al. Magnetic solid phase extraction employing a novel restricted access material based on mesoporous polyaniline coated with hydrophilic monomers and casein for determination of antibiotics in milk samples. *Microchemical Journal*, In Press, 2019.
- [5] de OLIVEIRA, L.L.G. et al. Synthesis and application of restricted access material-ion imprinted poly(allylthiourea) for selective separation of  $Cd^{2+}$  and humic acid exclusion. *Reactive & Functional Polymers*, v. 134, p. 93-103, 2019.
- [6] ZHANG, Y.-L. et al. Sorption of carbamazepine from water by magnetic molecularly imprinted polymers based on chitosan- $Fe_3O_4$ . *Carbohydrate Polymers*, v. 97, p. 809-816, 2013.
- [7] SILVA, C.F. et al. Rational design of a molecular imprinting polymer for dinotefuran: Theoretical and experimental studies aiming the development of an efficient adsorbent for microextraction by packed sorbent. *Analyst*, v. 143, p. 141-149, 2018.
- [8] LU, Z. et al. Thermal, mechanical, and surface properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) polymer modified cementitious composites for sustainable development. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, p. 46177-46184, 2018.



MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF  
HYBRID MATRIX CARBON /TiC  
COMPOSITES

<sup>1</sup> M. M. Duque<sup>1\*</sup>; L. C. Pardini<sup>2</sup>; C. F. A. Von  
Dollinger<sup>3</sup>

ITA (Ciências e Tecnologias Espaciais), ITA  
(Engenharia Aeronáutica e Mecânica), <sup>3</sup> IAE / (AMR -  
Divisão de Materiais).

**Abstract**

Advances stemming from the twentieth century pushed research into materials to meet new technologies that required materials with increasingly specific properties. Structural components are constantly subjected to stresses, either mechanical or thermal. Many aerospace systems are subjected to very high temperatures, which can reach 2000 °C, as in the case of the turbofan type engines, common in commercial aircrafts. Therefore, it is necessary to develop and improve ablative materials, such as titanium carbide. In this work it was developed a process to obtain a hybrid Carbon/TiC matrix, in which the concentration of Ti varied between 10%/weight and 40%/weight. The microscopic changes were monitored and evaluated by microscopy and image analysis.

**Keywords:** Carbon, Titanium, Hybrid Matrix, Microscopy.

**Acknowledgements**

Thanks to IAE and ITA for providing space and materials for research development.



## Efeitos da adição de nanocarbonos no processo de sinterização de carbetos de silício

V. F., Bindo<sup>1\*</sup>; G.F.B. Lenz e Silva<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Universidade de São Paulo (PMT-USP)  
\*vitorbindo@usp.br

### Resumo

Atualmente, o carbetos de silício recebe muita atenção devido as suas aplicações, tais como ferramentas de corte, rolamentos e trocadores de calor, dentre outras. No entanto, a obtenção de peças rígidas deste material é limitada devido as técnicas empregadas que encarecem o produto. A partir disso, este trabalho visa demonstrar o efeito da adição de nanocarbonos, sendo estes, grafeno, nanotubos e negro de fumo, na sinterização do carbetos de silício. As amostras possuem dois teores de nanocarbonos (0,1% e 0,5%) em peso de SiC, e foram tratadas em 1600°C por 2h em forno horizontal sob fluxo contínuo de Argônio. As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a microestrutura e interação entre os nanocarbonos e o carbetos de silício. Os resultados mostraram que os nanocarbonos agiram como sinterizantes.

**Palavras-chave:** Carbetos de silício, grafeno, negro de fumo, nanotubos, sinterização



PREPARAÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO DA CASCA  
DE CEBOLA PARA A PRODUÇÃO  
DE BIOCHAR

Batista, S.K.M.<sup>1\*</sup>; Monaro, D. L. G.<sup>2</sup>; Plens, A.C.O.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Sorocaba; <sup>2</sup> Universidade

Metodista de Piracicaba

\*sidneikaique\_m.batista@hotmail.com

### Abstract

The objective of the present work was to prepare and characterize the onion peel, onion processing residue, by means of the immediate analysis, determining the moisture content (15%), volatile matter (74.3%), ashes (%) and fixed carbon (8%). We proceeded to obtain the specific mass of the shell in different physical characteristics, in nature (1.41 g / cm<sup>3</sup>), crushed (1.64 g / cm<sup>3</sup>) and washed (1.43 g/cm<sup>3</sup>), investigating its behavior of adsorption under different initial pH values by means of the zero load test, reaching a value of 4.4. We also tried to determine the thermal behavior of this biomass through the thermogravimetric analysis, comparing the results obtained with the literature, thus enabling the application of onion bark to produce biochar, that characterizes it as a sustainable alternative for the utilization of this agricultural residue.

**Keywords:** Biochar, Description, Onion Peel, Sustainability.

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESTRUTURAS DE CARBONO EM AEROGÉIS DE CELULOSE NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

L. K. Lazzari\*<sup>1</sup>, D. Perondi<sup>2</sup>, V. B. Zampieri<sup>2</sup>, A. J. Zattera<sup>2</sup>, R. M. C. Santana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre - RS; <sup>2</sup> Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul - RS

\*lidia\_lazzari@yahoo.com.br

### Resumo

A substituição de estruturas de carbono, tais como o grafeno e nanotubos de carbono, pelo biochar torna-se interessante visto que este último se apresenta com custo consideravelmente inferior e propriedades semelhantes as demais estruturas. Por isso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da adição de biochar, produzido a partir da pirólise de resíduos de celulose, de forma a substituir as nanoplaquetas de grafeno, na resistência a compressão de aerogéis de celulose. Os aerogéis produzidos foram caracterizados quanto a densidade aparente e resistência a compressão. Os aerogéis produzidos são extremamente leves, pois apresentam densidade aparente inferior a  $0,033 \text{ g cm}^{-3}$ . Com a adição das estruturas de carbono aos aerogéis de celulose apresentaram resistência a compressão semelhantes, ao mostrado pelo biochar, indicando que apresenta potencial para ser utilizado na substituição de estruturas de carbono comercialmente utilizadas, tal como as nanoplaquetas de grafeno.

**Palavras-chave:** aerogéis, biochar, celulose, resistência a compressão.

### 1. Introdução

A utilização de estruturas de carbono (grafeno e nanotubos de carbono) como precursor em aerogéis têm se tornado atrativo devido suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. A adição destes materiais em aerogéis agregam propriedades como

hidrofobicidade e compressibilidade as notáveis propriedades dos aerogéis, como baixa densidade e elevada porosidade [1,2].

Nos últimos anos, o desenvolvimento de aerogéis produzidos a partir de diferentes formas alotrópicas de carbono, tais como o grafeno e os nanotubos, atraíram atenção devido as suas propriedades superiores. A utilização de precursores orgânicos, como fonte de matéria-prima carbonosa, ao serem submetidos ao processo de pirólise, produzem um resíduo sólido carbonáceo (biochar) que possui elevado valor energético, além de ser um produto de valor agregado, que pode ser usado para muitos propósitos, tais como, reforça em aerogéis [3,4,5].

Diversos autores trazem pesquisas no desenvolvimento de aerogéis de celulose e formas alotrópicas de carbono, tais como: o óxido de grafeno [1,6,7] e os nanotubos de carbono [8,9] (como fonte de carbono) para diferentes aplicações. Entretanto, o custo elevado e a toxicidade destes precursores, associado as difíceis e caras tecnologias, além dos equipamentos envolvidos no preparo prejudicam a sua produção em larga escala [6,8].

Considerando as propriedades mecânicas inferiores dos aerogéis de celulose, são necessários estudos de aditivos de reforço mais eficientes para a melhoria das mesmas. Por isso, o objetivo do presente trabalho foi substituir as nanoplaquetas de grafeno por biochar e avaliar a influência deste na resistência a compressão dos aerogéis de celulose.



## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Os materiais utilizados na produção dos aerogéis foram: celulose *Pinus elliotti* (Trombini – RS), resíduo da indústria de papel e celulose (IPUSA - Uruguai) e nanoplaquetas de grafeno - NPG (Strem Chemicals, INC. – EUA).

### 2.2. Metodologia

Inicialmente a celulose foi moída em um moinho de pedras por 5 horas a 4500 rpm, para obtenção da suspensão de celulose com concentração de fibras de celulose 1,43%. O biochar (BC) foi produzido a partir da pirólise do resíduo de celulose com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, tempo de isoterma de 60 min, temperatura final de operação de 800 °C e fluxo de N<sub>2</sub> de 150 mL min<sup>-1</sup>.

Os aerogéis foram produzidos a partir da metodologia apresentado por Lazzari et al.<sup>[10]</sup>. Inicialmente a suspensão de celulose foi centrifugada e ao sobrenadante foi adicionado o BC ou NPG nas concentrações de 50 e 100% (em relação a massa de celulose). O sobrenadante foi drenado sobre o precipitado e agitado por mais 5 min. A suspensão final foi sonificada por 30 minutos e amplitude de 50% (capacidade máxima do equipamento - 500W). Por fim, a suspensão foi congelada em um ultrafreezer em moldes quadrados e então liofilizada por 72 horas sob vácuo a - 45°C.

Os aerogéis foram caracterizados quanto a densidade aparente e resistência a compressão, em um equipamento universal de ensaios EMIC - modelo DL 2000 (Brasil), com velocidade de compressão de 1,3 mm min<sup>-1</sup>, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em 20, 50 e 70% da sua espessura inicial, conforme adaptação da norma ASTM D695-15.

## 3. Resultados e Discussões

Os aerogéis produzidos foram nomeados conforme descritos na Tab. 1, que também apresenta a densidade aparente dos aerogéis.

Tab.1 – Nomenclatura e densidade aparente dos aerogéis.

Nome	Conc. NPG (%)*	Conc. BC (%)*	Densidade aparente (g cm <sup>-3</sup> )
AC	-	-	0,017±0,001
AC50NPG	50	-	0,028±0,001
AC100NPG	100	-	0,029±0,001
AC50BC	-	50	0,026±0,001
AC100BC	-	100	0,033±0,002

Nota: \*Concentrações de NPG e BC em relação a concentração de celulose.

Avaliando os dados da Tab. 1, nota-se que com a adição das NPG's e do BC, o valor calculado da densidade aparente dos aerogéis apresenta um aumento de até 94%. Este aumento dá-se devido ao aumento de partículas sólidas à suspensão de celulose.

Yang et al.<sup>[11]</sup> também observaram este comportamento em seus aerogéis de celulose microcristalina e nanoplaquetas de grafeno, tendo um aumento na densidade duas vezes maior para o aerogel com concentração de celulose/nanoplaquetas de 1:1, em comparação ao aerogel de celulose microcristalina.

A Fig. 1 apresenta a fotografia dos aerogéis. Na figura, é possível observar que os aerogéis AC100BC e AC100NPG apresentam uma coloração uniforme, mostrando que a mistura do BC e das NPG na suspensão de celulose foi homogênea, sendo a mais escura a que contém NPG. E também, que a estrutura tridimensional dos aerogéis é composta por poros de tamanhos diversos.

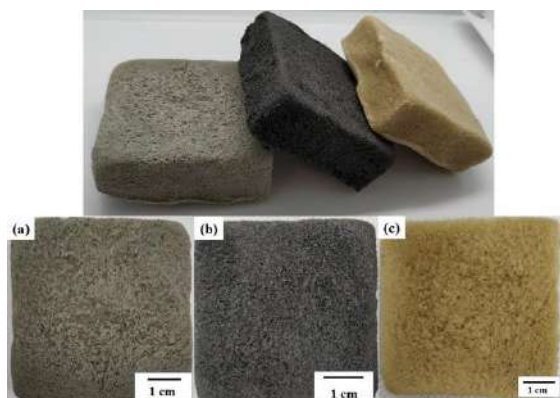


Fig. 1 – Fotografia dos aerogéis: (a) AC100BC, (b) AC100NPG e (c) AC.

A Fig. 2 apresenta as curvas de tensão-deformação dos aerogéis, onde nota-se que as mesmas exibem um comportamento de deformação semelhante ao de espumas. Os aerogéis sofreram uma deformação plástica, deformação de 0 a 60%, de forma irreversível. Após esta região, devido a estrutura densamente comprimida os aerogéis tornam-se resistentes, e por isso a tensão aumenta rapidamente.

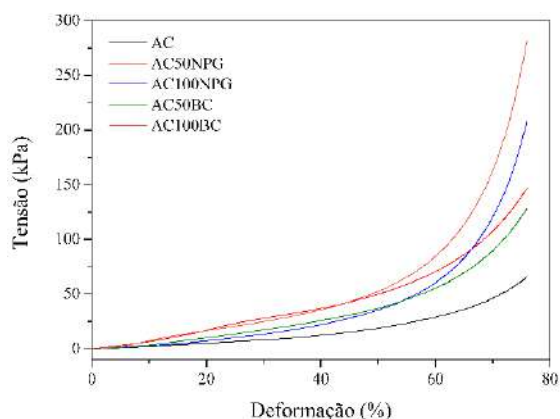


Fig. 2 – Curva de tensão x deformação dos aerogéis.

A Fig. 3 apresenta os resultados encontrados para o ensaio de resistência a compressão para uma deformação de 20, 50 e 70% das amostras de aerogéis.

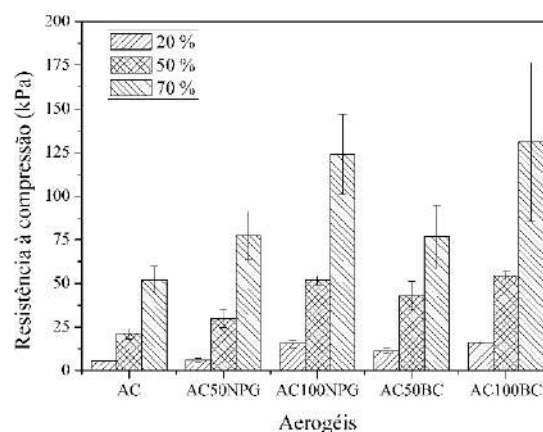


Fig. 3 – Resistência à compressão dos aerogéis com deformação de 20, 50 e 70% do corpo de prova.

Em todas as deformações avaliadas o comportamento é o mesmo, há um aumento da resistência à compressão. Para a deformação de 70% do corpo de prova, este aumento foi de 50 e 160% nos aerogéis com a adição de 50 e 100 %m/m das estruturas de carbono, respectivamente, seja para as NPG ou o BC. Fazendo uma comparação entre os aerogéis com a adição de estruturas de carbono, os mesmos apresentaram valores semelhantes de resistência à compressão. Vale ressaltar que devido a heterogeneidade da estrutura tridimensional dos aerogéis formada durante o congelamento dos mesmos, o desvio padrão obtido no ensaio apresentou-se elevado, principalmente na deformação de 70% do corpo de prova.

#### 4. Conclusões

Com a adição das estruturas de carbono, obteve-se um aumento na resistência a compressão dos aerogéis de celulose, isso ocorre devido ao aumento da fração de sólidos presente na suspensão de celulose. Além disso, a substituição das nanoplaquetas de grafeno pelo biochar mostrou-se eficaz, pois os aerogéis com as diferentes estruturas apresentaram semelhante resistência à compressão, em ambas deformações dos corpos de prova. Com isso, pode-se concluir, que é possível utilizar uma matéria-prima que pode ser produzida a partir de resíduo agrícola e de baixo custo, como o biochar, na

substituição de estruturas de carbono comercialmente utilizadas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Universidade de Caxias do Sul (UCS).

## Referências

- [1] XIANG, C. et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose-reduced graphene oxide aerogel for efficient removal of organic liquids and dyes. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 1872-1883, 2019.
- [2] LI, J. et al. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as the highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 2934-2941, 2014.
- [3] SKOUTERIS, G. et al. The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 399-410, 2015
- [4] LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196-201, 2013.
- [5] P. BASU, Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory, Academic Press, 2010.
- [6] MI, H. Y. et al. Highly compressible ultra-light anisotropic cellulose/graphene aerogel fabricated by bidirectional freeze drying for selective oil absorption, **Carbon**, v. 132, p. 199-209, 2018.
- [7] WAN, C.; LI, J. Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding, **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 172-179, 2016.
- [8] CONG, L. et al. High-performance graphene oxide/carbon nanotubes aerogel-polystyrene composites: Preparation and mechanical properties, **Materials Letter**, v. 214, p. 190-193, 2018.
- [9] HWANG, H. C. et al. Flexible carbonized cellulose/single-walled carbon nanotube films with high conductivity. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 168-175, 2018.
- [10] LAZZARI, L. K. et al. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods. **Cellulose**, v. 24, p. 3421-3431, 2017.
- [11] YANG, J. et al. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high

thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage. **Carbon**, v. 98, p. 50-57, 2016.

- [12] KARADAGLI, I. et al. Production of porous cellulose aerogel fibers by an extrusion process. The **Journal of Supercritical Fluids**, v. 106, p. 104-114, 2015.

## PROPRIEDADES DO BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A.C. Santos<sup>1\*</sup>; W. V. F. C. Batista<sup>1</sup>; R. Cunha<sup>1</sup>;  
H.F. Gorgulho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São João del Rei

\*anaclaudia.ufsj@gmail.com

### Abstract

In Brazil, the sugarcane industry produces a large amount of waste. After extracting sugarcane juice, sugarcane bagasse is generally used as a fuel to incinerate ovens in the same sugar mills, producing coal that is burned at high temperatures without monitored conditions. Under controlled conditions it is possible to obtain activated carbon, which can be used in different applications. In this context, this work aimed to study some properties of BC biochar samples heated in different atmospheres. In general, it was observed that the properties were maintained in the FTIR analyzes. Higher mass loss occurred for the heated material without inert atmosphere and reduction of the specific surface area for the higher temperature pyrolyzed bagasse. In addition, XRD analysis has shown that the introduction of inert gas causes an increase in material crystallinity.

**Keywords:** Sugarcane bagasse, biochar, pyrolysis.

### Resumo

No Brasil, a indústria de cana-de-açúcar produz uma grande quantidade de resíduos. Depois de extraído o suco da cana, o bagaço de cana-de-açúcar (BC) é geralmente usado como um combustível para incinerar fornos nas mesmas usinas de açúcar, produzindo carvão que é queimado em altas temperaturas, sem condições monitoradas. Em condições controladas é possível obter o biocarvão ativado, que pode ser utilizado em diferentes aplicações. Neste contexto, este trabalho teve o objetivo de estudar algumas propriedades de amostras de

biocarvão de BC aquecidos em diferentes atmosferas. De modo geral, observou-se que as propriedades foram mantidas nas análises de FTIR. Ocorreu maior perda de massa para o material aquecido sem atmosfera inerte e redução da área superficial específica para o bagaço pirolisado em temperatura mais elevada. Além disso, as análises de DRX mostraram que a introdução de gás inerte causa um aumento da cristalinidade do material.

**Palavras-chave:** Bagaço de cana-de-açúcar, biocarvão, pirólise.

### 1. Introdução

No Brasil, a indústria de cana-de-açúcar produz uma grande quantidade de resíduos. Depois de extraído o suco da cana, o bagaço de cana-de-açúcar, que é um subproduto volumoso, é geralmente usado como um combustível para incinerar fornos nas mesmas usinas de açúcar, produzindo carvão contendo grandes quantidades de óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio.<sup>[1,2]</sup> A composição desse carvão pode variar de acordo com o material utilizado, com o solo e fertilizantes de onde foi coletado o bagaço e com os parâmetros do processo de incineração, como o tempo, a temperatura e a porcentagem de umidade do material incinerado.<sup>[3]</sup>

O carvão obtido pelas usinas é queimado a temperatura muito altas, sem condições monitoradas. Dessa forma, esse carvão torna-se um resíduo industrial, sem descarte adequado.<sup>[1,3]</sup> Em condições controladas é possível obter o biocarvão ativado, que pode ser utilizado em diferentes aplicações. Nos últimos anos, a indústria de materiais

## INFLUÊNCIA DE GRUPOS NITROGENADOS NA CAPACITÂNCIA DE ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR

A. C. Rodrigues<sup>1\*</sup>; M. G. C. Munhoz<sup>1</sup>, B. S. Pinheiro<sup>1</sup>, A. F. Batista<sup>1</sup>, G. A. Amaral-Labat<sup>2</sup>, A. Cuña<sup>3</sup>, J. T. Matsushima<sup>4</sup>, J. S. Marcuzzo<sup>1</sup>, M. R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE;

<sup>2</sup>Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

<sup>3</sup>Universidad de la Republiaca, Uruguay; <sup>4</sup>FATEC – Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos.

\*alinerodrigues\_1@msn.com

### Resumo

Materiais de carbonosos tem sido estudado ostensivamente em aplicações como eletrodos de supercapacitores. Boa condutividade elétrica, diversos tipos de porosidades, área superficial, inércia química, entre outras são propriedades que atraem pesquisadores para tal aplicação. As fibras de carbono ativadas de origem têxtil além disto, possuem baixo custo e grande versatilidade de forma física, mantendo uma estrutura tridimensional. Neste trabalho foi investigado o papel do nitrogênio e seus grupos funcionais provenientes da estrutura da poliacrilonitrila na fibra de carbono ativada final, otimizando apenas as condições da oxidação térmica. Tais grupos funcionais contribuiu significativamente para o aumento da capacitância específica, chegando a 213 F g<sup>-1</sup> em 2 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Palavras-chave:** Fibra de carbono ativada, poliacrilonitrila, grupos nitrogenados, supercapacitor.

### 1. Introdução

Devido às suas características como área superficial, condutividade elétrica e inércia química os materiais carbonosos são materiais atrativos para aplicações em áreas de energia, como por exemplo eletrodos de supercapacitor<sup>1-3</sup>.

Recentes estudos com fibras de carbono ativadas (FCA) em forma de feltro apontam

êxito na aplicação como eletrodos de supercapacitores<sup>4,5</sup>. A forma de feltro possibilita um eletrodo tridimensional, que além de poder ser usado como suporte para deposição de diversos materiais, mantém uma alta fração de poros acessível à íons.

Além das características já presentes nos materiais de carbono, e principalmente nas FCA, a dopagem de nitrogênio tem sido muito utilizada para melhorar ainda mais as características capacitivas dos eletrodos<sup>6,7</sup>. No entanto, a dopagem de nitrogênio não é algo simples e enfrenta desafios tecnológicos, além de depender de uma superfície suscetível a dopagem.

A forma como o nitrogênio está na estrutura do carbono é o que determina sua contribuição na condutividade elétrica do material. As formas mais condutoras são as ligações pirrólícas e piridínicas. A Fig. 1 apresenta algumas formas possíveis de ligações de nitrogênio em uma estrutura de carbono.

A poliacrilonitrila (PAN), precursor das fibras de carbono (FC) mais estudadas atualmente, possui uma ligação C≡N na estrutura do monômero. Devido às altas temperaturas durante o processo de fabricação das FC esse nitrogênio é volatilizado.

Neste trabalho foi feita uma variação no tempo da etapa de oxidação de um feltro de fibra PAN têxtil, com o objetivo de manter o nitrogênio na estrutura da fibra de carbono após carbonização e ativação. A estrutura nitrogenada presente na estrutura contribuiu

para o aumento da capacitância específica dos eletrodos, atingindo valores próximos aos da literatura<sup>4</sup>.

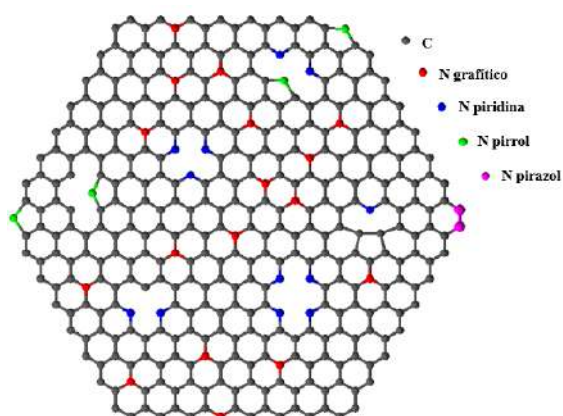


Fig. 1. Desenho esquemático de possíveis ligações de nitrogênio em uma estrutura de carbono.

## 2. Materiais e métodos

A fibra utilizada é uma fibra PAN têxtil, produzida por rota úmida, que foi pré-oxidada à 250 °C por 50 min. Após a pré-oxidação as amostras foram feltradas com gramatura de 200 g/m<sup>2</sup>. Deste feltro, uma parte foi separada para referência (denominada FCA) e outras 4 partes foram oxidadas à 250 °C por mais 30, 60, 90 e 120 min, totalizando a etapa de oxidação (denominadas FCA80, FCA110, FCA140 e FCA170). Na etapa seguinte, as amostras foram carbonizadas à 900 °C por 20 min, em atmosfera de argônio e em seguida ativadas à 1000 °C por 2 h, em atmosfera de CO<sub>2</sub>.

Para identificar os grupos nitrogenados presentes foi utilizado um espectrômetro de fotoelétrons excitados por Raio-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS). Para caracterizar o desempenho do material como eletrodo de supercapacitor foi utilizado um potenciostado/galvanostato em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Foram escolhidas duas amostras para esta etapa FCA e FCA140, com base nos resultados de XPS. As amostras foram cortadas em círculos de 8 mm de diâmetro e colocadas em um porta amostra com coletor de corrente de tântalo. 2 mol/L de

ácido sulfúrico foi utilizado como eletrólito e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência.

## 3. Resultados e Discussões

O XPS foi utilizado para auxiliar na identificação dos principais grupos nitrogenados que possam estar presentes na superfície das amostras. A tab. 1 apresenta a quantidade dos grupos nitrogenados presentes em cada amostra.

Tab. 1. Ocorrência de grupos nitrogenados.

Amostras	N pirrol	N piridina	N grafitico
FCA	0 %	12 %	51 %
FCA80	0 %	8 %	49 %
FCA110	0 %	0 %	24 %
FCA140	44 %	12 %	0 %
FCA170	0 %	0 %	46 %

Há diversos estudos na literatura que relacionam a presença de grupos N pirrol e N piridina com o aumento da condutividade e consequente aumento de capacitância específica<sup>8-10</sup>. Por outro lado, a presença de grupos N grafitico não contribuem para a condutividade do material, pois como o nitrogênio está presente na forma substitucional no meio da cadeia não tem mobilidade eletrônica.

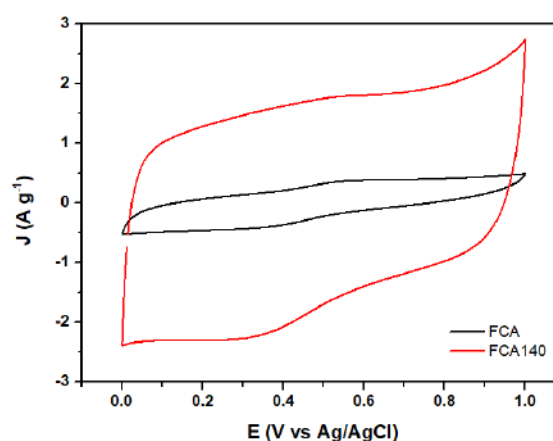


Fig. 2. Voltametria cíclica (densidade de corrente vs. potencial aplicado).

Os dados da Tab. 1 corroboram o aumento de área apresentado no voltamograma da Fig. 2. O aumento de

área, medida em densidade de corrente, está relacionado à capacitância específica do eletrodo. Nota-se um aumento significativo de densidade de corrente na amostra FCA140, o que está relacionado com o aumento de condutividade elétrica, devido à presença dos grupos N pirrol e N piridina

Após a realização de curvas galvanostáticas de carga e descarga é possível calcular (eq. 1) a capacitância específica das amostras e avaliar a real contribuição dos grupos nitrogenados.

$$C_s = \frac{\Delta I \times t_d}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

onde  $\Delta I$  é o somatório das correntes de carregamento e descarregamento,  $t_d$  é tempo de descarregamento,  $m$  é a massa do eletrodo e  $\Delta V$  é a diferença entre o último potencial de carregamento e o primeiro potencial de descarregamento.

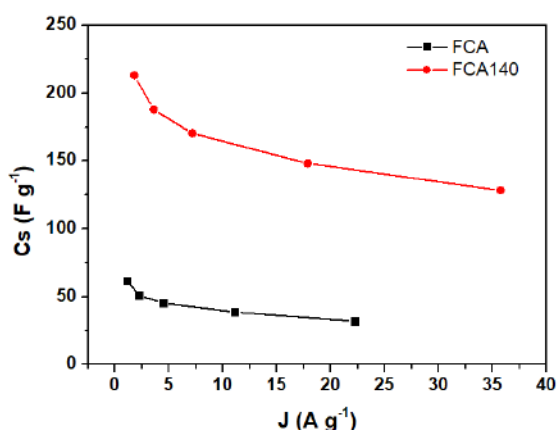


Fig. 3. Capacitância específica vs. densidade de corrente

A fig. 3 apresenta os valores calculados de capacitância específica das amostras analisadas. Há um aumento superior a 350 % na capacitância específica da FCA140.

#### 4. Conclusões

Foi realizado um estudo da influência dos grupos nitrogenados na capacitância específica de eletrodos de fibra de carbono ativada. Foi possível identificar que a variação do tempo de oxidação das fibras PAN têxtil proporciona diferentes

características de química de superfície, após a ativação. Houve êxito na permanência de nitrogênio na estrutura das FCA com um processo simples e barato, aumento a capacitância específica do eletrodo de supercapacitor.

#### Agradecimentos

Os agradecem ao INPE pela infraestrutura e disponibilidade de equipamentos, a CAPES e a FINEP pelo apoio financeiro.

#### Referências

1. Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater.* 2008;7(11):845-854. doi:10.1038/nmat2297
2. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim Acta.* 1996;41(10):1633-1639. doi:10.1016/0013-4686(95)00416-5
3. Karamanova B, Stoyanova A, Schipochka M, Girginov C, Stoyanova R. On the cycling stability of biomass-derived carbons as electrodes in supercapacitors. *J Alloys Compd.* 2019;803:882-890. doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.334
4. Rodrigues AC, Silva EL da, Quirino SF, et al. Ag@ Activated Carbon Felt Composite as Electrode for Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes. *Mater Res.* 2018;22(1):1-6. doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0530
5. Marcuzzo JS, Cuña A, Tancredi N, Mendez E, Bernardi HH. Microporous activated carbon fiber felt from Brazilian textile PAN fiber: preparation, characterization and application as super capacitor electrode. *Rev Bras Apl Vácuo.* 2016;35(2):58. doi:10.17563/rbav.v35i2.1022
6. Kopeć M, Lamson M, Yuan R, et al. Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials. *Prog Polym Sci.* 2019;92:89-134. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.02.003
7. Chen L, Zhou H, Fu C, Chen Z, Xu C, Kuang Y. Chemical modification of pristine carbon nanotubes and their exploitation as the carbon hosts for lithium-sulfur batteries. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(47):21850-21860. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.004
8. Gao F, Qu J, Zhao Z, Wang Z, Qiu J. Nitrogen-doped activated carbon derived

- from prawn shells for high-performance supercapacitors. *Electrochim Acta*. 2016;190:1134-1141. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.005
9. Bharathidasan P, Idris MB, Kim D, Sivakkumar SR, Devaraj S. Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping. *FlatChem*. 2018;11(June):24-31. doi:10.1016/j.flatc.2018.10.001
10. Li H, Wang X, Li H, et al. Capacitance improvements of V4C3Tx by NH3 annealing. *J Alloys Compd*. 2019;784:923-930. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.111





## CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CELULOSE

D. L. G. Monaro<sup>1\*</sup>; A. C. O. Plens<sup>2</sup>, M. O. A.  
Mendez<sup>1</sup>, A. R. Coutinho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Metodista de Piracicaba - UNIMEP;

<sup>2</sup> Universidade de Sorocaba - UNISO

\*danielmonaro@yahoo.com.br

### Resumo

O carvão ativado de origem vegetal, chamado de biochar, consiste em um material preparado a partir da conversão termoquímica da biomassa. Para sua preparação e ativação, utiliza-se fluxo contínuo de gás N<sub>2</sub> (aquecimento) e CO<sub>2</sub> (ativação) em ambiente com oxigênio controlado. Dentre as características específicas do biochar destacam-se a porosidade, presença de área superficial específica, superfície rica em grupos orgânicos (nitrogenados e oxigenados) e minerais, permitindo sua utilização na remoção de poluentes presentes na água. Nesse sentido, o presente trabalho buscou produzir amostras de carvão ativado, a partir de celulose branqueada, aplicando como variáveis de processo a temperatura de ativação, variando três temperaturas diferentes, e duração de isoterma, com três tempos diferentes. 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 cresceram com o emprego de maiores temperaturas de ativação aliados a isotermas com maior duração, apesar de diminuir o seu rendimento em massa com o aumento da temperatura. Portanto, o material pode ser testado na remoção de micro poluentes.

**Palavras-chave:** Biochar, Carvão Ativado, Caracterização.

## ESTUDO SISTEMÁTICO DA CONVERSÃO DE LICOR NEGRO BRUTO EM MATERIAIS POROSOS DE CARBONO

Gisele Amaral-Labat<sup>1\*</sup>, Flavia Lega Braghiroli<sup>2,3</sup>,  
Alan F.N. Boss<sup>1</sup>, Caio Z. Carvas<sup>1</sup>, Hassine Bouafif<sup>3</sup>,  
Ahmed Koubaa<sup>2</sup>, G.F.B. Lenz e Silva<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> USP-Brasil; <sup>2</sup> Research Forest Institute (RFI),  
University of Québec in Abitibi-Témiscamingue  
(UQAT)-Canada; <sup>3</sup> Technology Center for Industrial  
Waste (CTRI)- Canada  
\*gisele.amaral@usp.br

### Resumo

Materiais de carbono poroso foram produzidos a partir do licor negro puro. Resultados mostraram que carbono poroso ativado feito deste licor negro apresenta uma estrutura amorfa altamente porosa, com porosidade maior que 75% e, conseqüentemente, baixa densidade aparente com cerca de 0,36 g/mL. Imagens de MEV confirmaram sua estrutura altamente porosa que remete aos aerogéis de carbono, um material altamente versátil. Concluindo, esta abordagem de rotina de síntese tem dois avanços distintos: o uso direto do licor negro para a criação de carbono poroso e a otimização de sínteses de parâmetros para adaptar as propriedades úteis do produto final para uma gama de aplicações.

### Abstract

Porous carbon materials were produced from the raw black liquor. Results showed that activated porous carbon made from raw black liquor presented a highly porous amorphous structure, with porosity higher than 75%, and consequently low bulk density of around 0.36 g/mL. SEM images confirmed its highly porous structure that resembled the nanostructures of carbon aerogels, highly versatile materials. In conclusion, this routine synthesis approach has two distinct breakthroughs: the direct use of black liquor to develop activated porous carbon, and the optimization of synthesis parameters to

tailor final product properties useful for a range of applications.

**Palavras-chave:** Licor negro bruto, lignina, economia circular, materiais porosos de carbono.

### 1. Introdução

Atualmente, estima-se que a produção de celulose em todo o mundo atinja aproximadamente 500 milhões toneladas por ano<sup>[1]</sup>. Em 2017, 19,5 milhões toneladas de celulose foram produzidas apenas no Brasil, ranqueado como o quarto maior produtor de celulose do mundo. A celulose é produzida principalmente pelo processo de polpação Kraft, considerado o mais eficiente e utilizado em 90% dos casos. No entanto, para cada tonelada de celulose produzida, é gerada cerca de uma tonelada de resíduo, ou seja, licor negro<sup>[2]</sup>. O licor negro tem pH elevado (~12,5) tornando impossível seu descarte em sistemas usuais de tratamento de esgotos devido ao seu caráter corrosivo. Portanto, o resíduo é normalmente reutilizado para recuperação de reagentes e em seguida destinado a caldeiras para produção de energia.

O licor negro apresenta uma elevada quantidade de lignina (entre 35% e 45%), porém esta precisa ser extraída e purificada para uso, gerando custos elevados. Uma vez que a produção de celulose tende a aumentar para substituir o plástico como produto biodegradável,

diferentes usos do licor negro podem resultar em redução de gastos no processo industrial. Além disso, o desenvolvimento de novos produtos usando resíduos está alinhado com as metas sustentáveis do relatório da ONU "nosso futuro comum" (*Our Common Future*).

Portanto, o uso do licor negro na produção de materiais carbonosos porosos, utilizando uma simples rota de síntese, foi sistematicamente estudado. A reatividade do meio reacional foi favorecida com a adição de um comonômero, o resorcinol, enquanto os sais de sódio, já presentes no resíduo, atuaram como agente ativante e a macroporosidade foi introduzida utilizando-se micro esferas de PMMA (poli metil-metacrilato). Os materiais sintetizados foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de superfície ( $S_{BET}$ ).

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Para a síntese do material foram utilizados licor negro bruto (resíduo da indústria de papel e celulose), resorcinol, formaldeído e polimetilmetacrilato (PMMA).

### 2.2. Metodologia

O material foi sintetizado por meio de polimerização química em meio alcalino. A primeira etapa consiste na dissolução do resorcinol no licor negro, seguido da adição de formaldeído e finalmente o PMMA. Esta mistura foi mantida sob agitação constante e após a gelificação (cura) o material foi deixado reagir e liberar o eventual formaldeído por um período de 15 dias. Em seguida, o material foi carbonizado sob atmosfera inerte de argônio. Os experimentos foram baseados num planejamento fatorial completo  $2^4$ . O material então foi lavado para remoção dos sais provenientes do processo. O

material foi seco em estufa (100 °C), macerado e peneirado para a obtenção de um tamanho de partícula controlado ( $250 > \text{Ø} > 425$ ).

## 3. Resultados e Discussões

Este trabalho demonstrou a possibilidade de obtenção de um material de carbono poroso à partir de um resíduo líquido bruto, o licor negro. A metodologia proposta viabiliza uma rota de síntese simplificada na obtenção de um produto sustentável, de baixo custo e ainda com a possibilidade de recuperação dos sais inorgânicos, os quais em um processo de larga escala, poderiam eventualmente retornar ao processo de polpação na indústria de papel e celulose.

A caracterização morfológica do material final apresentou estruturas porosas de tamanho micro bem desenvolvidas com cavidades porosas circulares (Figura 1a), formadas em função do formato esférico do PMMA (Figura 1b-c).

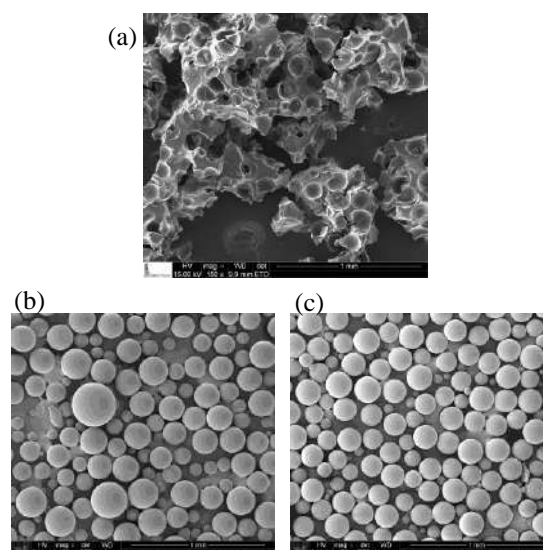


Fig. 1. Morfologia: (a) do material carbonoso final; (b) PMMA  $\text{Ø} < 800 \mu\text{m}$  e (c) PMMA  $\text{Ø} < 180 \mu\text{m}$ .

O material sintetizado apresentou baixa densidade aparente (0,36 g/mL) e elevada porosidade (75%) indicando que o uso de

PMMA foi eficiente na formação da porosidade.

O planejamento fatorial utilizado avaliou os seguintes parâmetros: tempo de patamar, taxa de aquecimento, granulometria do PMMA e quantidade de resorcinol (Tab. 1). A variável resposta foi o valor de área de superfície  $S_{BET}$ .

Tab. 1. Planejamento fatorial ( $2^4$ ) das condições de síntese do material em função da variável resposta ( $S_{BET}$ ).

Nº	Patamar (h)	Taxa (°C/min)	PMMA ( $\mu\text{m}$ )	Resorcinol (g)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	1	5	180	9	12
2	1	5	180	15	2
3	1	5	800	9	69
4	1	5	800	15	30
5	1	20	180	9	246
6	1	20	180	15	66
7	1	20	800	9	87
8	1	20	800	15	14
9	2	5	180	9	9
10	2	5	180	15	4
11	2	5	800	9	54
12	2	5	800	15	1
13	2	20	180	9	66
14	2	20	180	15	70
15	2	20	800	9	140
16	2	20	800	15	29

Observa-se que os parâmetros que apresentam uma maior influência no desenvolvimento de elevadas áreas de superfície ( $246 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ) são a alta taxa de aquecimento ( $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) e uma menor quantidade de resorcinol (9g).

A morfologia macroporosa do material associado a sua elevada  $S_{BET}$  demonstra que a microporosidade do material obtido é totalmente acessível, representando uma vantagem para diversas aplicações, como seu uso para adsorção de moléculas de tamanhos distintos, suporte de catalisador catalítico e material absorvedor de radiação eletromagnética<sup>[3]</sup>.

#### 4. Conclusões

Os resultados mostraram que os parâmetros como a taxa de aquecimento e a quantidade de resorcinol são variáveis que influenciam diretamente na área superficial (BET) do material obtido. O tempo de patamar não apresenta uma influência significativa enquanto o tamanho do PMMA provavelmente influencia a macroporosidade (poros  $> 50 \text{ nm}$ ) do material final.

#### Referências

- [1] F. Rashidi, N.S. Kevlich, S.A. Siquefield, M.L. Shofner, S. Nair, Graphene Oxide Membranes in Extreme Operating Environments: Concentration of Kraft Black Liquor by Lignin Retention, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 1002–1009. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02321.
- [2] S. Mesfun, J. Lundgren, C.-E. Grip, A. Toffolo, R.L.K. Nilsson, U. Rova, Black liquor fractionation for biofuels production - A techno-economic assessment, Bioresour. Technol. 166 (2014) 508–517. doi:10.1016/j.biortech.2014.05.062.
- [3] Florez-Vergara, D. E. ; Lopes, B. H. K. ; Quirino, S. F. ; Silva, G. F. B. L. E. ; Boss, Alan F.N; Amaral-Labat, G. ; Baldan, M. R. Frequency selective surface properties of microwave new absorbing porous carbon materials embedded in epoxy resin. Materials Research, 2019 (Aceito).



## EFEITO CATALÍTICO DO NÍQUEL, NIÓBIO E MISTURA NÍQUEL-NIÓBIO FRENTE À GRAFITIZAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES DE CARBONO

P. A. Silva<sup>1\*</sup>; P. R. Dutra<sup>1</sup>; R. B. A. REnnó<sup>1</sup>; C. A. Furtado<sup>1</sup>; G. F. B. Lenz e Silva<sup>2</sup>; A. P. Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CDTN; <sup>2</sup>Laboratório de Moagem de Alta Energia, Matérias de Carbono e Compósitos - USP.

\*pedroaugustos46@hotmail.com

### Resumo

Catalytic graphitization is a technique which has been investigated to improvement of proprieties like electrical, thermal and mechanical performance. In this work, we studied the efficiency of 3 metallic additives against catalytic graphitization of precursors with industrial importance. Based on a design of experiments, the following variables were studied: carbon precursor (phenolic resin, tar or carbon black); pyrolysis temperature (900, 1200 or 1500 ° C); graphitizing additive (Ni, Nb and Ni-Nb mixture); concentration (0, 2.5 and 5%). The samples were analyzed by XRD, SEM and Raman spectroscopy. The results for additives observed was similar to the literature. A catalytic action was not verified to niobium additive under the studied conditions, however, a synergistic effect was observed when the metal was used in the Ni-Nb mixture. In samples containing Nb, the formation of oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and / or carbide (NbC) phases was observed.

Palavras-chave: refratário de carbono, grafitação catalítica, níquel, nióbio.

### Agradecimentos

Agradeço ao Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono do CDTN pelos equipamentos, formação e estrutura, ao Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos da USP pela colaboração e estrutura para realização dos experimentos e aos órgãos de fomento CAPES e CNPq.



COMPÓSITO DE MATRIZ HÍBRIDA CRFC/SiC  
OBTIDO POR IMPREGNAÇÃO DIRETA DE RESINA  
FENÓLICA / SI QUANTIFICADO POR RIETVELD  
M.A.M. Souza<sup>1</sup>; J.M.K. Assis<sup>1</sup>; F.M.S. Carvalho<sup>2</sup>; L.C. Pardini<sup>1</sup>;  
<sup>1</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE  
Pça Mal. Eduardo Gomes, 50 – V. das Acácias. SJ, SP- Brasil  
<sup>2</sup> Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências Departamento de  
Mineralogia e Petrologia – São Paulo - Brasil  
[\\*mappsouza00@gmail.com](mailto:mappsouza00@gmail.com)

## Resumo

Neste trabalho um compósito de matriz híbrida de carbono/carbeto de silício reforçado com carbono, CRFC/SiC, tem suas fases analisadas utilizando o método quantitativo Rietveld. A obtenção do compósito utiliza uma rota experimental, onde a obtenção do SiC é realizada por meio de adição direta de Si à matriz fenólica impregnante da preforma de carbono. O compósito após passar por cura (180°C) e seguidos tratamento térmicos em atmosfera inerte (1000°C e 1600°C) é cortado e analisado em dois pontos tomando como referência o sentido das fibras de reforço: 1) Tf: transversal as fibras; 2) Tg: longitudinal as fibras. A análise no sentido Tg mostrou predominância do material carbonoso, apresentando 97,8% de carbono vítreo contra 0,97% da fase  $\beta$ -SiC e 1,23% da fase  $\alpha$ -SiC. No sentido longitudinal às fibras a presença do material carbonoso continua proporcionalmente a predominar, porém sua participação cai para 55,53%, e as presenças de  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC são calculadas respectivamente em 35,70% e 8,77%.

**Palavras-chave:** Compósito Híbrido CRFC/SiC, DRX, Rietveld,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC



Obtenção de carvão ativado a partir  
do resíduo fuligem de candeia e  
aplicação ambiental

P.B. Gomes<sup>1\*</sup>; M.L. Bianchi<sup>1</sup>; F. Magalhães<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras;

\*pedrob.gomes@hotmail.com

## Resumo

Neste trabalho a fuligem de candeia foi utilizada para obter carvão ativado. A ativação foi investigada utilizando três reagentes (NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Os resultados de análise térmica e microscopia eletrônica de varredura mostram que os carvões ativados possuem maior estabilidade térmica e partículas mais regulares e menores. Medidas de área superficial mostraram que os carvões ativados com NaOH e CO<sub>2</sub> possuem maior área superficial (804 e 435 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente), e maior capacidade para adsorver o azul de metileno (222 e 118 mgg<sup>-1</sup>, respectivamente). Estes valores são cerca de 10,6 e 5,6 vezes maior em relação à adsorção da fuligem. Os resultados demonstram o grande potencial de se obter carvão ativado a partir de fuligem residual.

**Palavras-chave:** Carvão ativado, fuligem, adsorção.

### Resumo

Biocarvões de resíduos de casca de amendoim foram obtidos utilizando-se torrefação com taxa de aquecimento de 10°C/min até temperatura final de 280°C e tempo de retenção de 30 min em restrição de oxigênio. Estes parâmetros de torra foram obtidos por determinação de estabilidade térmica por análise termogravimétrica TG/DTG aplicando-se razão de aquecimento de 10°C/min e variação da temperatura final de 180°C a 300°C em atmosfera de nitrogênio de forma a obter maior rendimento de sólidos após a torra. Após seleção das temperaturas, foram obtidos biocarvões nas temperaturas finais de 260°C, 280°C e 300°C, e submetidos a teste de estabilidade em meio aquoso para verificação de sua integridade após 24h. O biocarvão obtido em 280°C, aprovado no teste de estabilidade, foi submetido a ensaios de remoção de cor e turbidez de água bruta e apresentou eficiência de remoção de cor (22,1%), turbidez (86,6%), e ferro (61,4%), desempenho similar ao carvão antracitoso.

### Abstract

Biochars from peanut shell residues were obtained using torrefaction at a heating rate of 10 ° C/min to a final temperature of 280 ° C and a retention time of 30 min under oxygen restriction. These roasting parameters were obtained by thermal stability determination by TG/DTG thermogravimetric analysis by applying heating rate of 10°C/min and final temperature variation from 180 ° C to 300 ° C in nitrogen atmosphere in order to obtain higher solids yield after roasting. After temperature selection, biocarbons were obtained at the final temperatures of 260 ° C, 280 ° C and 300 ° C, and subjected to

## Determinação de temperatura de torra por Análise térmica

F.R. Silva<sup>1\*</sup>; D.C. Dias<sup>1</sup>, C.A. Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

\*chicotrance@gmail.com

aqueous stability testing to verify their integrity after 24h. The biochar obtained at 280°C, passed the stability test, was submitted to color removal and raw water turbidity tests and presented color removal efficiency (22.1%), turbidity (86.6%), and iron (61.4%), performance like anthracite coal.

**Palavras-chave:** Pirólise, Torrefação, Termogravimetria, Biomassa

### 1. Introdução

Uma das medidas de manutenção da saúde pública é fornecer à população acesso à água tratada de forma eficaz e que garanta a satisfação de suas necessidades básicas como alimentação, profilaxia, asseio, limpeza dos ambientes<sup>[1]</sup>. Desta forma, para que tal ocorra, as estações de tratamento de água (ETAs) devem atender a uma série de requisitos como dimensões adequadas, impermeabilização de boa qualidade, canais de escoamento bem calculados, e o uso de insumos destinados ao contato primário com a água a ser tratada atendendo à normas de qualidade nacionais e quando cabível internacionais<sup>[2]</sup>. De grande importância para o tratamento de água é a qualidade do carvão utilizado nos filtros, sendo este determinante para a eficiência do tratamento<sup>[3]</sup>.

O carvão comumente utilizado em plantas de tratamento de água é o carvão antracitoso, que é de origem mineral. Este possui alta resistência ao cisalhamento a que são submetidos nos leitos filtrantes, dureza e rigidez estrutural. Embora sua área de superfície e porosidade não sejam altas, seu custo é acessível e possui boa oferta de



fornecedores. Alguns trabalhos têm apontado o potencial do uso de biocarvões de resíduos em plantas de tratamento de água potável<sup>[4]</sup> e ou remoção de poluentes específicos, sendo uma alternativa economicamente viável para países em desenvolvimento, onde os investimentos nas instalações e na melhoria da qualidade são precários<sup>[5]</sup>.

O uso de resíduos para preparo de biocarvões satisfaz as orientações de legislações, como o Plano Nacional de Resíduos Sólidos<sup>[6]</sup>, as quais encorajam e sistematizam o reúso, quando possível, de resíduos de forma sustentável e ambientalmente correta. Devido à falta de padronização e sistematização de seu uso<sup>[4]</sup>, o biocarvão de resíduos ainda não é uma realidade nas ETAs, porém alguns trabalhos apresentaram remoção de azul de metileno com biocarvão da blenda entre lodo de esgoto e serragem de pinus<sup>[7]</sup>, adsorção eficiente de fenol e azul de metileno por carvão de casca de café e ativado com  $ZnCl_2$ <sup>[8]</sup>, adsorção de diclofenaco com biocarvão da casca da batata inglesa ativado com  $K_2CO_3$ <sup>[9]</sup> e muitos outros trabalhos indicam a viabilidade de se utilizar biocarvões de resíduos de biomassas agrícolas diretamente em ETAs.

O uso de biocarvões deve ser encorajado e investigado na produção de água potável e ter aferida sua influência na água final, tanto nos aspectos microbiológico, atenuação das concentrações de orgânicos, inorgânicos, organolépticos, subprodutos da desinfecção por cloro, pesticidas, herbicidas, hormônios e medicamentos, cujos metabólitos e o excedente são eliminados via urinária<sup>[5]</sup>.

Biocarvões de matrizes lignocelulósicas normalmente são desenvolvidos e testados utilizando um composto orgânico<sup>[10]</sup>, metais<sup>[11]</sup>, fármacos<sup>[9]</sup> e corantes<sup>[12]</sup>.

A grande prioridade de um carvão no tratamento de água é a remoção de cor e turbidez remanescentes dos processos de coagulação, floculação e decantação em ETAs cujo manancial é superficial ou

subterrâneo. Esses dois parâmetros são indicadores da presença de matéria orgânica na água superficial. Demais substâncias são também importantes, porém, não é produtivo eliminá-las totalmente no processo de tratamento principal, mas na fase de polimento, onde parcela significativa da matéria orgânica tenha sido removida e conseqüentemente, grande parcela das substâncias indesejáveis à água potável.

Deve-se frisar que uma planta de tratamento de água não é adequada para remoção de uma infinidade de substâncias. O propósito principal desta é tornar a água proveniente de manancial superficial ou subterrânea potável, respeitando determinado nível de contaminantes presentes<sup>[2]</sup> e que não são completamente removidos. Sendo assim, os biocarvões produzidos neste trabalho serão avaliados quanto à sua adequação quanto a remoção de cor, turbidez e ferro de água bruta (água não tratada).

## 2. Materiais e métodos

A biomassa empregadas no estudo é o resíduo de casca de amendoim, e o processo de desenvolvimento dos biocarvões consistiu em submeter a amostra de resíduo ao processo de pirólise lenta e baixa temperatura, torrefação, o qual fornece maiores rendimentos em sólidos, em um forno programável EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG Equipment and Controls Inc, em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas de residência (180 a 300°C) e tempos de residência de uma hora.

### 2.1. Materiais

2.1.1 Biomassa de casca de amendoim

2.1.2 Molde macho fêmea em aço com parafuso

2.1.3 Forno programável EDGCOM

2.1.4 Analisador SDT 2960 TA Instruments

2.1.5 Amostra de água bruta de manancial superficial

2.1.6 Turbidímetro DLT-WV Dellab

2.1.7 Colorímetro DM-Cor Digimed

### 2.1.8 Espectrofotômetro DR-2000 HACH

## 2.2. Metodologia

### 2.2.1 Coleta da biomassa de casca de amendoim

Foram coletadas amostras de casca de amendoim da fazenda Santa Terezinha em Pradópolis/SP. As amostras foram secas em estufa a 100°C por 24h, trituradas em moedor de facas rural.

### 2.2.2 Beneficiamento da biomassa de amendoim.

Após tritura, a casca de amendoim foi peneirada em uma Peneira de Teste de Laboratório A Bronzinox, abertura 2.00mm. Após esta etapa, estes resíduos (BMA) foram reservados para a formação de biocarvões e determinação termogravimétrica da temperatura de torra. Foram confeccionados péletes de 50 mg em um molde macho-fêmea (Fig. 1) com diâmetro interno de 65 mm e prensados em prensa hidráulica (Figura 2) com pressão de 1 t, os quais foram usados para determinar a temperatura de torra dos péletes de casca de amendoim. O uso de péletes em determinação termogravimétrica fornece melhor resolução dos sinais analíticos.

### 2.2.3 Estabilidade térmica.

Foram avaliados por TG/DTG previamente antes dos procedimentos de torra, as melhores condições de rendimento de conteúdo carbonáceo através do estudo de estabilidade térmica das biomassas [13]. Para a determinação da temperatura final de torrefação por termogravimetria foi necessário planejar um procedimento variando a temperatura final e estabelecer tempos de retenção de forma a se obter um regime de torrefação da casca de amendoim de forma que o rendimento de sólidos seja maximizado. Os péletes obtidos em 2.2.2 foram levados à determinação de estabilidade térmica segundo procedimento 2.2.3 com rampas de aquecimento de 10°C/min até 180°C, 200°C, 220°C, 240°C,



Fig. 1. Molde de aço macho-fêmea.



Fig. 2. Prensa hidráulica

260°C, 280°C e 300°C.

### 2.2.4 Formação dos biocarvões

Béqueres de 150mL foram preenchidos totalmente com cerca de 80 g de casca de amendoim, selados com papel alumínio e levados ao forno programável em restrição

de oxigênio, seguindo razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , com temperaturas finais de  $260$ ,  $280$  e  $300^{\circ}\text{C}$  e tempo de residência de  $60$  min.

#### 2.2.4 Estabilidade em meio aquoso.

Para melhor seleção do biocarvão baseado na temperatura final de torra, foi necessário verificar sua estabilidade em meio aquoso<sup>[13]</sup>.

Desta forma três péletes de massa  $500\text{mg}$  de cada um dos biocarvões de torrefação à  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $280^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$  foram obtidos utilizando-se  $4,0$  t de pressão com moldes de aço macho e fêmea e postos em erlenmeyers com  $100$  mL de água deionizada por dois meses, com eventual agitação para verificar integridade.

#### 2.2.5 Avaliação dos biocarvões.

A avaliação dos biocarvões foi efetuada de forma a obter a capacidade de remoção máxima de cor, turbidez e ferro no laboratório de análises pertencente ao tratamento de água do Departamento Autônomo De Água E Esgotos, em Araraquara/SP.

As análises de cor<sup>[14]</sup> foram realizadas em um colorímetro Digimed DM-Cor, calibrado com padrões  $0$  mg,  $10$  mg,  $50$  mg,  $100$  mg e  $500$  mgPt-Co.L<sup>-1</sup> da Specsol.

As análises de turbidez<sup>[14]</sup> foram realizadas em um turbidímetro Dellab DLT-WV, calibrado com padrões  $0,1$  NTU,  $10$  NTU,  $100$  NTU e  $800$  NTU da HACH.

As análises de ferro<sup>[14]</sup> foram realizadas em um espectrofotômetro HACH DR-2000, utilizando método interno pelo princípio da ortofenantrolina.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1 Estabilidade térmica

Após o teste de estabilidade térmica foi encontrado que as temperaturas de  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $280^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$  fornecem os melhores rendimentos de sólidos (Fig.3 e Fig. 4).

Ao final das determinações TG, foi possível observar, verificado o resíduo restante, que a torra ou queima de BMA começa a ocorrer a  $240^{\circ}\text{C}$ . No entanto, nesta temperatura, não houve suficiente formação de biocarvão. A partir de  $260^{\circ}\text{C}$ , foi observado um aumento acentuado das características carbonáceas em BMA.

#### 3.1 Torrefação.

Com base nestas determinações, foi possível prever quais regimes de temperatura foram os mais adequados para proceder a torrefação da biomassa de casca

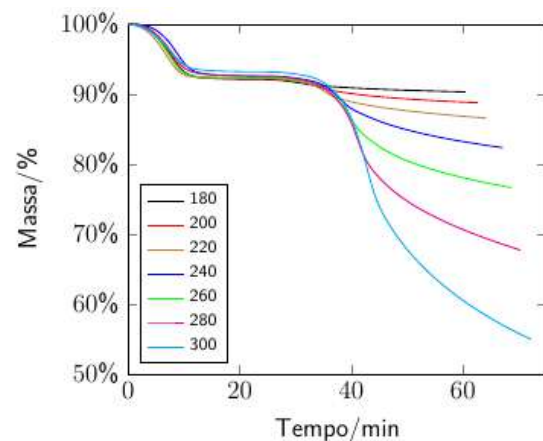


Fig. 3. Estabilidade térmica por TG.

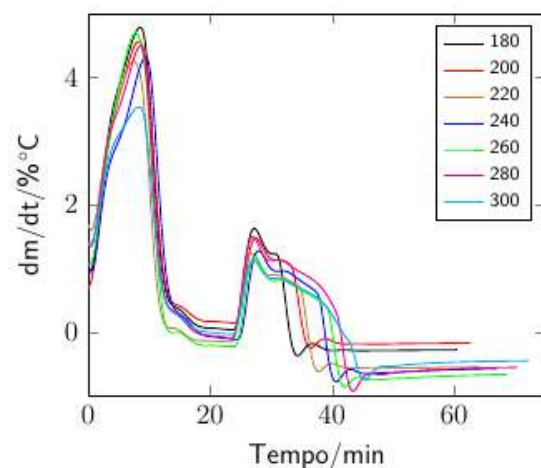


Fig. 4. Estabilidade térmica por DTG.

de amendoim segundo procedimento. Foram testadas as temperaturas finais de  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $280^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e tempo de retenção de  $60\text{min}$  na formação dos carvões em forno.

A torrefação a  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $280^{\circ}\text{C}$  e retenção de 60min produziu um biocarvão com melhor aspecto em relação a torrefação a  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $260^{\circ}\text{C}$  e retenção de 60 min.

Em aspecto, os biocarvões produzidos com temperatura final de  $280^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$  apresentaram aparência de torra completa, enquanto  $260^{\circ}\text{C}$  apresentou um aspecto de torra incompleta.

### 3.2 Estabilidade em água.

Os péletes de torra em  $280^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$  afundaram imediatamente. Os péletes de torra  $260^{\circ}\text{C}$  afundaram após 15 min. Os péletes de torra  $300^{\circ}\text{C}$  apresentaram-se quebradiços após duas horas, levando a concluir que a torrefação nesta temperatura deteriora estruturas importantes da casca do amendoim, as quais favorecem a integridade do pélete em meio aquoso.



Fig. 5. Estabilidade em meio aquoso dos péletes de torrefação a  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $280^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$ .

Após dois dias verificou-se que os péletes de carvão  $260^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$  apresentaram aspecto de quebradiços, e o pélete  $260^{\circ}\text{C}$  liberou substância âmbar na água (Fig. 5). Os outros dois apresentaram-se límpidos. Após um mês, os péletes de torra  $280^{\circ}\text{C}$  apresentaram-se íntegros e a água límpida, demonstrando-se promissores para as próximas etapas.

A peletização do biocarvão de casca de amendoim se mostrou viável apenas depois da torrefação. Devido à sua heterogeneidade, decidiu-se que esta

poderia ser melhorada peneirando a casca já triturada antes da torrefação, então foram usadas peneiras com granulometria de 1,0 mm e 2,0 mm para peneiragem da casca a ser torrada e o material se dividiu exatamente em massas iguais para as duas aberturas de 1,0 mm e 2,0 mm. Procedeu-se a torrefação com temperatura final de  $280^{\circ}\text{C}$  desses materiais e o que se observou foram dois biocarvões distintos, mas com aspecto bem homogêneo. Estes foram denominados BBMA1 (1,0 mm) e BBMA2 (2,0 mm).

### 3.3 Avaliação dos biocarvões.

Pesou-se 1,0 g dos biocarvões BBMA1, BBMA2 e CAT (carvão antracitoso) em triplicata em erlenmeyers de 125 mL foram postos em agitação constante em cerca de 50 mL água bruta de manancial superficial com cor ( $96,3 \pm 1,3 \text{ mg}_{\text{PtCo}}/\text{L}$ ), turbidez ( $39,15 \pm 0,81 \text{ uT}$ ) e ferro ( $2,30 \pm 0,08 \text{ mg/L}$ ). Após 24h, foram determinados cor, turbidez e ferro dissolvido para obter a taxa de remoção máxima destes parâmetros. Os resultados estão sumarizados na Fig. 6.

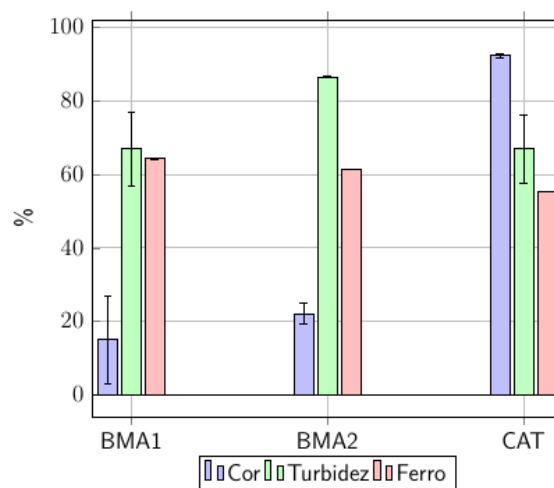


Fig. 6. Eficiência de remoção de cor, turbidez e ferro.

Destes resultados, foi possível verificar que embora a remoção de cor para o carvão CAT tenha sido superior, o desempenho de dos carvões BBMA1 e BBMA2 foram similares para os parâmetros turbidez e ferro, o que indica que com as devidas otimizações, é possível

substituir o carvão antracitoso por carvões de resíduos lignocelulósicos.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, foi possível verificar que a análise térmica é muito útil para selecionar parâmetros para o tratamento térmico da biomassa. Após seleção de determinadas faixas de temperatura de torra, a estabilidade em meio aquoso verifica adequação dos biocarvões gerados.

Os biocarvões BBMA1 e BBMA2 apresentaram desempenho de remoção de cor, turbidez e ferro comparáveis ao carvão antracitoso, usado em ETAS, sugerindo sua possível substituição.

#### Agradecimentos

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, pelas instalações e ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara, pelo fornecimento das amostras de água e equipamentos analíticos.

#### Referências

- [1] ANDRADE, C. F.; SILVA, C. M.; OLIVEIRA, F. D. C. Gestão Ambiental Em Saneamento: Uma Revisão Das Alternativas Para Tratamento E Disposição Do Lodo De Eta E Seus Impactos Na Qualidade Das Águas. V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, n. 1999, p. 1–11, 2014.
- [2] SAÚDE, M. DA. PORTARIA No 2.914. Diário Oficial da União, v. 202, n. 239, p. 2007, 2011.
- [3] BERNARDO, L. DI. Caracterização E Escolha Do Tipo De Carvão Ativado a Ser Empregado No Tratamento De Águas Contendo. Engenharia Sanitária e Ambiental, n. 1, p. 1–10, 2002.
- [4] DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v.85, n. 4, p. 833–846, 2007.
- [5] GWENZI, W. et al. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*, v. 197, p. 732–749, 2017.
- [6] BRASIL, G. F. Lei na 12.305, de 2 de agosto de 2010. Diário Oficial da União, p. 2, 2010.
- [7] CHENG, G. et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from coprolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. November 2014, p. 1–7, nov. 2013.
- [8] BRUM, Sarah Silva et al. 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.
- [9] BERNARDO, M. et al. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 8, p. 1989–2000, 2016.
- [10] DA SILVA GUILARDUCI, V. V. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, dez. 2006.
- [11] AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Removal of Copper and Lead using Banana Biochar in Batch Adsorption Systems: Isotherms and Kinetic Studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017.
- [12] TU, Y. et al. Characterization and Application of Magnetic Biochars from Corn Stalk by Pyrolysis and Hydrothermal Treatment. *BioResources*, v. 12, n. 1, p. 1077–1089, 2016.
- [13] DIAS, D. S. et al. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017.
- [14] APHA –American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22.ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1496p.



## ESTUDO DA GRAFITIZAÇÃO CATALÍTICA DE RESINA FENÓLICA POR NANOMATERIAIS DE CARBONO E SAIS METÁLICOS

P. A. Silva<sup>1\*</sup>; P. R. Dutra<sup>1</sup>; R. B. A. Rennó<sup>1</sup>; J. F. Silva<sup>1</sup>; C. A. Furtado<sup>1</sup>; A. P. Santos<sup>1</sup>

1CDTN – LQN \*pedroaugustos46@hotmail.com

### Resumo

Este trabalho estuda o efeito de 5 aditivos (acetato de cobalto tetra hidratado (II), acetato de ferro (II), óxido de grafeno, nanoplaquetas de grafite e nanoplaquetas de grafeno) frente à grafitação de uma resina fenólica novolaca amplamente empregada em aplicações industriais. Foram estudadas três concentrações diferentes de aditivos (0,5; 1,5 e 2,5% m/m) e dois tempos diferentes de pirólise (3 e 10h). As amostras foram caracterizadas por DRX, espectroscopia Raman e MEV. Pôde-se observar uma boa dispersabilidade dos aditivos nas matrizes de carbono formadas e, para alguns sistemas, a presença de estruturas lamelares, típicas de materiais grafíticos. Os acetatos formam nanopartículas metálicas que atuam como sítios ativos para a nucleação de domínios grafíticos. Observou-se um aumento de organização da estrutura grafítica com o aumento do tempo de patamar na pirólise. Em algumas amostras houve contaminação de silício, resultando na formação da fase beta-SiC dispersa na matriz de carbono.

**Palavras-chave:** Refratário de carbono; grafitação catalítica; resina fenólica novolaca; nanoplaquetas de grafeno; nanoplaquetas de grafite



SYMPLIFIED CALCULATION OF  
ELASTIC PROPERTIES FROM  
MULTIDIRECTIONAL  
COMPOSITES BY  
HOMOGENATION METHOD

L.C. Pardini<sup>1\*</sup>; J. Fucitalo Reis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ITA/DCTA; <sup>2</sup>FATEC-SJC

\*lutzpardini@gmail.com

**Abstract**

Composites with long fibers are anisotropic. Nowadays they are realizing their full potential in many structural components for aerospace vehicles. For their full characterization the elastic properties are essential to design issues. Traditionally, the determination of elastic constants can be performed experimentally, by means of costly mechanical tests, or by analytical means, using dedicated complex computer software, theories of micromechanics and Classical Laminate Theory (CLT) from the solid mechanics. The objective of this work is to implement a simple and friendly computer software, based on the micromechanical theory, for elastic constant calculations. In this case, intrinsic characteristics of the reinforcement and matrix composite components are used.

**Keywords:** Composites, Elastic constants, Computer applications



SIMULATION OF REFLECTION  
LOSS FOR MONOLAYERS IN X,  
KU, K AND KA BANDS WAVE  
GUIDED APPLIED IN THE  
AERONAUTICAL AND  
AEROSPACE SECTOR

A. P. S. de Oliveira<sup>1\*</sup>, M. A. do Amaral Junior<sup>1</sup>, S. L.  
Mineiro<sup>1</sup>; M. R. Balda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
\*email silvadeoliveira.ana@gmail.com

### Abstract

The microwave reflection properties through the S-parameters were measured in wave guide in the frequency range 8.2-12.4GHz. For the same concentration of carbonyl iron 40 wt. % with different thicknesses were tested. Results show that the thickness of material varying from 1mm to 3mm had no significant effect on either the permittivity or permeability. However, the measured reflectivity tends to decrease at frequencies higher than 12.4GHz as sample thickness increases. Thus, for a sample with 9.78 mm thickness, the measured attenuation peak was around 9.5GHz with -15dB of reflectivity. At the same reflectivity of -15dB obtained from the permittivity and permeability of sample thickness 1mm, the difference between the measured and the calculated (10,5GHz) frequency values is about of 1GHz.

**Key words:** Radiation absorbing material, carbonyl iron, X-band.



## SPIRO-CARBON – UM ALÓTROPO DE CARBONO METÁLICO PREDITO A PARTIR DE CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

F.L. Oliveira\*<sup>1</sup>; R.B. Capaz<sup>2</sup>, P.M. Esteves<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; <sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade

Federal do Rio de Janeiro

\*felipe.lobes@nano.ufrj.br

### Resumo

Um alótropo de carbono metálico, microporoso e estruturalmente estável, poly(spiro[2.2]penta-1,4-diyne), denominado Spiro-carbon, apresentando simetria  $I_{41}/amd$  ( $D_{4h}$ ) é predito utilizando cálculos de primeiros princípios (DFT PBE-D3). Os cálculos das propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais mostram que o Spiro-Carbon apresenta menor energia relativa que outros alótropos de carbono já reportados como T-Carbon e 1-diamondyne. Sua estrutura pode ser visualizada como um conjunto de cadeia de *trans-cisoid*-poliacetileno conectadas e entrelaçadas por átomos de carbono  $sp^3$ . Os cálculos de sua estrutura eletrônica revelam que seu caráter metálico surge de um “doping” intrínseco gerado pela interação dos carbonos  $sp^3$  com a cadeia de poliacetileno. Para guiar a caracterização de candidatos sintetizados são apresentados também cálculos do difratograma de raios-X, deslocamentos químicos na ressonância magnética nuclear de sólidos e espectro de absorção de infravermelho.

**Palavras-chave:** Alótropo de Carbono, DFT, Carbono Microporoso

### 1. Introdução

Carbono puro é conhecido pela humanidade desde a pré-história, sendo uma importante fonte de energia (carvão), materiais (grafite, diamantes), beleza e status sociais (diamante) e até mesmo arte (carvão). Recentemente a humanidade

redescobriu a beleza e o potencial tecnológico deste elemento com o surgimento dos nanotubos de carbono e grafeno, fazendo com que essa era seja considerada a “Era dos alótropos de carbono”<sup>[1]</sup>.

Alótropos são definidos como os vários arranjos estruturais de um único elemento<sup>[2]</sup>. O carbono possui muitos alótropos conhecido, sendo a grande maioria ainda elusiva<sup>[3]</sup>. Muitas das possíveis formas alotrópicas do carbono estão compiladas no banco de dados *Samara Carbon Allotrope* (SACADA)<sup>[4]</sup>.

Recentemente nós reportamos uma família alótropos de carbono chamada de *n*-diamondynes<sup>[5]</sup>, que são híbridos entre  $\alpha$ -carbina e o diamante. Nessas estruturas o número de átomos de carbono ( $\alpha$ ) é par, correspondendo à inserção de  $n$  acetilídeos ( $-C\equiv C-$ ) entre os átomos de carbono  $sp^3$  do diamante.

Se considerarmos que o 1-diamondyne, também conhecido como Y-Carbon<sup>[6]</sup>, poderia sofrer um rearranjo entre as suas ligações triplas vicinais, como mostrado na Fig. 1, ocorreria a formação de dois anéis de três membros conectados por um átomo de carbono  $sp^3$ , formando um sistema bicíclico contendo 5 átomos de carbono conhecido como spiropentadieno. A forma molecular do spiropentadieno já foi sintetizada em 1991 por Billups and Haley<sup>[7]</sup> e apresenta propriedades interessantes. Por exemplo, sua estrutura já foi explorada, a fim de propor um hidrocarboneto que viole o paradigma de 150 anos de que um carbono tetravalente e

tetracoordenado deve assumir um arranjo tetraédrico<sup>[8]</sup>.

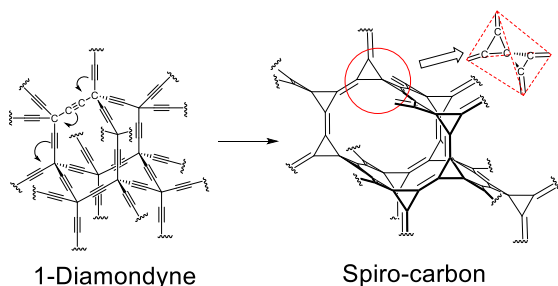


Fig. 1. Rearranjo das ligações geminais do 1-diamondyne para gerar o motivo spiro-pentadieno.

No spiro-pentadieno neutro, os anéis de três-membros são ortogonais entre si, o que faz com que essa molécula lembre um tetraedro esticado. Dessa forma, arranjando periodicamente esses “supertetraedros” como blocos de construção de uma forma análoga aos átomos de carbono no diamante, pode-se obter um novo alótropo de carbono.

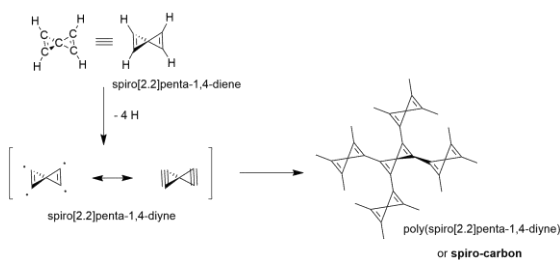


Fig. 2. Estrutura química do spiro-pentadieno e do spiro-carbon.

Aqui nós reportamos a proposta teórica de um novo alótropo de carbono baseado no spiro-pentadieno, que chamamos poly(dehydrospiro-pentadiene), poly(spiro[2.2]penta-1,4-diyne) ou simplesmente spiro-carbon (Fig. 2). Nossos cálculos mostram que essa estrutura, que ao nosso conhecimento é a primeira estrutura periódica contendo um grupamento spiro, é estável e apresenta menor energia relativa que outros alótropos de carbono como T-Carbon e 1-diamondyne (Y-Carbon). Além disso, cálculos da estrutura de banda indicam que essa estrutura é metálica e apresenta uma grande densidade de estados no nível de Fermi. Nós também calculamos

o padrão de difração de raios-X, deslocamentos químicos de RMN de sólidos e o espectro de IV, para que guie a caracterização de possíveis candidatos sintéticos.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Métodos Computacionais

Os cálculos teóricos realizados são baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) sob condições de contorno periódicas, como implementadas no código PWscf da suíte Quantum ESPRESSO versão 6.3<sup>[9], [10]</sup>. Efeitos de troca e correlação foram tratados com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com o funcional de Perdew-Burke-Erzenrhof (PBE)<sup>[11]</sup> e as interações íon-elétron descritas por pseudopotenciais RKKJ do tipo ultrasoft<sup>[12]</sup>. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em um conjunto de bases de ondas planas com energia de corte de 80 Ry para a energia cinética e 800 Ry para a densidade de carga. A integração da primeira zona de Brillouin foi feita em um conjunto de k-points de 12x12x12, centrados em  $\Gamma$ , distribuídos segundo o esquema proposto por Monkhorst-Pack<sup>[13]</sup>. As forças de dispersão foram tratadas com a versão D3 do método proposto por Grimme<sup>[14]</sup>. As posições atômicas e parâmetros de célula foram simultaneamente otimizados utilizando o algoritmo de minimização BFGS quase-newton<sup>[15]</sup> até as formas de Hellman-Feynman agindo sobre os átomos fossem menores do que  $10^{-5}$  Ry/Bohr e a energia total variasse menos do que  $10^{-4}$  Ry.

A densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) foram calculadas em um grid de k-points mais denso, de 36x36x36, utilizando o método *tetrahedron*<sup>[16]</sup> para as ocupações. Como o sistema apresenta um comportamento eletrônico metálico, um *smearing* gaussiano de 0.001 Ry foi utilizado para a integração da zona de Brillouin.

A dispersão de fônons foi calculada com base na abordagem Density-Functional Perturbation Theory, como implementada no código phonon<sup>[17]</sup>, com um *threshold* de auto-consistência de  $10^{-16}$  Ry em um grid de  $\mathbf{q}$ -vetores de  $4 \times 4 \times 4$  e Fourier interpolados ao longo do caminho de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

A energia coesiva foi calculada como

$$E_c = E_{\text{carbono}} - \frac{E_{\text{total}}}{n} \quad (1)$$

onde  $E_{\text{tot}}$  é a energia total da célula unitária,  $E_{\text{carbono}}$  é a energia de um átomo de carbono isolado no estado fundamental ( $^3P_0$ ) e  $n$  é o número de átomos na célula unitária.

As constantes elásticas  $C_{ij}$  foram obtidas utilizando as relações de tensão  $\sigma$  e deformação  $\epsilon$  dados pela lei de Hooke:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \epsilon_j \quad (2)$$

A dureza de Vicker ( $H_v$ ) do material policristalino foi calculada utilizando o modelo empírico de Chen *et. al.*<sup>[18]</sup>, dado pela expressão

$$H_v = 2(G \cdot k^2)^{0.585} - 3, \quad k = \frac{G}{B} \quad (2)$$

onde  $k$  é o módulo de Push dado pela razão entre o módulo de Bulk ( $B$ ) e o módulo shear ( $G$ ).

O tensor de blindagem magnética foi calculada com base na abordagem Gauge Including Projector Augmented Wave (GIPAW) como implementada no código gipaw.x [19]. A blindagem isotrópica de  $^{13}\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{iso}}$ , foi calculada para cada átomo de carbono como sendo a média da diagonal do tensor de blindagem. Os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) foram calculados seguindo a abordagem de Marques *et. al.*<sup>[19]</sup>.

As simulações Grand Canonical Monte Carlo (GCMS) para a adsorção de moléculas foi realizada utilizando o algoritmo Monte Carlo baseado em campo de forças implementado no RASPA-2.0<sup>[20]</sup>. Um potencial de Lennard-Jones foi

utilizado para tratar as interações de van der Waals, sendo os parâmetros para as moléculas adsorventes ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) retiradas do campo de forças TraPPE<sup>[21]</sup>. Todas as simulações foram feitas com  $10^5$  ciclos de iniciação e  $5 \times 10^5$  ciclos de produção em uma supercélula de  $5 \times 5 \times 3$ .

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Geometria

A estrutura do spiro-carbon possui 10 átomos em uma célula unitária primitiva tetragonal de corpo centrado, com grupo espacial  $I4_1/amd$  (nº 141) e grupo pontual  $D_{4h}$ . A geometria resultante da otimização apresentou parâmetros de célula  $a = b = 5.122 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.126 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

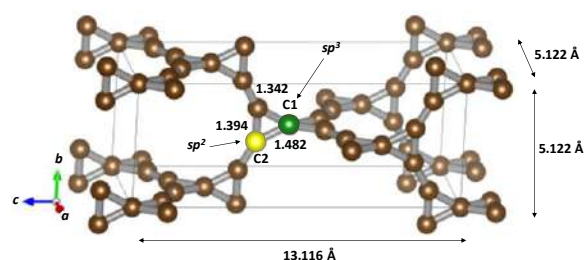


Fig. 3. Representação atômica da estrutura tetragonal do spiro-carbon. Por simplicidade mostramos a célula unitária tetragonal convencional com duas fórmulas unitárias. Os átomos não equivalentes **C1** e **C2** estão destacados em verde e amarelo, respectivamente.

Baseado na simetria do grupo espacial do spiro-carbon, os dois átomos não equivalentes ocupam os sítios de Wyckoff 4a e 16h, sendo **C1** no primeiro com coordenadas (0,0,0) e **C2** no segundo com coordenadas (0, 0.13609, 0.09971). De acordo com a estrutura otimizada é possível distinguir três tipos diferentes de ligações químicas. (i) As ligações conectando o átomo  $sp^3$  central a seus vizinhos (**C1-C2**), com comprimentos de ligação  $1.482 \text{ \AA}$ , compatível com o comprimento de uma ligação simples; (ii) as ligações entre os átomos  $sp^2$  (**C2-C2**) com comprimento de ligação  $1.394 \text{ \AA}$ , sendo consideravelmente

maior do que as ligações correspondentes no spiropentadieno e apresentando um caráter intermediário entre uma ligação simples e uma ligação dupla, comportamento típico de ligações duplas conjugadas; (iii) as ligações conectando os motivos spiro para formar a estrutura polimérica ( $C_2=C_2$ ) com 1.342 Å, comprimento típico de ligações duplas C=C.

Os ângulos entre os dois anéis de três membros na porção spiro é de  $90^\circ$ , valor típico para essa estrutura. Os ângulos internos são  $62^\circ$  (C1-C2-C2 e C2-C2-C1) e  $56^\circ$  (C2-C1-C2). Os valores são levemente diferentes do análogo molecular, com  $63.6^\circ$  e  $52.8^\circ$  respectivamente, uma consequência direta da modificação das ligações internas do anel de três membros (C2-C2), que apresenta comprimento maior na estrutura estendida.

Essa modificação nos comprimentos e ângulos de ligação na porção spiro, que resulta da formação da ligação dupla exo-anular em vez da endo-anular como no composto molecular, contribui para uma redução da tensão de anel nesta porção da estrutura e promove um aumento da estabilidade estrutural do composto cristalino.

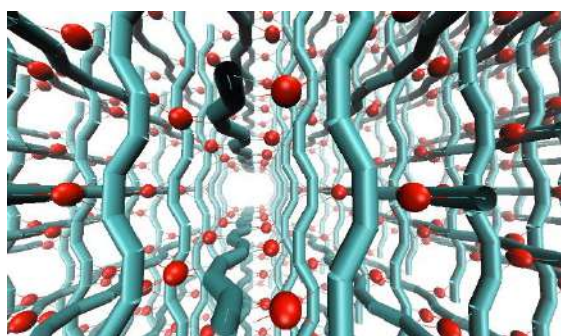


Fig. 4. Representação esquemática dos "fios" de poliacetileno (ciano) conectados por átomos de carbono  $sp^3$  (vermelho).

Uma forma interessante de visualizar a estrutura do spiro-carbon é imaginar esse alótropo como sendo um arranjo perpendicular de fios condutores de

cis-poliacetileno 'unidas' por átomos de carbono  $sp^3$ , como ilustrado pela Fig. 4.

### 3.2. Estabilidade Relativa e Propriedades Mecânicas

Para investigar a estabilidade relativa da nova estrutura proposta, foi calculada a dispersão de fônons ao longo de um caminho entre pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Como podemos ver na Fig. 5, nenhuma frequência imaginária é observada, confirmando que a estrutura do spiro-carbon corresponde a um mínimo na superfície de potencial.

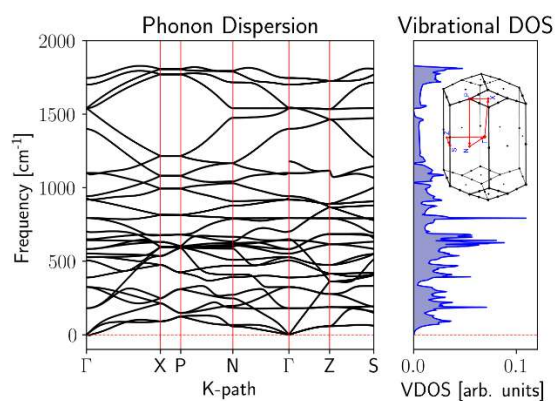


Fig. 5. Gráfico da dispersão de fônons ao longo de alguns pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin e a correspondente densidade de estados vibracionais (VDOS). Inseto: Caminho através dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do spiro-carbon

Para aprofundar o entendimento sobre a estabilidade termodinâmica relativa do spiro-carbon, a Fig. 6 mostra a variação da energia coesiva em função do volume (ambos por átomo) para diferentes alótropos de carbono. Como esperado, a curva  $E_c(V)$  para o spiro-carbon apresenta claramente um mínimo correspondente ao estado meta estável desta estrutura com menor energia coesiva do que o grafite e o diamante. Apesar disso, o spiro-carbon se mostrou mais estável do que todos os outros alótropos de carbono 3D (exceto, é claro, diamante e grafite), como 1-diamondyne/

Y-Carbon, por aproximadamente 2.3 kcal/mol (0.1 eV) por átomo e o T-Carbon por aproximadamente 6.1 kcal/mol (0.26 eV), como mostrado na Tabela 1. Esse fato é especialmente encorajador, considerando que recentemente a síntese do T-Carbon foi reportada por Zang et. al.<sup>[22]</sup>.

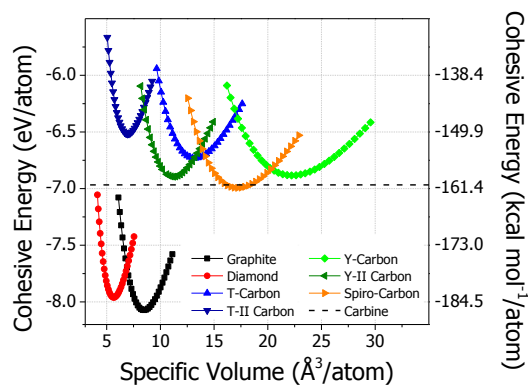


Fig. 6. Módulo das energias relativa e coesiva por átomo para o spiro-carbon comparado com diferentes alótropos de carbono.

Tab. 1. Módulo das energias relativa e coesiva por átomo para o spiro-carbon comparado com diferentes alótropos de carbono.

Estrutura	Energia Relativa (eV)	Energia Coesiva (eV)
Grafite	0.000	8.008
Diamante	0.118	7.890
Spiro-Carbon	1.084	6.924
Y-Carbon	1.194	6.813
Y-II-Carbon	1.183	6.825
T-Carbon	1.347	6.660
T-II-Carbon	1.560	6.448

Avaliando agora a estabilidade mecânica da nova estrutura proposta, as seis constantes elásticas ( $C_{ij}$  em GPa) foram calculadas e são apresentadas na matriz abaixo.

$$C = \begin{pmatrix} 227.76 & 3.36 & 68.88 & & & \\ & 227.76 & 68.88 & & & \\ & & & 75.03 & 75.03 & \\ & & & & & 3.61 \end{pmatrix}$$

As quatro condições necessárias e suficientes que devem ser satisfeitas,

baseadas nos critérios de estabilidade de Born, para garantir a estabilidade mecânica para uma rede tetragonal são:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad 2C_{13} < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0$$

Todos esses critérios são satisfeitos pelo Spiro-Carbon, dessa forma podemos concluir que essa nova estrutura proposta é mecanicamente estável.

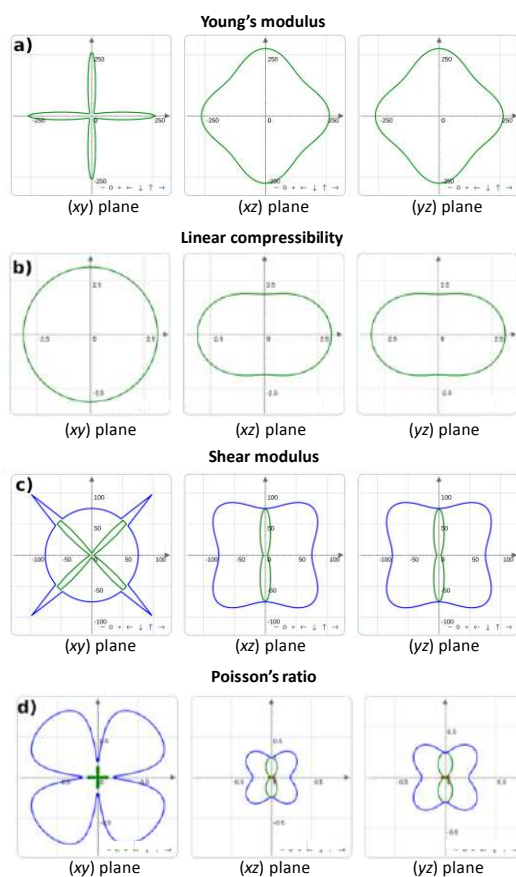


Fig. 7. Dependência espacial do (a) módulo de Young; (b) compressibilidade linear; (c) módulo Shear e (d) razão de Poisson.

A Fig. 7 mostra os gráficos da dependência espacial nos planos  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$  para os módulos de Young ( $E$ ) e shear ( $G$ ), compressibilidade linear ( $\beta$ ) e razão de Poisson ( $\nu$ ). A principal característica que podemos destacar é a grande anisotropia no plano  $xy$  para todas as propriedades, exceto a compressibilidade linear. Essa característica é comum para materiais porosos e pode ser um grande indicativo de

que o Spiro-Carbon, quando sintetizado, se apresentará como um material altamente dúctil.

A anisotropia do módulo de Young, caracterizada pela razão  $A_E = E_{\max}/E_{\min}$  é de 19.58. Os valores máximos dessa propriedade coincidem com as direções dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , exibindo valor máximo de 274.78 GPa nessas direções. Em todas as outras direções do plano  $xy$  os valores apresentados são excepcionalmente baixos, possuindo valor mínimo de 14.03 GPa. O módulo de cisalhamento, também conhecido como módulo de rigidez ou módulo de torção, também apresenta a mesma tendência, possuindo alta anisotropia,  $A_G = 29.98$ , mas com seus valores máximos nas direções diagonais aos planos  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ .

### 3.3. Propriedades Eletrônicas

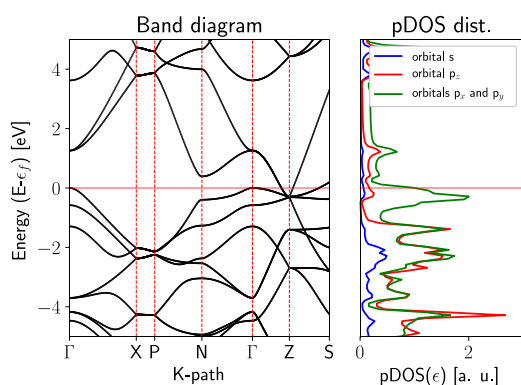


Fig. 8. Dispersão de energia das bandas ao longo dos principais pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (direita) e densidade de estados projetada nos orbitais (esquerda) para o Spiro-Carbon. A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0.

Como mencionado anteriormente, a estrutura do Spiro-Carbon se assemelha a um conjunto cadeias de *trans-cisoid*-poliacetileno nos eixos  $x$  e  $y$  interconectados e entrelaçados por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ . Uma vez que a cadeia de *trans-cisoid*-poliacetileno isolada é um semi-condutor com band-gap de aproximadamente 1.3 eV, seria razoável

imaginar que a estrutura eletrônica do spiro-carbon herdasse essa característica. Intrigantemente, entretanto, ao analisar o diagrama de bandas, apresentado na Fig. 8, é possível observar que o Spiro-Carbon é um metal, devido à interseção entre as bandas de condução e de valência abaixo do nível de Fermi próximo ao ponto Z da zona de Brillouin.

O caráter metálico da estrutura do spiro-carbon pode ser entendido qualitativamente, portanto, da seguinte maneira: Se a estrutura fosse composta somente das cadeias de *trans-cisoid*-poliacetileno, a estrutura seria um semiconductor. De fato, a diferença de energia entre as bandas de valência e condução em  $\Gamma$  é de 1.28 eV, valor muito próximo do band-gap calculado para a cadeia de *trans*-poliacetileno isolada. Entretanto, a interconexão entre as cadeias criada pelo átomo de carbono  $sp^3$  gera uma sobreposição das bandas de valência e condução próximo ao ponto Z. Como consequência, bolsões de buracos surgem próximo do topo da banda de valência em  $\Gamma$  e a banda de condução passa a ser populada próximo de Z. Dessa forma, podemos ver o caráter metálico da estrutura do spiro-carbon como resultante de uma "dopagem intrínseca" gerada pela adição do carbono  $sp^3$  na estrutura.

Para confirmar essa afirmação podemos analisar o gráfico da densidade de estados projetada nos orbitais  $s$  e  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , apresentada na Fig. 8. É possível observar que a densidade de estados ao redor do nível de Fermi é dominada pelos orbitais  $p_y$  e  $p_z$ . De fato, as iso-superfícies da (pseudo)-densidade de carga para as bandas que cruzam o nível de Fermi confirmam que essas bandas apresentam um claro caráter de orbitais  $\pi$  conjugados, reforçando a ideia de que essas ligações deslocalizadas são as principais responsáveis pelo caráter eletrônico metálico da estrutura.

Esses grandes picos de densidades de estado, remanescentes do caráter *quasi*-1D das cadeias condutoras, sugere que o

Spiro-Carbon é um bom condutor que poderá apresentar uma grande anisotropia na condutividade, sendo alta ao longo das direções  $xy$  e baixa na direção  $z$ . Além disso, a alta densidade de estados próximo ao nível de Fermi sugere que o spiro-carbon possa apresentar diversos *many-body effects* como magnetismo, supercondutividade ou ondas de densidade de carga.

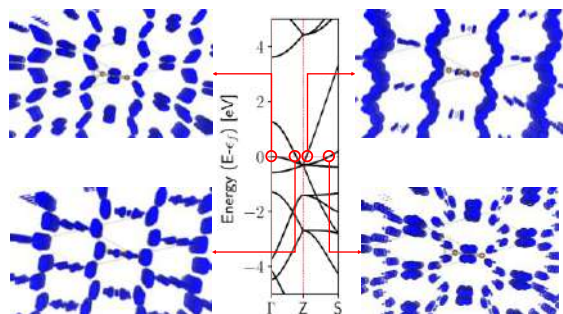


Fig. 9. Gráfico da (pseudo)-densidade de carga decomposta nas bandas que cruzam o nível de Fermi para a cela primitiva tetragonal.

### 3.4. Abordagens sintéticas e caracterização

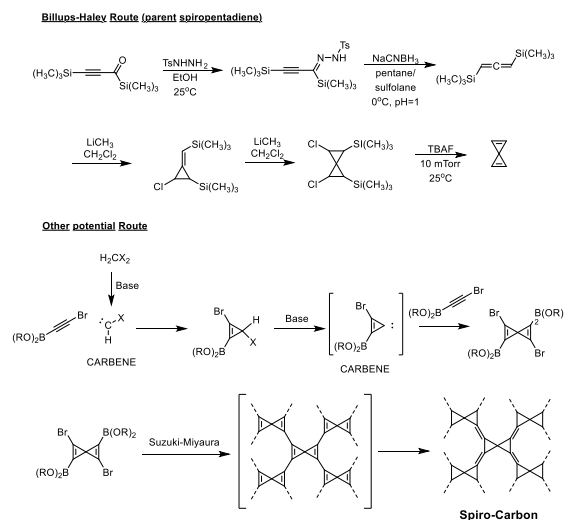


Fig. 10. Rota sintética para o spiropentadieno e uma possível rota sintética para a obtenção do spiro-carbon.

O equivalente molecular spiropentadieno já foi sintetizado com sucesso seguindo a rota sintética apresentada na Fig. 10. Essa rota poderia servir como fonte de inspiração para a síntese do Spiro-Carbon. Alternativas

sintéticas também poderiam ser propostas derivadas do acoplamento de Suzuki-Miyaura entre unidades de boronate ester-halogen spiro-pentadieno. Os precursores poderiam ser obtidos através da química de carbenos ou por estratégias comparáveis às empregadas por Billups e Haley.

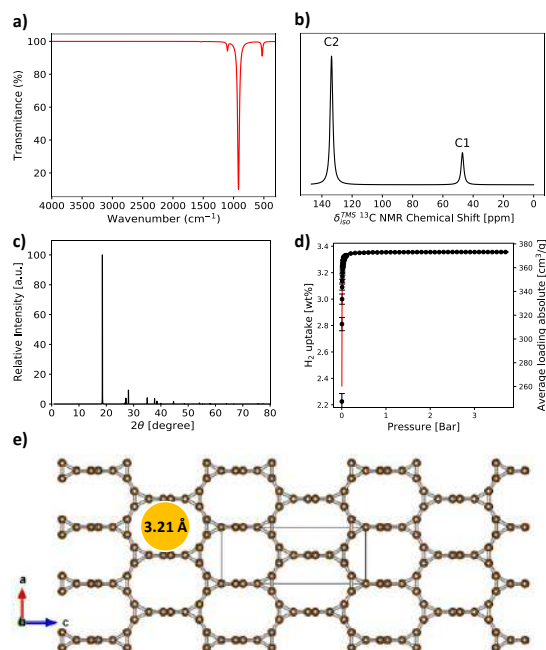


Fig. 11. Gráficos dos espectros calculados de (a) FTIR (Lorentziana com  $10 \text{ cm}^{-1}$  de largura); (b) deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{13}\text{C}$  RMN (Lorentziana com  $1 \text{ ppm}$  de largura); (c) Difratoograma de raios-X; (d) Adsorção isotérmica de  $\text{H}_2$ ; (e) Representação da estrutura microporosa do Spiro-Carbon.

Na Fig. 11 são apresentados os espectros simulados de FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN e difração de raios-x para o spiro-carbon, na esperança de que sejam úteis no auxílio da caracterização de possíveis candidatos. O espectro de FTIR (Fig. 11-a) apresenta um pico principal em  $918 \text{ cm}^{-1}$  devido ao modo vibracional com simetria  $E_u$  e dois picos menores em  $527$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  devido aos modos  $E_u$  e  $A_{2u}$ , respectivamente. O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, mostrado na Fig. 11-b, apresenta dois deslocamentos químicos diferentes:  $47.0 \text{ ppm}$  para o átomo C1 e  $133.6 \text{ ppm}$  para o átomo C2. O espectro de difração de raios-X, apresentado na Fig. 11-

c, calculado para comprimento de onda de 1.54059 Å apresenta um pico principal em 18.5° referente ao plano de Bragg (101) e picos menores em 29.8° e 35.0°, referentes aos planos (112) e (200), respectivamente.

Um aspecto que pode ser explorado nesse novo material proposto é sua estrutura porosa, representada na Fig. 11-e. A máxima esfera que pode ser incluída dentro dos poros do Spiro-Carbon apresenta diâmetro de 3.21 Å. A área de superfície geometricamente acessível para essa estrutura é de 2296 m<sup>2</sup>/g. Sendo assim, esse material poderia potencialmente ser um adsorvente seletivo para gases, particularmente aqueles compostos por moléculas pequenas, como H<sub>2</sub> por exemplo. Para avaliar a viabilidade desta aplicação cálculos Monte Carlo Grand-Canônicos foram executados a fim de obter a capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Na Fig. 11-d pode-se observar uma isoterma de adsorção de H<sub>2</sub> do tipo I(a), típica de sólidos microporosos.

A capacidade adsorptiva de H<sub>2</sub> à 77K em 1 bar (100 kPa) calculada foi de 373 cm<sup>3</sup>/g, aproximadamente 3.35% em peso. Esse valor é consideravelmente alto, o que inclui o spiro-carbon na classe de materiais microporosos com excepcional capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>. Cálculos similares para a adsorção de moléculas maiores, como N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> revelaram que essas moléculas não caberiam dentro dos poros. Dessa forma, o spiro-carbon pode ser considerado um adsorvente seletivo e exclusivo para H<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusões

No presente trabalho um alótropo de carbono nomeado spiro-carbon, que, na extensão de nosso conhecimento, ainda não foi relatado na literatura foi estudado por cálculos em nível DFT PBE-D3. Com base nos dados apresentados podemos concluir que esta estrutura é um mínimo na superfície de potencial, é mecanicamente estável e apresenta caráter eletrônico metálico. Ele também apresenta menor

energia de formação que outras formas alotrópicas tridimensionais do carbono, como Y-, Y-II-, T-, e T-II-Carbon

#### Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao auxílio financeiro da CAPES, INCT-Nanomateriais de Carbono, CNPq e FAPERJ. Gostaríamos de agradecer também ao Núcleo Avançado de Computação de Alto Desempenho (NACAD) da COPPE/UFRJ pelos recursos computacionais.

#### Referências

- [1] A. Hirsch, "The era of carbon allotropes," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, Nov. 2010.
- [2] A. D. MCNAUGHT, *Compendium of chemical terminology*. Oxford: Blackwell Science, 1997.
- [3] R.-S. Zhang and J.-W. Jiang, "The art of designing carbon allotropes," *Front. Phys.*, vol. 14, no. 1, p. 13401, Feb. 2019.
- [4] R. Hoffmann, A. A. Kabanov, A. A. Golov, and D. M. Proserpio, "Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 37, pp. 10962–10976, Sep. 2016.
- [5] D. G. Costa, F. J. F. S. Henrique, F. L. Oliveira, R. B. Capaz, and P. M. Esteves, "n-Diamondynes: Expanding the family of carbon allotropes," *Carbon N. Y.*, vol. 136, pp. 337–344, Sep. 2018.
- [6] J. Y. Jo and B. G. Kim, "Carbon allotropes with triple bond predicted by first-principle calculation: Triple bond modified diamond and T- carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 7, p. 075151, Aug. 2012.
- [7] W. E. Billups and M. M. Haley, "Spiropentadiene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 13, pp. 5084–5085, Jun. 1991.
- [8] P. M. Esteves, N. B. P. Ferreira, and R. J. Corrêa, "Neutral Structures with a Planar Tetracoordinated Carbon Based on Spiropentadiene Analogues," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 24, pp. 8680–8685, Jun. 2005.
- [9] P. Giannozzi *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, Sep. 2009.
- [10] P. Giannozzi *et al.*, "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum



- ESPRESSO,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465901, Nov. 2017.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [12] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, “Optimized pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 2, pp. 1227–1230, Jan. 1990.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976.
- [14] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, p. 154104, Apr. 2010.
- [15] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method,” *J. Comput. Phys.*, vol. 131, no. 1, pp. 233–240, Feb. 1997.
- [16] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 23, pp. 16223–16233, Jun. 1994.
- [17] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 515–562, Jul. 2001.
- [18] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, “Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses,” *Intermetallics*, vol. 19, no. 9, pp. 1275–1281, Sep. 2011.
- [19] M. A. L. Marques, M. D’Avezac, and F. Mauri, “Magnetic response and NMR spectra of carbon nanotubes from ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, p. 125433, Mar. 2006.
- [20] D. Dubbeldam, S. Calero, D. E. Ellis, and R. Q. Snurr, “RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials,” *Mol. Simul.*, vol. 42, no. 2, pp. 81–101, Jan. 2016.
- [21] J. J. Potoff and J. I. Siepmann, “Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen,” *AIChE J.*, vol. 47, no. 7, pp. 1676–1682, Jul. 2001.
- [22] J. Zhang *et al.*, “Pseudo-topotactic conversion of carbon nanotubes to T-carbon nanowires under picosecond laser irradiation in methanol,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 683, Dec. 2017.



Experimental and numerical study  
about acoustic radiation of a  
carbono/epoxy impacted plate.

E.L.G. Putini\*; M. Ksiouar<sup>2</sup>, T. Villela<sup>2</sup>  
*Universidade Federal de Itajubá<sup>1</sup>*  
*Institut supérieur de l'automobile et des*  
*transports - Université de Bourgogne<sup>2</sup>*

\*edric@unifei.edu.br

### Abstract

Composite materials are increasingly being developed for structural engineering applications, as aircraft, ships, automobiles and even construction. This fact is specifically attributed to its high mechanical strength, corrosion resistance and low weight when compared to other materials. When the composite is damaged, different acoustic radiations are emitted. This paper aims to investigate the emission of acoustic radiation due to impact. A set of 25 microphones were used in an anechoic room to detect the acoustic signal emitted by a unidirectional Carbon / Epoxy plate impacted by a mechanical system with a specific energy. The impact energies used were 2J, 5J, 10J and 18J. A FEM model was developed using Abaqus software to compare experimental results with the model results. The fast Fourier transform was used to convert the sound wave signals picked up by the microphones into the frequency domain. The results obtained in the Carbon / Epoxy plate modeling presented a difference relative to the experimental results of about 7%.

**Keywords:** Acoustic radiation, Impacted plate, Carbon / Epoxy.



## SÍNTESE DE POLIPIRROL MAGNÉTICO MESOPOROSO E SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS ÁCIDO, NEUTRO E BÁSICO DO MEIO AQUOSO

B.C. Pires\*; F.V.A. Dutra, K.B. Borges  
*Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei,  
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, 36301-160, São João  
del-Rei, Minas Gerais, Brazil*

\*[brunacarneiropires@yahoo.com.br](mailto:brunacarneiropires@yahoo.com.br)

### Abstract

Mesoporous magnetic polypyrrole (MMPPy) was used as an adsorbent in the removal of acid, neutral and basic contaminants present in aqueous solutions. In the adsorption studies, the best results were found at pH 4 for ibuprofen (IBU) and caffeine (CAF) and pH 7 for bupropion (BUP). The adsorption data of all analytes could be well interpreted by the pseudo-second order kinetic model and the dual-site Langmuir-Freundlich isotherm model. The adsorption capacities obtained by the dual-site Langmuir-Freundlich model were 53.67 mg g<sup>-1</sup>, 16.74 mg g<sup>-1</sup> and 24.72 mg g<sup>-1</sup> for IBU, CAF and BUP, respectively. Thermodynamic parameters revealed the spontaneity and endothermic nature of the adsorption process. Finally, analytes were desorbed using a phosphate solution at pH 10 for IBU, pH 7 for CAF and pH 4 for BUP and then the material was regenerated successfully.

**Palavras-chave:** Polypyrrole, Adsorption, Aqueous solution, Magnetic nanoparticles, Pharmaceuticals

### 1. Introdução

Existem várias formas conhecidas de poluição, dentre elas, a poluição da água gera uma grande preocupação, uma vez que ela é extremamente essencial para a vida de todos os organismos vivos<sup>[1]</sup>. Todos os dias, diversos tipos de poluentes são descartados no meio ambiente. Dentre estes poluentes,

os fármacos têm atraído grande atenção. Ibuprofeno (IBU), cafeína (CAF) e bupropiona (BUP) são exemplos de fármacos que podem afetar não só a reprodução dos organismos aquáticos, mas também a saúde humana se forem encontrados no ambiente aquático. Uma das opções mais favoráveis a ser aplicada na remoção destes efluentes presentes na água é a adsorção. Portanto, é importante buscar adsorventes promissores que apresentem boas propriedades, incluindo grande área superficial e excelentes capacidade de adsorção e reutilização<sup>[2]</sup>.

Uma tecnologia inovadora que vem ganhando atenção é o uso de materiais magnéticos. Estes adsorventes possuem uma grande vantagem, que é a rápida separação de qualquer tipo de matéria-prima<sup>[3]</sup>. O revestimento das nanopartículas magnéticas (MNPs) com polímero é uma das alternativas para adquirir melhor sensibilidade e capacidade de adsorção ao material. O polímero condutor polipirrol (PPy) aparece como promissor para a funcionalização das MNPs<sup>[4]</sup>. Além disso, os surfactantes podem também ser incorporados na síntese do PPy. A modificação da superfície das MNPs na presença do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) e PPy pode promover uma melhora na adsorção dos analitos.

Portanto, este estudo propõe a síntese de um novo material adsorbente magnético baseado em PPy chamado polipirrol magnético mesoporoso (MMPPy) e sua avaliação quanto à capacidade de adsorção

na remoção de produtos farmacêuticos ácido (IBU), neutro (CAF) e básico (BUP), considerados poluentes aquosos.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Instrumentação e condições eletroforéticas

O equipamento utilizado para as análises foi o da Agilent Technologies CE7100 operando a 210 nm para CAF e BUP e 195 nm para IBU. Um capilar de sílica fundida de revestimento de poliimida de 75 µm de diâmetro interno, 59 cm de comprimento e 50 cm de comprimento efetivo foi empregado durante as análises. As condições eletroforéticas otimizadas foram: 75 mmol L<sup>-1</sup> de BGE fosfato pH 7,0, ajustado com NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>); o modo de injeção foi hidrodinâmico a uma pressão de 30 mbar por 4 s; tensão de 15 kV e temperatura de 15 °C. Para a análise da CAF, o SDS foi adicionado ao BGE para separação por cromatografia eletrocínica micelar (MECK).

### 2.2. Síntese do material adsorvente

O método de preparação do material adsorvente MMPPy foi dividido em três etapas: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi preparado primeiro, seguido pela síntese do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> e por fim o MMPPy foi obtido. O procedimento de síntese de cada um destes materiais está descrito a seguir.

#### 2.2.1. Síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Inicialmente, 4,05 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 2,78 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O foram dissolvidos em 80 mL de água pré-aquecida (80 °C), sob constante agitação. Posteriormente, 50 mL de NH<sub>4</sub>OH foram adicionados à solução anterior, deixando em repouso, a 80 °C, por 30 min. Por fim, o precipitado foi lavado e seco em estufa.

#### 2.2.2. Síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

1,6 g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram dispersos em uma solução de 160 mL de etanol:água (5:1, v/v)

e levado para ultrassom por 20 min. Posteriormente, 26,7 mL de NH<sub>4</sub>OH foram adicionados rapidamente à solução, juntamente com 10,6 mL de TEOS. Esta reação foi mantida sob agitação magnética por 12 h. Finalmente, o material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> foi lavado e seco em estufa.

#### 2.2.3. Síntese de MMPPy

2,5 g do compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> foram dispersos em 350 mL de água, deixando em ultrassom por 5 min, com posterior agitação magnética por 30 min. Em seguida, 2,0 g de SDS foram solubilizados em 50 mL de água e adicionados à solução anterior. Após agitação, uma outra solução contendo 16,5 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O solubilizados em 190 mL água foi adicionada à primeira. Por fim, 2,5 mL do monômero pirrol foram adicionados, gota a gota. A mistura reagiu por 3 h, sob agitação e o precipitado preto (MMPPy) obtido foi lavado e seco em estufa.

### 2.3. Caracterizações

Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX).

### 2.4. Estudos de adsorção

O material MMPPy foi submetido a estudos de adsorção de IBU, CAF e BUP presentes em solução aquosa. O primeiro parâmetro avaliado foi o pH da solução, avaliando os pHs 4, 7 e 10. Em seguida, o tempo de contato entre material e solução foi analisado no intervalo de 15 a 300 s, investigando também a cinética de adsorção por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula. Os experimentos de isoterma foram realizados variando a concentração inicial de 0,08 a 1,0 mg mL<sup>-1</sup> e os dados analisados por sete modelos. O estudo termodinâmico foi executado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Por fim, o material foi submetido a

ciclos de adsorção-dessorção, a fim de avaliar a sua reutilização.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterizações

Nas imagens de MEV foi possível notar que os materiais apresentavam formas irregulares, com tamanhos diferentes, apresentando superfícies indefinidas. Além disso, observou-se que o PPy revestiu a superfície das MNPs, o que pode proporcionar uma alta área superficial e facilitar a transferência de massa do adsorbato para o MMPPy, favorecendo o processo de adsorção. Nos espectros de FTIR observou-se bandas características de cada material. Em MMPPy foram observadas bandas características do PPy indicando que as partículas magnéticas foram encapsuladas pelo PPy. A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por TGA na faixa de 25-1000 °C e os materiais apresentaram temperatura de degradação alta. Os resultados de DRX sugerem que as MNPs foram encapsuladas com o polímero e o material final não perdeu suas características magnéticas, pois os picos referentes ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mesmo que pequenos, ainda estão presentes na MMPPy.

#### 3.2. Estudos de adsorção

O primeiro parâmetro avaliado foi o pH da solução aquosa. A maior porcentagem de adsorção foi alcançada em pH 4 para IBU (94%) e CAF (65%). Porém, no estudo da adsorção de BUP, os melhores resultados foram encontrados quando se utilizou solução aquosa em pH 7, alcançando 90% de adsorção.

Para avaliação do tempo de contato, as análises foram realizadas variando o tempo de 15 a 300 s. O equilíbrio foi alcançado em 180 s para IBU e BUP e em 120 s. A partir destes resultados determinou-se a cinética de adsorção por meio de quatro modelos PPO, PSO, Elovich e difusão intrapartícula. Com base nos parâmetros obtidos, verificou-se que os dados experimentais

eram favoráveis ao modelo de PSO. Isso pode ser confirmado pelos valores mais altos dos coeficientes de determinação,  $R^2 = 0,948$  (IBU),  $R^2 = 0,953$  (CAF) e  $R^2 = 0,850$  (BUP) e os menores valores de erro quadrático médio (RMSE = 0,135, 0,209 e 0,225 para IBU, CAF e BUP, respectivamente) encontrados para este modelo.

Para o estudo das isotermas foram avaliados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich *single-site* e *dual-site* e Fritz-Schlunder. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Langmuir-Freundlich *dual-site* para os três analitos, apresentando  $R^2 > 0,95$ . Além disso, os valores de capacidade máxima de adsorção foram:  $Q_{\text{máx}} = 53,67 \text{ mg g}^{-1}$  para IBU,  $Q_{\text{máx}} = 16,74 \text{ mg g}^{-1}$  para CAF e  $Q_{\text{máx}} = 24,72 \text{ mg g}^{-1}$  para BUP. Estes resultados sugerem que o material apresentou maior potencial de adsorção para uma molécula ácida, seguida pela molécula básica e finalmente pela molécula neutra.

No estudo termodinâmico, a adsorção foi observado em três diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C). Os analitos apresentaram valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , indicando a natureza espontânea do processo de adsorção. Os valores positivos encontrados de  $\Delta H^\circ$  são característicos do processo de adsorção endotérmico, significando que a reação consome energia, favorecendo a interação adsorvente-adsorbato. Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  mostraram que a aleatoriedade aumentou com a interface sólido/líquido durante o processo de adsorção. Todos os parâmetros termodinâmicos mencionados indicam que MMPPy pode ser utilizado como um adsorvente de alta eficiência para a remoção de fármacos ácido, neutro e básico da solução aquosa.

#### 3.3. Dessorção e testes de regeneração

Por meio dos estudos realizados foi possível observar que a adsorção de IBU, CAF e BUP foi dependente do pH,

possibilitando a dessorção também controlando o pH. Os experimentos foram conduzidos em solução de fosfato nos pHs 4, 7 e 10. Os melhores resultados na dessorção de IBU foram alcançados em pH 7 ( $92,63 \pm 5,37\%$ ) e pH 10 ( $98,20 \pm 2,77\%$ ). No estudo envolvendo CAF, foi possível encontrar alta eficiência de dessorção, cerca de  $84 \pm 4,08\%$  em pH 7. No entanto, a porcentagem máxima de dessorção da BUP foi de apenas  $40 \pm 7,62\%$  (pH 4), sugerindo que há uma interação mais forte entre BUP e MMPPy.

No estudo da regeneração, após sete ciclos, a eficiência de adsorção do IBU caiu de 94,12% para 86,76%. Na CAF essa eficiência diminuiu cerca de 9,0% e na BUP caiu de 86,76% para 76,53%. A partir dos dados encontrados, pode-se observar que a capacidade de adsorção da MMPPy permaneceu alta durante os sete ciclos. Portanto, novos estudos sobre a remoção de outros poluentes ambientais utilizando o material desenvolvido são altamente viáveis.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, a utilização de um material magnético adsorvente à base de PPy foi investigada e os resultados mostraram que ele pode ser usado como uma alternativa aos adsorventes convencionais para a remoção de fármaco ácido (IBU), neutro (CAF) e básico (BUP) presentes em soluções aquosas. Pelas caracterizações foi possível perceber que as MNPs foram eficientemente encapsuladas pelo PPy. Nos estudos de adsorção, a máxima remoção foi alcançada em pH 4 para IBU e CAF e pH 7 para BUP. A partir dos estudos cinéticos verificou-se que a cinética é melhor explicada pelo modelo de PSO. No estudo de isoterma, foram avaliados sete modelos, com um melhor ajuste para o modelo de Langmuir-Freundlich *dual-site* e capacidades máximas de adsorção de  $53,67 \text{ mg g}^{-1}$  para IBU,  $16,74 \text{ mg g}^{-1}$  para CAF e  $24,72 \text{ mg g}^{-1}$  para BUP. O estudo

termodinâmico confirmou a espontaneidade e a natureza endotérmica do processo de adsorção. Por fim, na avaliação da dessorção e regeneração do material adsorvente, pode-se concluir que MMPPy pode ser reutilizado diversas vezes na adsorção de vários poluentes presentes em amostras aquosas.

#### Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Rede Mineira de Química (RQ-MG) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES)

#### Referências

- [1] STYSZKO, K. et al. Adsorptive removal of pharmaceuticals and personal care products from aqueous solutions by chemically treated fly ash. **Int J Environ Sci Technol**, v. 15, p. 493-506, Mar. 2018.
- [2] PIRES, B.C. et al. Preparation of PPy/cellulose fibre as an effective potassium diclofenac adsorbent. **React Funct Polym**, v. 113, p. 40-49, Apr. (2017).
- [3] LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Sci Total Environ**, v. 473-474, p. 619-641, Mar. 2014.
- [4] Chávez-Guajardo, A.E. Efficient removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites. **Chem Eng J**, v. 281, p.826-836, Dec. 2015.

Síntese e caracterização de  
polímero molecularmente  
impresso empregado em estudos  
de adsorção da progesterona

L.F. Magalhães<sup>1\*</sup>; B.C. Pires; F.V.A. Dutra;  
H.L. de Oliveira K.B. Borges.

*1 Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João  
del-Rei, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, 36301-  
160, São João del-Rei, Minas Gerais, Brazil*

*\*leferreiram@outlook.com*

### Abstract

Due to the toxic effects to aquatic fauna and flora of emerging contaminants, for example progesterone, it is important to study new technologies that assist in the adsorption of these contaminants. In this study, four adsorbent materials were synthesized, being the molecularly imprinted and non-imprinted (MIP; NIP) polymers in conventional (MIP-C) and hybrid (MIP-H) forms. With these materials progesterone adsorption studies were performed, obtaining pH 4 as the highest adsorption efficiency and reaching the kinetic equilibrium in 120s, being the kinetics best explained by the pseudo-second order (PSO) model, together with Elovich. and intraparticle diffusion, which helped explain the adsorption mechanism. In the concentration evaluation, the Langmuir-Freundlich dual-site model suggested the adsorption behavior. MIP-C showed a small difference in progesterone adsorption efficiency, with a maximum adsorption capacity (Q) of 22.344 mg g<sup>-1</sup> compared to MIP-H of 21.119 mg g<sup>-1</sup>. Thus, both can be used in environmental and analytical studies on progesterone adsorption / removal.

**Keywords:** molecularly imprinted polymer, progesterone, adsorption.

### Introdução

A contaminação química das águas por poluentes orgânicos e inorgânicos desencadeou uma necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover estes poluentes, visto que essas substâncias, encontradas em traços, costumam a oferecer resistência a métodos de degradação biológica ou não são totalmente removidas por tratamentos físico-químicos.<sup>1</sup>

Assim a adsorção tem ganhado importância como um processo de separação e purificação, sendo esta um fenômeno de transferência de massa em que a diferença de concentração é a força motriz.<sup>2</sup>

Dentre os materiais adsorventes, um dos mais promissores e de fácil utilização para o reconhecimento molecular específico é o chamado Polímero Molecularmente Impresso (MIP). Estes são polímeros sintéticos que possuem capacidade seletiva para uma determinada molécula, sintetizados em torno de uma molécula molde por meio de ligações covalentes, semi covalentes ou não covalentes. O mecanismo de ação deste material é baseado em sistemas naturais de reconhecimento como a interação enzima-substrato, sendo sua seletividade predeterminada para analitos com sítios de seleção semelhantes.<sup>3,4</sup>

A progesterona é um hormônio feminino que ajuda na regulação das mudanças ocorridas durante a menstruação, além de influenciar o

desenvolvimento de membranas fetais e glândulas mamárias durante a gravidez.<sup>5</sup> Em 1965 Tumm- Zollinger e Fair publicaram o primeiro artigo sobre hormônio humano em água, mostrando que estes não eram eliminados durante o processo de tratamento de água. Assim, este hormônio se encontra na classificação de contaminantes emergentes, os quais tem sido objeto de estudo em todo o mundo, não havendo ainda uma legislação específica que regule a presença desses compostos nos recursos hídricos.<sup>6,7</sup>

A grande questão é que, mesmo essas concentrações serem consideradas baixas para humanos, elas podem ter efeitos tóxicos para a fauna e a flora aquática. Dentre este problema, alguns estudos relacionam a presença de hormônios femininos em água com a feminização de peixes e a formação de óvulo feminino em animais machos, indicando que, mesmo o uso de pequenas quantidades destes hormônios em pílulas anticoncepcionais, pode levar ao colapso de algumas espécies. Assim, é necessário o desenvolvimento de novos estudos para determinação destes compostos, bem como estudos para desenvolver materiais que auxiliam na adsorção / remoção desses fármacos em diferentes matrizes.<sup>6</sup>

## **Materiais e métodos**

### Materiais

O padrão de progesterona (99,8%) foi obtido da *United States Pharmacopeia* (USP). Ácido metacrílico, etilenoglicol de dimetacrilato, 4,4'-azo-bis-(4-ciano pentaenólico), tetra etil ortosilicato e (3-(trimetoxisilil)propil metacrilato foram obtidos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). O ácido clorídrico (HCl) foi obtido da Vetec<sup>®</sup> (Rio de Janeiro, RJ, Brasil); hidróxido de sódio (NaOH) da Synth<sup>®</sup> (Diadema, SP,

Brasil), acetonitrila, metanol e clorofórmio da J.T. Baker<sup>®</sup> (Cidade do México, MX, México) e a água foi purificada utilizando sistema Milli-Q Plus (Bedford, MA, EUA). As análises foram realizadas em HPLC da Agilent Technologies<sup>®</sup> (Palo Alto, CA, EUA), modelo 1220 Infinity. O instrumento foi controlado pelo software Agilent Open LAB Chromatography Data System<sup>®</sup>. As análises cromatográficas foram realizadas por eluição isocrática em coluna ZORBAX Eclipse Plus C18(100 mm × 4.6 mm, 3,5 µm) mantida a temperatura ambiente.

### Metodologia

Inicialmente, realizou-se a síntese dos polímeros molecularmente impressos híbrido (MIP-H) e convencional (MIP-C). Em seguida, foi sintetizado o polímero não impresso molecularmente nas mesmas condições que os seus respectivos MIPs, porém sem a presença da molécula molde.

Após a síntese, realizou-se a determinação do ponto de carga zeros dos quatro materiais adsorventes estudados.

Em seguida, iniciou-se os estudos de adsorção, primeiramente analisando-se o efeito do pH, avaliando os pH 2, 4, 6, 8 e 10. Com o pH responsável pela maior eficiência de adsorção determinado, avaliou-se o efeito do tempo de contato entre analito e material adsorvente, assim como a cinética de adsorção, no intervalo de 5 a 180 s. Para avaliar esta cinética de adsorção, aplicaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula. Por meio das isotermas representadas graficamente e pela **Eq. (1)**, calculou-se a quantidade de progesterona adsorvida.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Depois, foi avaliado o efeito da temperatura na eficiência de adsorção



por meio de parâmetros termodinâmicos, calculados de acordo com as **Equações 2 e 3**, avaliando-se 25, 35 e 45 °C. Além disso, a entropia e a entalpia foram obtidas pelos coeficientes linear e angular, respectivamente, a partir do gráfico de  $\ln K_d$  versus  $1/T$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_D) \quad (2)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

No estudo de adsorção, realizou-se a análise da variação de concentração do analito, sendo de 0,01 a 3,0 mg mL<sup>-1</sup>, e das isotermas de adsorção. Novamente, a quantidade de progesterona adsorvida foi determinada conforme a **Eq. 1** e as isotermas foram representadas graficamente pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir-Freundlich single-site e Langmuir-Freundlich dual-site.

## Resultados e Discussões

O ponto isoelétrico (PCZ) é de suma importância, pois indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, sendo assim é possível prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH.<sup>10</sup>

Esse estudo apontou que os valores de pH<sub>PCZ</sub> dos adsorventes foram: MIP-C: 4,04; NIP-C: 4,1; MIP-H: 4,05 e NIP-H: 3,96. Assim, em pH~4 os materiais se encontram em seu ponto isoelétrico, ou seja, não possuem superfície carregada. A partir desse resultado, verifica-se que abaixo de pH 4 o material se encontra carregado positivamente e acima, carregado negativamente.

O primeiro parâmetro avaliado no estudo de adsorção foi o pH da solução aquosa. A maior porcentagem de adsorção foi alcançada em pH 4 para os quatro materiais adsorventes estudados.

Com o pH do meio definido, analisou-se o efeito do tempo, obtendo-se que os

materiais adsorventes entram em equilíbrio cinético em torno de 120s. Com base nos parâmetros obtidos pela aplicação dos quatro modelos cinéticos, verificou-se que os dados experimentais eram favoráveis ao modelo de PSO. Confirma-se isso pelos valores mais altos dos coeficientes de determinação que foram:  $R^2 = 0,574$  (MIP-C),  $R^2 = 0,859$  (NIP-C),  $R^2 = 0,402$  (MIP-H) e  $R^2 = 0,932$  (NIP-H), e os menores valores de erro quadrático médio que foram: RMSE = 0,524 (MIP-C), RMSE = 0,4054 (NIP-C), RMSE = 0,686 (MIP-H) e RMSE = 0,4087 (NIP-H). Este é responsável por explicar o processo de adsorção. Ele sugere que o mecanismo envolve dois sítios de ligação com energias diferentes, sendo a taxa de ocupação destes sítios proporcional ao quadrado do número de locais não ocupados.

Além deste modelo, Elovich e difusão intrapartícula são os responsáveis por identificar o mecanismo de difusão das partículas, e que por suas multilinearidade, sugerem que o processo ocorre em duas etapas. Elovich sugere que a primeira etapa caracteriza-se com a adsorção da molécula em sítios externos do adsorvente, enquanto que a segunda etapa ocorre difusão dentro e fora dos poros do adsorvente.

Após esta análise, avaliou-se o efeito da temperatura, calculando-se parâmetros termodinâmicos dispostos na Tabela 2. Nota-se que todos os materiais apresentaram o  $\Delta G^\circ$  negativo, indicando que o processo de adsorção é de natureza espontânea, além disso, nota-se que quanto maior a temperatura, mais negativo foram os valores da energia livre, sugerindo que o aumento da temperatura favorece a adsorção.

A entalpia positiva indica um processo endotérmico, o que favorece a interação entre adsorvente e adsorvato.

A entropia com valores positivos sugere um aumento da desorganização com a interface sólido-líquido durante o processo de adsorção. Estes parâmetros mostram que os materiais adsorventes estudados (MIP-C e MIP-H) podem ser utilizados como adsorventes de alta eficiência para a remoção da progesterona de soluções aquosas.

Por último realizou-se um estudo variando a concentração do analito e assim aplicaram-se cinco modelos isotérmicos a fim de facilitar a escolha dos melhores materiais adsorventes. Dentre os modelos, o de Langmuir-Freundlich dual-site foi aquele que apresentou os melhores ajustes, com  $R^2 > 0,93$  para todos os materiais adsorventes estudados. Este modelo aponta que o comportamento de adsorção se dá em sítios homogêneos/heterogêneos com diferentes energias, o que está de acordo com os resultados apontados no estudo da cinética.

Além disso, este modelo também apresentou um valor da capacidade máxima de adsorção (soma de  $Q_1$  e  $Q_2$ ) mais coerente, correspondendo a: 22,345 mg g<sup>-1</sup> para o MIP-C, 18,930 mg g<sup>-1</sup> para o NIP-C, 21,120 mg g<sup>-1</sup> para o MIP-H e 21,096 mg g<sup>-1</sup> para o NIP-H.

## Conclusões

Os materiais adsorventes estudados foram preparados sob uma metodologia simples e obtidos com êxito, além de apresentarem uma aplicação satisfatória. Ao final dos estudos, concluiu-se que o melhor pH de estudo foi 4, com um tempo de equilíbrio de 120 s, sendo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo isotérmico de Langmuir-Freundlich *dual-site* os responsáveis por melhor descrever o processo de adsorção entre os materiais sintetizados

e a progesterona. Verifica-se que o MIP-C apresentou pequena diferença na eficiência de adsorção da progesterona, alcançando uma capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) de 22,345 mg g<sup>-1</sup>, em comparação do MIP-H que foi de 21,119 mg g<sup>-1</sup>. De forma geral, conclui-se que tanto o MIP-C quanto o MIP-H pode ser empregado em estudos ambientais e analíticos na adsorção /remoção de progesterona.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), as agências brasileiras CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- [2] NASCIMENTO, T. A.; DUTRA, F. V. A.; PIRES, B. C.; BORGES, K. B. Efficient removal of anti-inflammatory phenylbutazone from aqueous solution employing composite material based on poly(aniline-copolyrrole)/multi-walled carbon nanotubos, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 7030–7042.
- [3] BORGES, K. B.; FIGUEIREDO, E. C.; QUEIROZ, M. E. C. *Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- [4] TURIEL, E.; ESTEBAN, A. M. *Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review*. *Analytica Chimica Acta* 668 (2010) 87–99.
- [5] GONSCHOROWSKI, G.P.C. Caracterização química de hormônios sexuais em águas de poço da região da USP via cromatografia a gás acoplada a espectrometria

de massas. Dissertação de mestrado na área de tecnologia nuclear IPEN. São Paulo. 2013

[6] RODRIGUES, V.C. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para a determinação de fármacos em “Cromatografia líquida de ultra-performance acoplada a espectrometria de massas Tandem. Dissertação de mestrado na área de tecnologia nuclear IPEN. São Paulo. 2011

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE CARBONO XEROGEL / TiO<sub>2</sub>  
PARA APLICAÇÃO EM  
ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE

R. Cunha<sup>1\*</sup>; A. C. Santos<sup>1</sup>; W. V. S. Carmo<sup>1</sup>; P. M. Reis<sup>1</sup>; P. M. Martelli<sup>1</sup>; H. F. Gorgulho<sup>1</sup>.

*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*

\*rahcunha@hotmail.com

### Resumo

Carbonos Xerogés (CXs) são materiais nanoestruturados, caracterizados por uma estrutura de micro, meso e macroporos, cujo tamanho de poros podem ser modificados variando as condições de síntese, interconectados através de nanoesferas de carbono. A estrutura ordenada de poros dos CXs, favorece a aplicação destes materiais na produção de capacitores, catalisadores (onde funciona como suporte para metal catalisador) e adsorventes. Neste trabalho os compostos CX/TiO<sub>2</sub> foram sintetizados pelo método sol gel, através da policondensação de resorcinol e formaldeído, utilizando o sal de titânio K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> como precursor de TiO<sub>2</sub>. Os compostos foram investigados por análise termogravimétrica (TG), difração de raio X (DRX), método Brunauer, Emmett e Teller (BET), microscopia de varredura (MEV) e transmissão (MET). Os resultados mostraram presença de nanocristais do óxido na fase anatase imersos em uma matriz amorfa de carbono. As propriedades adsorptivas e catalíticas foram investigadas para adsorção e degradação de paracetamol, avaliando simultaneamente a superfície do material.

**Palavras-chave:** CXs, TiO<sub>2</sub>, nanocompósito, fotocatalise, paracetamol.

**Abstrac:** Xerogen Carbons (CXs) are nanostructured materials, characterized by a structure of micro, meso and macropores, whose pore size can be modified by

varying the synthesis conditions, interconnected through carbon nanospheres. The orderly pore structure of CXs favors the application of these materials in the production of capacitors, catalysts (where it acts as a support for metal catalysts) and adsorbents. In this work CX / TiO<sub>2</sub> compounds were synthesized by sol gel method by polycondensation of resorcinol and formaldehyde, using the titanium salt K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> as precursor of TiO<sub>2</sub>. The compounds were investigated by thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), Brunauer, Emmett and Teller method (BET), scanning microscopy (SEM) and transmission (MET). The results showed presence of oxide nanocrystals in the anatase phase immersed in an amorphous carbon matrix. The adsorptive and catalytic properties were investigated for acetaminophen adsorption and degradation, simultaneously evaluating the material surface.

**Keywords:** CXs, TiO<sub>2</sub>, nanocomposite, photocatalysis, paracetamol.

### 1. Introdução

A contaminação do meio hídrico é um fenômeno que se torna cada vez mais importante, devido principalmente ao aumento constante na produção e consumo de substâncias orgânicas sintéticas que, inevitavelmente depois de serem utilizadas, acabam sendo lançadas no meio

hídrico<sup>[1]</sup>. O aparecimento de poluentes novos e mais estáveis em solução, poluentes emergentes, torna necessário o desenvolvimento de novos processos mais eficientes para solucionar este novo problema<sup>[2]</sup>. Uma solução é o uso das técnicas de POA (Processos Oxidativos Avançados), sendo a fotocatalise uma das mais relatadas na literatura<sup>[3]</sup>.

A fotocatalise pode ser definida como um processo catalítico que envolve a absorção de luz por um catalisador (semicondutor ativado pela radiação)<sup>[4]</sup>. O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH<sup>[4]</sup>. Entretanto uma questão importante é a adsorção do poluente ao catalisador, que é fundamental para que o processo seja efetivo. Para isso a associação do  $\text{TiO}_2$  com materiais de carbono tem sido extensivamente estudada<sup>[4]</sup>.

Os Carbonos Xerogeis (CXs) representam uma classe de materiais nano-estruturados promissores para obtenção de compósitos para potencial fotocatalítico<sup>[5]</sup>. Os CXs são materiais 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.

O 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 paracetamol tem sido encontrado em águas superficiais e subterrâneas<sup>[3]</sup>. Visando a purificação das águas residuais destes fármacos, tem sido investigado vários métodos, em especial aqueles que envolvem tanto a adsorção quanto degradação do fármaco.

Diante do exposto, este trabalho visou a produção de nanocompósitos a base de carbonos xerogel (CX) e  $\text{TiO}_2$ , visando assim obter fotocatalisador para degradação de paracetamol. 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 fármaco paracetamol.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Resorcinol (sigma-aldrich 99,0%), Formaldeído (Merck 37,0%), Hexafluoreto de Titanato de Potássio (sigma-aldrich - 98,1%),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth 27,0 %), Acetaminofeno (sigma-aldrich 8,0 -102,0 %), Metanol (Merck 99,9%).

### 2.2. Metodologia

O procedimento para obtenção dos CXs envolveu a policondensação de benzeno hidroxilado (resorcinol (R)) com aldeído (formaldeído 37% (F)), com a razão  $R/F= 0,5$ . O gel de carbono obtido através da policondensação foi deixado em equilíbrio à  $70^\circ\text{C}$  por 24 horas, após esse período o material foi seco em estufa em seguida pirolisado a  $650^\circ\text{C}$  para obtenção do carbono xerogel. O sal de titânio  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ , foi usado para preparar o compósito de CX- $\text{TiO}_2$ . Para isso adicionou-se 45 mL de solução do sal (0,1 mol/L), denominando-se CX- $\text{TiO}_2$ . O CX preparado apenas com R e F foi denominado CXP.

Para o estudo de fotocatalítico e adsorção foi usado  $25\text{ mgL}^{-1}$  de solução de 50 mL de paracetamol com 5 g de amostra do catalizador produzido, no pH original da solução (6,8). 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  $\mu\text{m}$  e analisou-se por espectroscopia de absorção molecular na faixa de 400 a 200 nm (UV-Vis-NIR (Cary 5000 – Agilent). A superfície do

nanocomposto também foi avaliada, sendo monitorada por FTIR durante o processo.

### 3. Resultados e Discussões

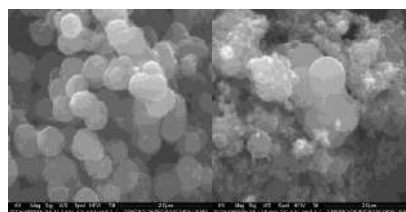
A fração de  $\text{TiO}_2$  presente nos compósitos de carbono foi determinada por TG em atmosfera oxidante, obtendo aproximadamente 38 % de material inorgânico na amostra após a análise.

Os resultados da área superficial específica ( $S_A$ ) e o volume total específico de poros ( $V_p$ ) estão resumidos na tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades Texturais dos Carbonos Xerogéis.

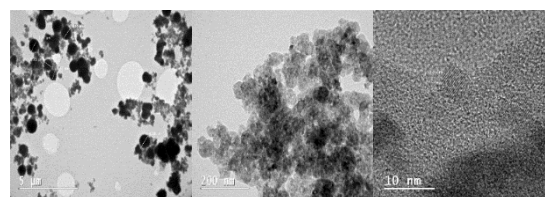
Material	$V_p$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$S_m^{\text{t-plot}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_m^{\text{t-plot}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$
CX-P	0,44	779	661	0,31
CX-TiO <sub>2</sub>	0,48	650	403	0,19

Na Figura 1, podemos comparar a imagem de MEV, para CXP e CX-TiO<sub>2</sub>, onde o CXP é caracterizado por esferas razoavelmente uniformes, enquanto que para CX-TiO<sub>2</sub> indica a presença de esferas menores ao redor das maiores. Melhor análise foi realizada com TEM e HRTEM estão resumidos na Figura 2, onde também foi realizado a identificação composicional, através da Espectroscopia por dispersão de energia (EDS), do fotocalisador. Pode-se confirmar a ausência de Ti nas esferas de carbono com diâmetros da ordem de 1 nm. A outra fase observada, onde é caracterizada por partículas menores, foram identificados Ti e C, onde podemos observar monocristais de carbono com dimensões de 20 nm na fase anatase, confirmada pela distância interplanar, imerso em uma matriz amorfa de carbono. Nas análises de DRX confirmaram a fase anatase nos compostos, Figura 3.

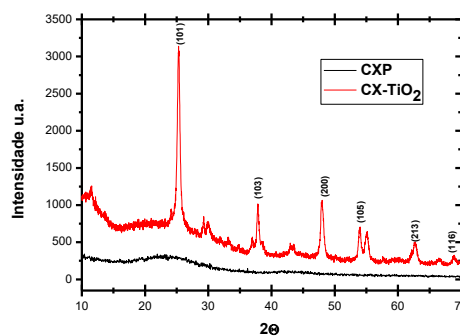


a) b)

**Figura 1.** Micrografia de MEV a) CXP b) CX-TiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.** Micrografias de HRTEM para a amostra CX-TiO<sub>2</sub>.

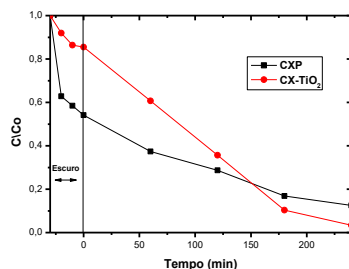


**Figura 3.** Difração de Raio X dos CXs.

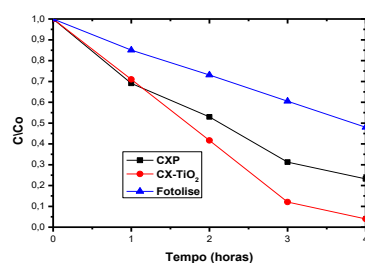
O teste da atividade catalítica foi realizado utilizando o CXP, CX-TiO<sub>2</sub> e fotólise (somente luz). Foi possível observar que os desaparecimentos dos picos de absorção ocorre após 8 h usando somente a luz de mercúrio, 5 h quando adicionado CXP e quando adicionado CX-TiO<sub>2</sub> o tempo diminui para 4 h. Os resultados relacionados ao monitoramento da concentração do fármaco em função da exposição à luz foram tratados e estão resumidos na Figura 4. 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. Para CXP e CX-TiO<sub>2</sub> a solução de paracetamol ficou preliminarmente em contato com o catalisador por 30 minutos no escuro onde e ocorre adsorção do fármaco. Observa que

para o composto produzido ocorre uma saturação na adsorção e após a irradiação os picos decrescem intensamente.

a)



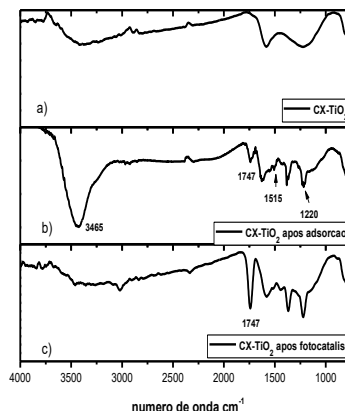
b)



**Figura 4.** Concentração relativa de paracetamol em função do tempo a) escuro e luz b) somente luz.

Na imagem da Figura 5, é mostrado os espectros de FTIR do CX-TiO<sub>2</sub> antes, após adsorção do paracetamol e após a exposição de mercúrio. De uma forma geral é interessante observar que após adsorção os picos observados são característicos apenas do paracetamol. Na região de 3465 cm<sup>-1</sup> observa-se um aumento na intensidade de absorção pois nesta área ocorre sobreposição de bandas de absorção derivadas das contribuições do estiramento -OH e N-H da molécula de paracetamol. O pico em 1515 cm<sup>-1</sup> é referente a banda de deformação angular N-H, usada para caracterizar amidas secundárias e o pico em 1220 foram atribuídos a flexão simétrica no estiramento em C-N.

Porém após degradação fica definido o pico de absorção 1746 cm<sup>-1</sup> característico de carbonila que pode ser indicativo da presença de ácidos carboxílicos, os quais são os intermediários finais do processo de degradação do paracetamol de acordo com os mecanismos discutidos.



**Figura 5.** Espectro de infravermelho do nanocompósito CX-TiO<sub>2</sub> a) puro b) após adsorção de paracetamol c) após processo de fotocatalise.

#### 4. Conclusões

Foi possível obter nanocompósitos a base de CX e TiO<sub>2</sub>, sendo que os nanocristais de TiO<sub>2</sub> estão envolvidos em uma matriz de carbono amorfo. A degradação do poluente orgânico foi obtido utilizando o nanocompósito em um período de 4 horas, sendo possível a adsorção e posteriormente a degradação,

#### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP, INCT em Nanomateriais de Carbono, Centro de Microscopia da UFMG e UFJF.

#### Referências

- [1] BAIRD, C. Química Ambiental. 2. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- [2] BAILÓN-GARCIA, E. et al. New carbon xerogel-TiO<sub>2</sub> composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 29-40, 2017.
- [3] LIN, C. J. et al. Hollow mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres for enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen in water. **Chemosphere**, v. 152, p. 490-495, 2016.
- [4] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 60-72, 1998.



POLIANILINA MAGNÉTICA  
MACROPOROSA DE ACESSO  
RESTRITO PARA  
DETERMINAÇÃO DE  
CUMARINAS EM PLASMA DE  
RATOS

*F. V. A. Dutra\**; B. C. Pires, K. B. Borges  
*Universidade Federal de São João del-Rei, Campus  
Dom Bosco, Departamento de Ciências Naturais  
\*flaviavianadutra@gmail.com*

### **Resumo**

Carbonos Xerogés (CXs) são materiais nanoestruturados, caracterizados por uma estrutura de micro, meso e macroporos, cujo tamanho de poros podem ser modificados variando as condições de síntese, interconectados através de nano-esferas de carbono. A estrutura ordenada de poros dos CXs, favorece a aplicação destes materiais na produção de capacitores, catalisadores (onde funciona como suporte para metal catalisador) e adsorventes. Neste trabalho os compostos CX/TiO<sub>2</sub> foram sintetizados pelo método sol gel, através da policondensação de resorcinol e formaldeído, utilizando o sal de titânio K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> como precursor de TiO<sub>2</sub>. Os compostos foram investigados por análise termogravimétrica (TG), difração de raio X (DRX), método Brunauer, Emmett e Teller (BET), microscopia de varredura (MEV) e transmissão (MET). Os resultados mostraram presença de nanocristais do óxido na fase anatase imersos em uma matriz amorfa de carbono. As propriedades adsorptivas e catalíticas foram investigadas para adsorção e degradação de paracetamol, avaliando simultaneamente a superfície do material.

**Palavras-chave:** CXs, TiO<sub>2</sub>, nanocompósito, fotocatalise, paracetamol.





## DESENVOLVIMENTO DE POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA EM BEBIDAS ENERGÉTICAS

L.S. Teixeira<sup>1\*</sup>; H.L. de Oliveira<sup>1</sup>, L.A.F. Dinali<sup>1</sup>,  
K B. Borges<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábricas, 36301-160, São João del-Rei, Minas Gerais, Brasil

\*leilateixeiralt@gmail.com

### Abstract

A microextraction packed sorbent (MEPS) method for selective extraction of caffeine in energy drinks was developed. In this study, a molecularly printed polymer (MIP), synthesized by means of the radical bulk synthesis process, was used as adsorbent material. In addition, in order to evaluate the applicability of MEPS, sample preparation optimization was performed, whereby a recovery close to 100% was obtained. The synthesized material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared analysis (FTIR). All analyzes were performed by high performance liquid chromatography (HPLC-UV). The method has been successfully applied to analysis of Burn<sup>®</sup> and Red Bull<sup>®</sup> energy drink samples and a Coca-Cola<sup>®</sup> brand soda.

**Keywords:** Energy drinks, caffeine, HPLC, MEPS, MIP.

### 1. Introdução

As bebidas energéticas tornaram-se populares por serem publicitadas como bebidas que melhoram o desempenho físico e mental<sup>[1]</sup>. Dentre seus principais constituintes encontra-se a cafeína (1,3,7-trimetilxantina), o estimulante do sistema nervoso central mais utilizado no mundo<sup>[2]</sup>. Embora a ingestão da cafeína seja reconhecida por aumentar capacidade de alerta e diminuir a fadiga, ingestões mais altas estão associadas a efeitos adversos como taquicardia, náuseas e vômitos<sup>[3]</sup>.

O preparo de amostra objetiva isolar /pré concentrar os analitos presentes em diferentes matrizes, pois a maioria dos instrumentos analíticos não possui um sistema totalmente automatizado para manipular e analisar os vários tipos de amostras. As tendências recentes no preparo de amostras incluem, dentre outros, a minimização de consumo de solvente e de volume de amostra<sup>[4]</sup>. Posto isso, a microextração em sorvente empacotado (MEPS) é uma técnica baseada na miniaturização da extração em fase sólida (SPE) convencional, em que os volumes da amostra e do solvente são reduzidos de mililitros para microlitros<sup>[5]</sup>.

Os polímeros molecularmente impressos (MIPs) são materiais adsorventes que podem ser utilizados em MEPS. São a classe de materiais poliméricos sintéticos que apresenta capacidade de reconhecimento molecular, o que proporciona uma elevada seletividade em relação às moléculas selecionadas<sup>[6]</sup>. Dentre os processos utilizados para obtenção do MIP, o mais empregado é a síntese radicalar *in bulk* que se dá basicamente por meio da formação de um complexo entre molécula molde e monômero funcional seguido da adição do iniciador radicalar e do agente de ligação cruzada todos solubilizados em solvente porogênico. É fundamental que a escolha dos reagentes utilizados na síntese do MIP seja bem analisada a fim de que o material final seja de qualidade para que conseqüentemente apresente boa seletividade<sup>[4,7]</sup>.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC/UV) para a determinação de cafeína presente em amostras de bebidas energéticas empregando MEPS em um dispositivo desenvolvido *in lab* usando uma seringa (1 mL).

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

O padrão de cafeína foi obtido a partir do Padrão de Referência *United States Pharmacopeia* (USP) e todos os reagentes e solventes utilizados foram grau analítico e HPLC. Usou-se uma coluna Phenomenex® Gemini C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 µm). A água foi destilada e purificada usando um sistema Millipore Milli-Q Plus®. As análises cromatográficas foram realizadas em um HPLC Agilent® (Palo Alto, CA, EUA), com detector ultravioleta (UV). O instrumento foi controlado pelo software Agilent Open LAB Chromatography Data System®.

### 2.2. Metodologia

#### 2.2.1. Síntese do MIP

Para a preparação do MIP foram misturados 10 mL de acetonitrila (solvente), 84 mg de iniciador radicalar (4,4'-azo-bis-(4-ciano pentaenóico)), 1 mmol de molécula molde (cafeína), 4 mmol de monômero funcional (ácido metacrílico) e 20 mmol do agente de ligação cruzada (etilenoglicol de dimetacrilato). A solução foi transferida para um frasco âmbar (frasco de xarope) e colocada em banho de ultrassom por 10 min para melhor homogeneização. Em seguida foi deixada em estufa a uma temperatura de 80 °C por 24 h, onde ocorreu a polimerização. O polímero obtido foi triturado, tamisado em uma peneira de 100 mesh e lavado para a retirada da cafeína com solução de metanol: ácido acético (9: 1, v/v). Após as lavagens,

o MIP foi seco em estufa a uma temperatura de 60 °C durante 48 h. O NIP foi preparado do mesmo modo que o MIP, porém na ausência da molécula molde.

#### 2.2.2. Caracterização do material

As análises de FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro por transformada de Fourier operando entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, a resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, por meio do método convencional (pastilha de KBr). As TGA foram realizadas em uma termobalança com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>) de 25 a 600 °C. As imagens de MEV foram obtidas com aceleração de tensão de 5 kV.

#### 2.2.3. Produção do MEPS adaptado

Desenvolveu-se um dispositivo *in lab* para realizar a MEPS utilizando uma seringa de 1 mL (Fig. 1). O material do MIP foi empacotado na agulha, a qual se acopla na seringa, utilizando algodão desengordurado em ambas extremidades, com intuito de impedir a eliminação do material adsorvente. Antes da extração as ponteiros foram pré-tratadas com 100 µL de água destilada.

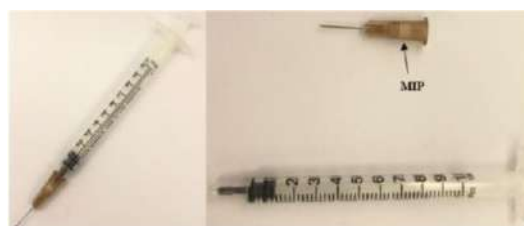


Fig. 1. Dispositivo de MEPS desenvolvido em laboratório.

#### 2.2.4. Preparo da amostra de energético

Foi utilizado um energético da marca Burn® (pH 2.8). Inicialmente, foi realizada a degaseificação da bebida em ultrassom, por cerca de 10 min e em seguida foi feito o ajuste do pH para 4, com uma solução de NaOH 1 M. Então, adicionou-se 200 µL de uma solução padrão de CAF (1 mg mL<sup>-1</sup>)

em um balão de 5 mL e completou com energético desgaseificado com pH 4, obtendo portanto uma solução com a concentração conhecida de CAF de  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  para a realização do preparo de amostra. Portanto, foi utilizado o método de adição padrão, no qual são adicionadas à amostra, quantidades conhecidas de analito. A quantidade de analito presente na amostra original é calculada a partir do aumento do sinal.

### 3. Resultados e Discussões

O material sintetizado foi caracterizado pelas técnicas de MEV, TGA e FTIR. De acordo com a Fig. 2 é possível observar que o MIP apresenta estrutura aparentemente irregular e heterogênea, típica de polímeros sintetizados pelo método de síntese *in bulk* e estabilidade térmica até a temperatura de  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, a semelhança na composição química do MIP e NIP, o que já era esperado, uma vez que os dois materiais foram sintetizados com os mesmos reagentes, com a única exceção de que no MIP foi adicionado a molécula molde (cafeína) que posteriormente foi removida. Portanto, isso prova o sucesso na lavagem do MIP e na formação dos sítios seletivos específicos para a cafeína.

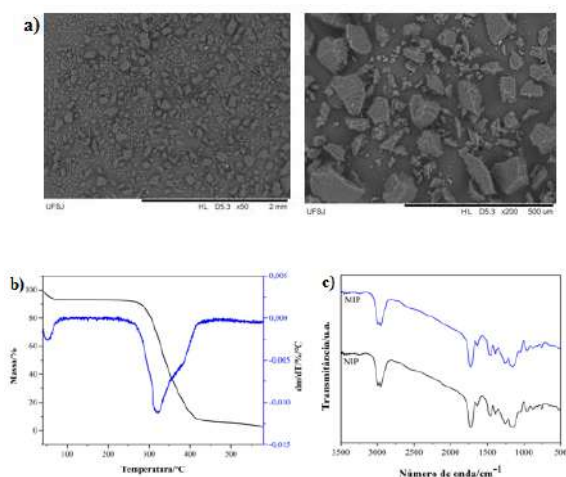


Fig. 2.a) Imagem de MEV do MIP ( $50\times$  e  $200\times$ ); b) curvas de TGA e DTGA do MIP; c) espectros de FTIR do NIP e MIP.

Para avaliar a aplicabilidade da MEPS para a determinação da cafeína é

fundamental que os fatores capazes de influenciar na eficiência da extração sejam avaliados. Para o primeiro parâmetro otimizado (pH da amostra) foi realizado 1 ciclo de aspersão e dispersão, utilizando 3 mg de MIP,  $200 \mu\text{L}$  de amostra e  $200 \mu\text{L}$  de solução de metanol: ácido acético (9:1, v/v), como solvente de eluição.

Dentre os valores de pH analisados, o pH 4 foi o que obteve melhor desempenho, sendo então selecionado para a análise dos demais parâmetros. A quantidade de MIP que proporcionou melhor interação entre analito e sítios seletivos de reconhecimento foi 4 mg e o volume de amostra em que o fármaco foi melhor adsorvido  $150 \mu\text{L}$ . O solvente de eluição que extraiu de forma mais eficiente o analito foi a solução metanol: ácido acético (9: 1 v/v) com volume de  $200 \mu\text{L}$ . Além disso, foi mantido apenas 1 ciclo de aspersão e dispersão, visto que a recuperação já se encontrava próxima a 100%. Por fim, realizou-se um estudo para extrações com NIP e C18, utilizando os parâmetros otimizados para o MIP, a fim de se determinar e comparar a seletividade desses materiais adsorventes. Como já era esperado, o MIP se mostrou muito mais seletivo e com maior recuperação para a cafeína que os demais materiais.

Para aplicação do método escolheu-se trabalhar com os energéticos da marca Burn<sup>®</sup> e Red Bull<sup>®</sup> e também com o refrigerante da marca Coca-Cola<sup>®</sup>, uma vez que este assim como as bebidas energéticas apresenta uma concentração considerável de cafeína. Todas as amostras foram inicialmente desgaseificadas e extraídas conforme o preparo otimizado.

Então, com intuito de verificar a aplicabilidade do método desenvolvido foi realizada a análise de cada uma das amostras. Na Tab. 1 encontram-se os valores estabelecidos comercialmente para concentração de cafeína em cada bebida e também as concentrações encontradas experimentalmente.

Tab. 1. Concentração de cafeína nas amostras

Amostra	Valor de referência	Valor experimental
Burn®	83 mg/260 mL	84,10 mg/260 mL
Red Bull®	80 mg/250 mL	80,65 mg/250 mL
Coca-Cola®	35 mg/350 mL	34,53 mg/350 mL

Como pode ser observado, a variação entre os valores da concentração de cafeína estabelecidos pelo fabricante e o encontrado experimentalmente foi muita pequena, tanto dos energéticos quanto do refrigerante, comprovando, portanto, que a aplicação do método foi obtida com sucesso.

#### 4. Conclusões

Utilizando HPLC-UV foi possível a obtenção de um método analítico fácil, rápido, eficiente e reprodutível para determinação da cafeína em energéticos. A síntese do MIP foi obtida conforme o esperado, cuja molécula molde foi totalmente removida resultando em um material com sítios de ligação específicos para a molécula de cafeína. A caracterização do MIP foi realizada por MEV, TGA e FTIR, sendo possível observar a estrutura morfológica do material, sua estabilidade térmica e a presença de bandas características somente das substâncias utilizadas nas sínteses. Além disso, esse MIP foi empregado eficientemente em MEPS adaptado em seringa, apresentando recuperações em torno de 100%. Por fim, a aplicação do método desenvolvido em amostras de bebidas energéticas da marca Burn®, Red Bull® e em um refrigerante da marca Coca-Cola® foi realizada com sucesso, uma vez que as concentrações encontradas de cada amostra foi muito próxima às estabelecidas pelos fabricantes.

#### Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES e Rede Mineira de Química.

#### Referências

- [1] VALLE, M. T. C. et al. Energy drinks and their component modulate attention, memory, and antioxidant defences in rats. **European Journal of Nutrition**, v.56, p. 1-11, 2017.
- [2] CHABAN, R. et al. In-vitro examination of the positive inotropic effect of caffeine and taurine, the two most frequent active ingredients of energy drinks. **BMC Cardiovascular Disorders**, v.17, p. 220, 2017.
- [3] SILVA P. Farmacologia, 8 Ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2013.
- [4] BORGES, K. B.; FIGUEIREDO, E. C.; QUEIROZ, M. E. C. Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos. LTC, Rio de Janeiro, 2015.
- [5] GAMA, M. R.; BOTTOLI, C. B. G. Molecularly imprinted polymers for bioanalytical sample preparation. **Journal of Chromatography B**, v.1043, p. 107-121, 2017.
- [6] ANSARI, S.; KARIMI, M. Recent configurations and progressive uses of magnetic molecularly imprinted polymers for drug analysis. **Talanta**, v.167, p. 470-485, 2017.
- [7] DU, T. et al. An in situ immobilized pipette tip solid phase microextraction method based on molecularly imprinted polymer monolith for the selective determination of difenoconazole in tap water and grape juice. **Journal of Chromatography B**, v.951-952, p. 104-109, 2014.



AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE  
DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> DE  
DIFERENTES CHARS  
PRODUZIDOS A PARTIR DA  
CASCA DE AMENDOIM

D. Perondi<sup>1\*</sup>; C. Manera<sup>1,2</sup>; J.L. Bonato<sup>1</sup>, W.B. Ribeiro<sup>1</sup>, Marcelo Godinho<sup>1</sup> e Ademir José Zattera<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Caxias do Sul (UCS);

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

\*dani.perondi@gmail.com

## Resumo

A valorização energética de resíduos agroindustriais pode reduzir a dependência pelos combustíveis fósseis. Neste contexto, a contribuição deste trabalho está na avaliação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de diferentes chars produzidos a partir da pirólise da casca de amendoim. Os experimentos foram conduzidos em um reator de bancada. As seguintes condições foram avaliadas: três temperaturas operacionais (600, 700 e 800 °C) e duas taxas de aquecimento (5 °C/min e 65 °C/min). A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dos chars, foi determinada em uma termobalança. Todos os chars apresentaram capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (entre 15 a 37 mg de CO<sub>2</sub>/g de char). Com o aumento da temperatura de pirólise, há um aumento na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Os chars produzidos com baixa taxa de aquecimento, apresentaram melhor desempenho nas três temperaturas avaliadas. Uma potencial aplicação para os resíduos de casca de amendoim foi identificada neste trabalho.

**Palavras-chave:** Casca de amendoim, char, adsorção de CO<sub>2</sub>.



## ESTUDO DE ADSORÇÃO DE EDTA EM CX-TiO<sub>2</sub>

A.C. Santos<sup>1\*</sup>; R. Cunha; P. M. Reis; W. V.  
F. C. Batista; P. B. Martelli, H.F. Gorgulho

<sup>1</sup> Universidade Federal de São João del Rei

\*anaclaudia.ufsj@gmail.com

### Resumo

Devido a sua vasta aplicação comercial, o EDTA é um agente quelante muito utilizado pelas indústrias. Entretanto, todas suas aplicações geram uma grande quantidade de resíduos contendo essa molécula, que são liberados nos sistemas aquáticos. Uma alternativa para remoção de EDTA são processos envolvendo adsorção. Os carbonos xerogéis (CXs) representam materiais promissores para tais estudos. Os resultados mostram que os materiais CX-P e CX-TiO<sub>2</sub> adsorvem de modo eficiente com o aumento da temperatura e em pH ácido, mas possuem um processo de adsorção lento. A isoterma dual-site Langmuir Freundlich foi a que melhor descreveu os processos, com capacidades de adsorção iguais a 351,3 mg g<sup>-1</sup> para CX-P e 459,7 mg g<sup>-1</sup> para CX-TiO<sub>2</sub>. Este modelo envolve a teoria de que a adsorção de EDTA ocorre por sítios de ligação com energias diferentes e está de acordo com o modelo cinético melhor ajustado, pseudo-segunda ordem, para ambos os casos.

**Palavras-chave:** EDTA, Xerogéis de Carbono, Adsorção.

SONDAGEM MOLECULAR DE  
SUPERFÍCIE DE BIOCÁRVÕES  
OBTIDOS A PARTIR DE PIRÓLISE  
DE CASCAS DE CAFÉ  
UTILIZANDO O CORANTE  
PARAROSANILINA

A.E. Castro<sup>1\*</sup>, F.S. Martinho<sup>1</sup>, J.R. Franca<sup>2</sup>,  
J.R. Soares<sup>2</sup> e G.M.D. Ferreira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química; <sup>2</sup>Departamento de  
Física, Universidade Federal de Lavras

\*amanda.castro@estudante.ufla.br

### Resumo

A conversão de biomassa em biocárvões (BC) tem sido avaliada para a solução de diferentes problemas, seja para o condicionamento de solos para melhoria de fertilidade ou ainda o desenvolvimento de novos adsorventes para remediação ambiental. Dada a importância dos processos adsorptivos nesses dois contextos de aplicação, avaliar os processos superficiais sobre BC é fundamental. Este trabalho investigou a adsorção da pararosanilina (PRA), usada como sonda molecular, em BC obtidos pela pirólise de cascas de café em diferentes temperaturas finais de tratamento térmico (TTT = 400, 500, 750 e 900°C). Para todos os BC, a quantidade adsorvida de PRA foi maior em valor de pH 7,5, aumentando com a diminuição da TTT. Em vista das interações eletrostáticas repulsivas PRA-BC, ligações de hidrogênio determinaram a transferência do corante para superfície dos BC, em que o BC obtido a 400°C, com maior concentração de grupos oxigenados superficiais, favoreceu a formação desse tipo de interação.

**Palavras-chave:** Adsorção, interações intermoleculares, biomassa.

### 1. Introdução

Na última década, intensa discussão científica tem sido dedicada aos biocárvões (BC), materiais carbonáceos obtidos a partir do tratamento térmico da matéria

orgânica sob condições controladas, especialmente ausência de oxigênio (pirólise).<sup>[1]</sup> Esse interesse resulta das diferentes aplicações para as quais esses materiais têm sido propostos, que incluem o processo de condicionamento de solos para melhoria da fertilidade<sup>[2]</sup> e processos de remediação ambiental, nos quais os BC são usados como adsorventes.<sup>[3]</sup>

Nesse contexto, a conversão de biomassas em BC surge como uma alternativa estratégica, seja do ponto de vista agrônomo ou ambiental, para agregar valor à resíduos produzidos em grande escala em atividades agrícolas, como no caso da atividade cafeeira no Brasil. O Brasil produz cerca de 60 milhões de toneladas de café, gerando igual massa em cascas do grão, muitas vezes descartadas de forma inadequada.<sup>[4]</sup> Sendo assim, tais resíduos constituem um subproduto com grande potencial para produção de biocárvões.

As propriedades de interesse dos BC que determinam aquelas aplicações de interesse estão associadas a mudanças que ocorrem na estrutura da biomassa durante o processo de pirólise, incluindo os processos de transferência de massa.<sup>[5]</sup> Nesse sentido, é importante investigar como mudanças nas propriedades superficiais dos BC decorrentes das condições de pirólise influenciam as propriedades de adsorção desses materiais.

O uso de moléculas com estruturas variadas pode possibilitar uma sondagem de superfície a fim de promover uma

melhor compreensão dos processos superficiais ocorrendo durante os fenômenos de transferência de massa na superfície de BC. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção em biocarvões obtidos a partir de cascas de café utilizando o corante pararosanilina como sonda molecular.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram o corante pararosanilina (90%, Sigma Aldrich), cloreto de sódio (99,7%, Sigma Aldrich), hidróxido de sódio (99,0%, Synth), ácido clorídrico (37,5%, Synth), ácido fosfórico (85,0%, Synth), ácido acético (99,7%, Synth) e ácido bórico (99,5%, Synth). Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada.

### 2.2. Metodologia

Os biocarvões foram produzidos a partir da pirólise de cascas de café utilizando um forno túnel EDG/série FT-HI horizontal e inclinável. As taxas de aquecimento foram de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  e temperaturas finais de tratamento térmico iguais a 400, 500, 750 e  $900^{\circ}\text{C}$  foram avaliadas em atmosfera de gás argônio, levando à obtenção dos biocarvões denominados respectivamente de BC400, BC500, BC750 e BC900.

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos BC foram obtidos em um espectrômetro Varian 600-IR Series no modo ATR. Cada espectro foi obtido entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  em um total de 32 varreduras.

A quantidade adsorvida do corante foi determinada pela mistura de  $0,0200\text{ g}$  de cada BC e  $10,0\text{ mL}$  de uma solução tampão contendo concentração final de PRA igual a  $13,0\text{ mg L}^{-1}$ . O procedimento foi realizado para todos os biocarvões em valores de pH iguais a 2, 6, 7,5, 9 e 12. O preparo da solução tampão foi realizado

utilizando o método de Britton-Robinson, que consistiu em preparar uma mistura de ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico com concentrações de  $0,10\text{ molL}^{-1}$ , ajustando o pH para o valor desejado com a adição de uma solução de  $\text{NaOH } 2,0\text{ molL}^{-1}$ .

As misturas foram deixadas para alcançar o equilíbrio de adsorção a  $25,0^{\circ}\text{C}$  por 48h. O sobrenadante foi separado do biocarvão e a concentração de corante após o processo de adsorção, foi determinada por espectrofotometria na região do visível.

A quantidade de corante adsorvida em cada sistema avaliado foi calculada pela equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

em que  $C_e$  e  $C_i$  são as concentrações de equilíbrio e inicial do corante na solução,  $V$  é o volume de solução e  $m$  é a massa de BC.

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões, pesou-se uma massa de  $0,0250\text{ g}$  de cada material e adicionaram-se  $25,0\text{ mL}$  de solução de  $\text{NaCl } 0,01\text{ molL}^{-1}$  em pH inicial ajustado pela adição de soluções de  $\text{HCl } (0,1\text{ ou } 1\text{ molL}^{-1})$  ou de  $\text{NaOH } (0,1\text{ ou } 1\text{ molL}^{-1})$ . Os valores de pH iniciais investigados foram 2, 4, 6, 8, 10, 10,5 e 12. As amostras contendo a mistura do biocarvão com cada solução de pH ajustado foram agitadas e deixadas alcançar o equilíbrio por 48 horas, à  $25^{\circ}\text{C}$ . Os sobrenadantes foram separados e submetidos à medida de pH. A diferença entre o pH final e inicial foi avaliada em função do pH inicial e o PCZ foi estimado graficamente por interpolação.

Todas as análises foram realizadas em duplicata.

## 3. Resultados e Discussões

O pH é um parâmetro importante no processo adsorptivo, pois influencia diretamente a carga da espécie adsorvida,



bem como a carga superficial do material adsorvente envolvidos na adsorção, permitindo avaliar as contribuições eletrostáticas para o processo. A Fig. 1 apresenta a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) de PRA em função do pH para os BC obtidos em TTT iguais a 400, 500, 750 e 900°C.

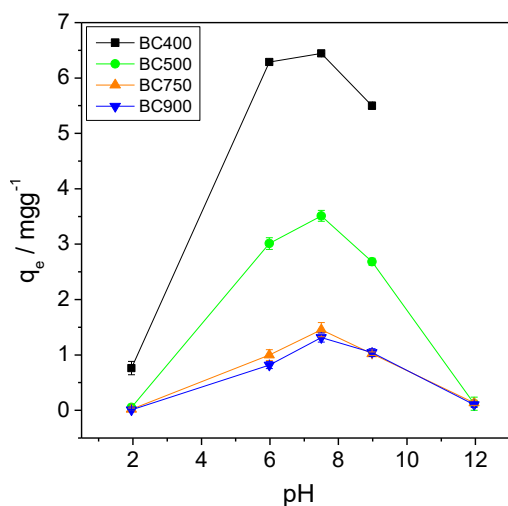


Fig. 1. Quantidade adsorvida ( $q_e$ ) versus pH para BC400, BC500, BC750 e BC900.

A quantidade adsorvida de PRA para cada biocarvão investigado dependeu do valor do pH do sistema, indicando um papel importante das interações eletrostáticas no processo adsorptivo.

Em pH 2, os valores de  $q_e$  foram quase nulos para todos os BC, especialmente aqueles obtidos em temperaturas mais elevadas. Neste valor de pH, tanto o corante quanto os biocarvões estão positivamente carregados [PCZ iguais a 11,56, 12,11, 11,74 e 12,14 para BC400, BC500, BC750 e BC900, respectivamente, e  $\text{pK}_a$  (PRA) = 8,78], sugerindo que a repulsão eletrostática entre corante e a superfície dos biocarvões desfavoreceu a adsorção.

O aumento do pH para 7,5 aumentou a quantidade adsorvida de PRA, que alcançou um valor máximo nesta condição, independente da temperatura de tratamento térmico usada para obtenção do BC. A partir de pH igual a 7,5, o aumento do pH levou a uma redução da quantidade

adsorvida, reduzindo a uma adsorção a quase zero novamente em pH 12.

O aumento da quantidade adsorvida observado na faixa de pH entre 2 a 7,5 decorreu da redução da carga positiva na superfície dos biocarvões com o aumento do pH, reduzindo a intensidade das interações eletrostáticas repulsivas PRA-BC. Apesar dessas interações repulsivas na referida faixa de pH, a adsorção ocorreu com valores de até  $6,4 \text{ mg g}^{-1}$ , indicando que outros tipos de interações PRA-BC foram importantes para determinar a adsorção.

Notoriamente, embora o efeito do pH tenha sido similar para todos os biocarvões, a temperatura de tratamento térmico determinou os valores de quantidade adsorvida, que aumentaram na seguinte ordem:  $q_e(\text{BC900}) < q_e(\text{BC750}) < q_e(\text{BC500}) < q_e(\text{BC400})$ . Esse resultado sugere que as diferentes TTT influenciaram as propriedades superficiais dos BC e consequentemente a magnitude das interações intermoleculares determinando a adsorção.

Essa hipótese pode ser confirmada pelas diferentes composições superficiais dos BC. Análises de FTIR mostraram o aumento da quantidade de grupos funcionais oxigenados com a diminuição da TTT. Isso ficou evidenciado na banda associada ao estiramento da ligação O-H, cuja intensidade relativa diminuiu para os BC obtidos a 750 e 900°C.

Os grupos funcionais oxigenados, ácidos ou básicos, presentes na superfície dos BC possibilitam a formação de ligações de hidrogênio com o corante que atua como doador de ligação de hidrogênio, por meio dos átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios, ou como receptor de ligações de hidrogênio, por meio dos elétrons livre sobre os átomos de nitrogênio do corante, como mostra o esquema na Fig. 2.

Como o BC400 é o material com maior teor superficial de grupos funcionais oxigenados, a formação de interações por ligação de hidrogênio é favorecida com

este biocarvão, que foi o que apresentou os maiores valores de  $q_e$ .

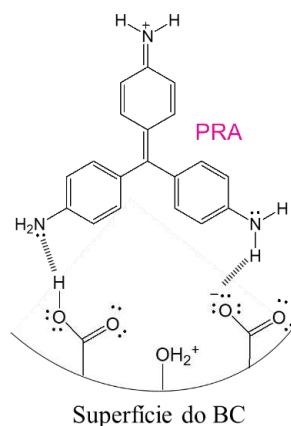


Fig. 2. Formação de ligações de hidrogênio entre o corante PRA e grupos funcionais na superfície do biocarvão.

Em pH igual a 9, o corante encontra-se parcialmente desprotonado ( $pK_a = 8,78$ ) e com a elevação do pH, ele sofre um ataque nucleofílico no carbono central pelas hidroxilas presentes no meio, fazendo-o mudar sua geometria e adquirir uma carga negativa. Nessa faixa de pH, especialmente em pH 12, o BC também começa a adquirir cargas negativas ao mesmo tempo em que átomos de hidrogênio ácidos na superfície do BC são removidos, reduzindo a capacidade de formação de ligações de hidrogênio. Nessa condição, interações eletrostáticas repulsivas PRA-BC voltam a dominar e a adsorção não acontece.

#### 4. Conclusão

A adsorção de pararosanilina em biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico da casca de café foi avaliada em diferentes valores de pH. A transferência do corante para a superfície dependeu do pH e da temperatura de tratamento térmico, sendo os maiores valores de quantidade adsorvida obtidos para o BC400 em pH 7,5. Apesar das interações eletrostáticas repulsivas em toda faixa de pH investigada, as ligações de hidrogênio entre o corante e grupos ácidos e básicos na superfície dos BC determinaram os

valores de  $q_e$ . O BC400 apresentou maior concentração de grupos oxigenados superficiais, favorecendo esse tipo de interação.

Os resultados obtidos mostraram o delicado balanço de interações BC-PRA que modulam a adsorção, mostrando a importância do design do BC a partir da casca de café para a aplicação desejada desses materiais a fim de gerar valor agregado àqueles resíduos.

#### Agradecimentos

À UFLA, especialmente pela concessão das bolsas de iniciação científica (PIBIC/UFLA). À Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) pelas medidas de FTIR e ao CNPq (processo número 420779/2018-3), pelo financiamento da pesquisa.

#### Referências

- [1] KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, Jan. 2016.
- [2] AJAYI, A. E; HORN, R. Modification of chemical and hydrophysical properties of two texturally differentiated soils due to varying magnitudes of added biochar. **Soil & Tillage Research**, v. 164, p. 34-44, Fev. 2016.
- [3] CHEN, S. et al. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62-74, Abr. 2019.
- [4] SMITH, P. et al. Greenhouse gas mitigation in agriculture. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1492, p. 789-813, Set. 2008.
- [5] PARK, J.-H. et al. Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures. **Colloids and Surfaces A**, v. 572, p. 274-282, Jul. 2019.



PRODUÇÃO DE CARVÃO  
ATIVADO A PARTIR DE  
RESÍDUOS CÍTRICOS POR  
ATIVAÇÃO FÍSICA COM VAPOR  
DE ÁGUA

C. Manera<sup>1,2\*</sup>; D. Perondi<sup>2</sup>; G. R. Bassanesi<sup>2</sup>; M.  
Godinho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(UFRGS); <sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul (UCS)

\*[emanera1@ucs.br](mailto:emanera1@ucs.br)

## Resumo

O presente trabalho teve por objetivo a produção de carvões ativados a partir de resíduos cítricos. Resíduos de 4 tipos de frutas cítricas (laranja, bergamota, lima e limão) foram pirolisados em um reator de leito fixo a 900 °C com taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup> e o char produzido foi ativado com vapor de água na temperatura de 900 °C por 15 min. Os chars e os carvões ativados foram avaliados por adsorção de CO<sub>2</sub> em termobalança e microscopia eletrônica de varredura. Os chars apresentaram capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de 11,1 a 23,5 mg·g<sup>-1</sup> e os carvões ativados de 64,4 a 65,6 mg·g<sup>-1</sup>. A análise da morfologia das amostras por microscopia eletrônica evidenciou o desenvolvimento da porosidade dos adsorventes pelo processo de ativação. Por fim, o uso de resíduos do processamento de frutas cítricas como precursores para produção de carvão ativado mostrou-se promissor para agregar valor ao material.

**Palavras-chave:** Adsorção, Char, Pirólise, Termobalança.

## ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO VIA CARVÃO ATIVADO

C.B. Peres<sup>1\*</sup>; L.C. de Moraes<sup>1</sup>, A.H. Rosa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unesp Sorocaba – ICTS/SP;

\*christianoperes21@gmail.com

### Resumo

As questões que envolvem o meio ambiente atuais, em especial o aquecimento global, aderidos a busca cristalina pela redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, tem alavancado a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que visam a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>. Materiais sólidos adsorventes estão sendo empregados com o objetivo de adsorver gases poluentes. Um desses materiais é o carvão ativado advindo de biomassas como o bagaço da cana de açúcar. O objetivo deste trabalho foi analisar a capacidade de adsorção do dióxido de carbono em carvões ativados com KOH advindos do bagaço da cana de açúcar. A captura do CO<sub>2</sub>, foi feita por termogravimetria, em um analisador termogravimétrico, obtendo as seguintes concentrações de adsorção do gás no adsorvente: 6,65; 35,49; 47,37; 39,34; 36,64 e 53,67 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente para as amostras AS, B, CA1, CA2, CA3 e CA4. Portanto, a amostra impregnada diretamente obteve resultados satisfatórios.

**Palavras-chave:** Adsorção; carvão ativado, CO<sub>2</sub>, bagaço de cana.

### Abstract

Current environmental issues, in particular global warming, coupled with the concrete searches of reducing greenhouse gas emissions into the atmosphere, have been leveraging research and development of technologies that capture and store CO<sub>2</sub>. Adsorbing solid materials are being employed for the purpose of adsorbing polluting gases. One of these materials is activated carbon from biomass such as sugarcane bagasse. The objective of this work was to analyze the adsorption capacity

of carbon dioxide in KOH activated carbons from sugarcane bagasse. CO<sub>2</sub> capture was performed by thermogravimetry in a thermogravimetric analyzer, obtaining the following gas adsorption concentrations in the adsorbent: 6.65; 35.49; 47.37; 39.34; 36.64 and 53.67 mg.g<sup>-1</sup> respectively for samples AS, B, CA1, CA2, CA3 and CA4. Therefore, the directly impregnated sample obtained satisfactory results.

**Keywords:** Adsorption; Activated carbons; CO<sub>2</sub>; sugarcane bagasse.

### 1. Introdução

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás de efeito estufa produzido em grande escala por atividades antrópicas, das quais são os principais expoentes das mudanças climáticas<sup>[1]</sup>.

Na direção da redução dos gases de efeito estufa, é necessário diminuir a emissão do CO<sub>2</sub> advindo de atividades humanas. Entretanto, o CO<sub>2</sub> atmosférico é reversível, se as emissões forem reduzidas o suficiente, o grande desafio será pesquisas em materiais que visem a redução desse gás<sup>[2]</sup>.

Diante desse contexto, a captura e armazenamento de gases de efeito estufa como o CO<sub>2</sub>, são um dos maiores desafios tecnológicos e ambientais nos tempos atuais. Dessa maneira, tecnologias que visem capturar esse gás têm recebido muita atenção, como a adsorção, uma das tecnologias mais viáveis na separação de gases, devido a fácil regeneração do adsorvente usado, baixo preço comparado a adsorventes sintéticos e abundância<sup>[3,4,5]</sup>.

O CO<sub>2</sub> é fortemente adsorvido em temperatura ambiente pelos microporos dos

adsorventes sólidos, como zeolitas e carvões ativados, este último apresenta uma série de vantagens, como insensibilidade a umidade, apresentam alta capacidade de adsorção em pressões atmosféricas, facilidade de regeneração, dentre outros<sup>[3,6]</sup>.

Várias as biomassas estudadas para serem convertidas em carvão ativado, dentre as que se destacam, pode-se citar o bagaço da cana de açúcar, proveniente de resíduos agroindustriais.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Analizador termogravimétrico - TA Instruments TGA Q50; Porosímetro - Micromeritics, modelo ASAP 2020; Mesa agitadora Micropr modelo Q225M; Bomba a vácuo Tecnal; Estufa Solab – SL100/42; Mufla Quimis – Q318S21; Cadinhos de porcelana; Moinho de facas Wiley, MA048 - Marconi; Peneira Solotest, NBR#48 (300 µm); Balança eletrônica; Dessecador; Solução HCL 0,5M.

### 2.2. Metodologia

A biomassa do bagaço de cana foi obtida através de vendedores locais e garapeiros. Após coletadas, as amostras foram levadas para o laboratório de água e solos da Unesp Sorocaba onde foram secas em estufa e moidas em moinho de facas até se obterem granulometria passante na peneira Solotest NBR#48<sup>[7]</sup>.

Para a produção de biocarvão, em uma balança eletrônica analítica, foram pesadas cerca de 0,6 g da biomassa seca e peneirada. As amostras foram dispostas em cadinhos de porcelana com tampa parcialmente aberta, na ausência parcial de oxigênio, para saída dos materiais mais voláteis e levadas ao forno mufla a 350°C.

Os biocarvões passaram inicialmente pelo processo de impregnação com o agente ativante KOH (2:1 agente/biomassa), depois foram levados a agitação em mesa agitadora por 30 minutos, posteriormente

foram filtrados a vácuo por meio da bomba a vácuo para serem alocados em estufa para secagem a 105°C. Depois foram tratados termicamente a temperaturas de 350°C e 450°C, com variações de patamares.

Foi também impregnado uma amostra diretamente na biomassa seca, e seguido o mesmo processo, adotando a temperatura de 350°C de ativação. Após serem pirolisados, as amostras foram lavadas em água destilada a 60/70°C para limpeza da superfície da área, para logo em seguida serem resfriadas a temperatura ambiente. Após tal procedimento, o pH das amostras foi corrigido e neutralizado utilizando uma solução de HCL 0,5M. Por fim as amostras foram filtradas a vácuo e levadas a estufa para secagem a 105°C. Após todo procedimento, as amostras foram coletadas e armazenadas em sacos plásticos devidamente vedados.

As amostras foram identificadas como: AS: Amostra seca, biomassa de cana (seca, in natura);

•B: Biocarvão pirolisado da biomassa da cana a 350°C, sem impregnação;

•CA1: Biocarvão impregnado com KOH na razão 2 e levado a tratamento térmico a 350°C;

•CA2: Biocarvão impregnado com KOH na razão 2 e levado a tratamento térmico a 350°C por um patamar de 2h;

•CA3: Biocarvão impregnado com KOH na razão 2 e levado a tratamento térmico a 450°C;

•CA4: Amostra do bagaço de cana seca, impregnada na razão 2 e levada a tratamento térmico a 350°C.

A avaliação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, foi feita utilizando-se de um analisador termogravimétrico. Cerca de 30 mg de adsorvente de cada amostra foram colocados no recipiente de amostras do TGA. O gás nitrogênio que entra no forno da câmara da balança flui direto através da amostra, que foi aquecida à 120°C, por uma hora. Ao final do experimento a amostra foi resfriada à 25°C, quando foi exposta a um fluxo de CO<sub>2</sub> de 50 mL.min<sup>-1</sup> durante 150

min. Os Dados de adsorção na fase gasosa (BET e BJH) foram obtidos por um porosímetro, interfaciado a um microcomputador.

### 3. Resultados e Discussões

As curvas cinéticas de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre as amostras AS, B, CA1, CA2, CA3 e CA4 nas temperaturas em estudo são apresentadas, na Figura 1.

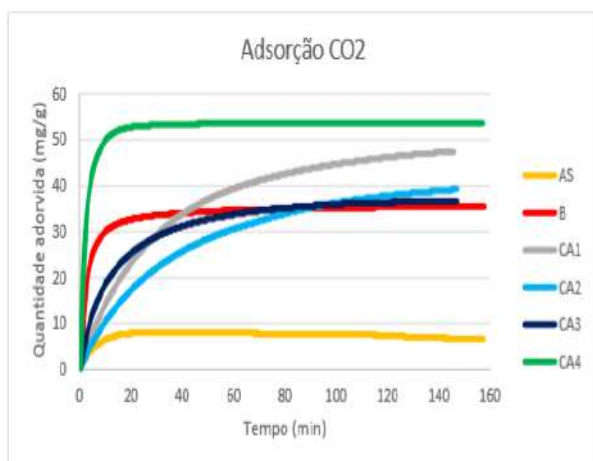


Fig. 1. Cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> na temperatura de 25°C para as amostras AS, B, CA1, CA2, CA3 e CA4.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes às características físicas das amostras estudadas.

Tab. 1. Características físicas das amostras estudadas.

Parâmetros	Amostras					
	A S	B	CA1	CA2	CA3	CA4
Q <sub>ad</sub>	6,65	35,49	47,37	39,34	36,64	53,67
SBET	*	1,32	0,08	0,18	0,33	*
V <sub>P.A</sub>	*	0,01	0,05	0,04	0,05	*
V <sub>P.D</sub>	*	0,02	0,06	0,05	0,06	*
T <sub>p.A</sub>	*	325	229	949	603	0,06
			89	1	3	

T <sub>p.D</sub>	*	462	299	117	766	0,08
M <sub>tp</sub>	*	455	745	327	181	77
		49	911	403	588	

\*Serão feitas análises futuras para obtenção dos dados

Onde BET (SBET) corresponde a área superficial específica BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>); VPA/VPD volume de poros nas etapas de adsorção/dessorção (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>); Tp.A/Tp.D o tamanho de poros nas etapas de adsorção/dessorção (Å); Mtp a média do tamanho de partículas (Å) e Qad a quantidade máxima do gás adsorvido (mg.g<sup>-1</sup>). Como observado na Figura 1, a amostra do bagaço de caba seca, AS, apresentou o menor valor pra adsorção, sendo de 6,65 mg.g<sup>-1</sup>, valor esperado.

A amostra ativada diretamente, foi a que apresentou maior valor de captura de CO<sub>2</sub> (53,67 mg.g<sup>-1</sup>). A amostra CA1 apresentou resultados de captura de CO<sub>2</sub> (47,37 mg.g<sup>-1</sup>), com área superficial de 0,0804 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, enquanto que as outras amostras, B, D, e E apresentaram valores próximos de adsorção de CO<sub>2</sub>, 35,49; 39,34 e 36,64 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente.

A amostra B sem ativação apresentou área superficial de 1,3173 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, valor superior as todas as outras amostras. Porém, se comparada aos valores de adsorção das amostras de carvão ativado, apresenta um valor inferior. A amostra C apresentou menor valor de área superficial e um valor superior de captura de CO<sub>2</sub> do que as amostras B, CA2 e CA3, isso pode ser explicado pelo fato da maior interação e afinidade de grupos funcionais presentes nessa amostra com o CO<sub>2</sub><sup>[1,3]</sup>.

Foi possível notar que o agente ativante KOH provavelmente causou a diminuição da área superficial, pois os carvões ativados apresentaram valores inferiores de área superficial do que o carvão sem ativação, também pode-se notar que o aumento de temperatura e patamar, causaram uma elevação na área superficial, se comparada a amostra CA1, a qual não obteve patamar

e temperatura reduzida comparada a amostra de CA3.

Conforme dados da literature, Fiuza et al.<sup>[3]</sup> encontrou capacidade de captura de CO<sub>2</sub> de 40 mg.g<sup>-1</sup> para biochar produzido a partir de torta de mamona, já Shafeeyan et al. (2010)<sup>[8]</sup>, estudou a adsorção do carvão ativado a base de casca de palma e encontrou uma captura de 48 mg.g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Rashidi et al. (2013)<sup>[9]</sup> estudou a captura de CO<sub>2</sub> em carvão ativado preparado a partir da fibra de coco, obtendo o valor de 80 mg.g<sup>-1</sup>. Por sua vez, Creamer et al. (2014)<sup>[1]</sup>, estudou a adsorção de CO<sub>2</sub> em biochar de bagaço de cana sem ativação, encontrando um valor máximo de 73,55 mg.g<sup>-1</sup>.

#### 4. Conclusões

Os resultados revelaram que a amostra de carvão ativado CA4, ativada diretamente sobre a biomassa seca foi a que adsorveu maior quantidade de CO<sub>2</sub>. Foi observado também que a amostra de carvão sem ativação, B, apresentou resultados de captura de CO<sub>2</sub> muito próximo das amostras CA2 e CA3, relatando que o aumento patamar e temperatura respectivamente não contribuíram significativamente na adsorção do gás.

O processo térmico de pirólise e aumento de patamares, provavelmente causou um aumento na área superficial específica das amostras, mas o ativante químico, provavelmente causou uma redução da mesma. As amostras demonstraram valores satisfatórios com os dados da literatura para adsorção de CO<sub>2</sub> em carvão ativado.

#### Agradecimentos

Agradecimentos a FAPESP pela bolsa (Processo: 2018/03138-7), ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Unesp Sorocaba - ICTS, ao laboratório de carvão ativado da UFPB, e a todos que contribuíram significativamente.

#### Referências

- [1] CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. *Chemical Engineering Journal*, v. 249, p. 174-179, 2014.
- [2] YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 12, p. 745-769, 2012.
- [3] FIUZA, J. R. A.; NETO, R. M. J.; CORREIA, L. B.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Environmental Economics and Management*, v. 161, p. 198-205, 2015.
- [4] PLAZA, M. G.; GARCÍA, S.; RUBIERA, F.; PIS, J. J.; PEVIDA, C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of diferente regeneration strategies. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 41-47, 2010.
- [5] SAXENA, R.; SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Carbon dioxide capture and sequestration by adsorption on activated carbon. *Energy Procedia*, v. 54, p. 320-329, 2014.
- [6] CAGLAYAN, B. S.; AKSOYLU, A. E. CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252-252, p. 19-28, 2013.
- [7] MORAIS, J. P. S.; DE FREITAS ROSA, M.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. In: EMBRAPA ALGODÃO (Ed.). EMBRAPA Algodão. 1. ed. Campina Grande: [s.n.], p. 54.
- [8] SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; ARAMI-NIYA, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 3936-3942, 2010.
- [9] RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; HAMEED, B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. *Energy*, v. 61, p. 440-446, 2013.



Uso de cinza de casca de arroz como adsorvente: equilíbrio de adsorção de Verde Malaquita em solução aquosa e em coluna de leito fixo.

L.Z. Melgar<sup>1\*</sup>; K.T. Daniel<sup>1</sup>, T.C. Ribeiro<sup>2</sup>, E.P.C.C. Santos, J.D.A. Bellido

<sup>1</sup>Universidade de São João Del-Rei,  
Departamento de Engenharia Química;

<sup>2</sup>Universidade de São João Del-Rei,  
Departamento de Tecnologia em Engenharia  
de Civil, computação e humanidades

\*[lisbethzm@ufsj.edu.br](mailto:lisbethzm@ufsj.edu.br)

## Resumo

A adsorção de Verde Malaquita foi realizada em batelada utilizando cinza de casca de arroz e avaliada sua aplicação em coluna de leito fixo. A casca de arroz foi submetida aos tratamentos químico e térmico e caracterizada através de FTIR. Foi estudado os efeitos de pH do corante, com maior remoção (91,87%) em pH de 9,7. Na variação da concentração inicial obteve-se um tempo de equilíbrio de 40 minutos com remoção de 94,9% para a concentração de 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante. No estudo cinético o melhor ajuste foi para o modelo de pseudo- segunda ordem (R<sup>2</sup>=0,99). O modelo que melhor se ajustou das isotermas de adsorção foi de Freundlich (R<sup>2</sup>= 0,987). No estudo em coluna de leito fixo, obteve-se o tempo de saturação de 60 minutos; as capacidades adsorptivas de ruptura e saturação de 3,95 e 5,57 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente; a zona de transferência de massa de 11,34 cm.

**Palavras-chave:** cinza de casca de arroz, adsorção, verde malquita.





CARVÃO DE OSSO MODIFICADO COM  $H_3PO_3$   
PARA REMOÇÃO DE  $Cr^{6+}$  EM MEIO AQUOSO  
A. A. Guimarães<sup>1</sup>; P. M. B. Chagas<sup>1</sup>; I. R.  
Guimarães<sup>1</sup>DQI, UFLA  
alineguimaraes.quimica@yahoo.com.br

### Resumo

O cromo tem sido reportado como o principal contaminante de águas superficiais e subterrâneas. Embora sejam aplicadas diversas tecnologias de controle, os efluentes industriais contaminados continuam necessitados de atenção. Dentre as técnicas propostas para solucionar problemas como este, a adsorção tem apresentado destaque. Nessa perspectiva, este trabalho investiga a remoção de cromo hexavalente em carvão de osso modificado. Até então pouco investigada, a utilização de resíduos ósseos na produção de carvão além de apresentar a possibilidade de ser usado como um adsorvente de espécies contaminantes e fornece uma alternativa para o gerenciamento desses resíduos. O carvão de osso modificado apresentou maior remoção de  $Cr^{6+}$  quando comparado ao carvão de osso não modificado, apresentando melhor ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir e capacidade máxima de adsorção de  $15,75 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Palavras-chaves:** Remediação Ambiental, Modificação de superfície  
Capacidade de adsorção.



ESTIMATIVA DO PODER  
CALORÍFICO SUPERIOR DE  
CARVÕES OBTIDOS POR  
PIRÓLISE LENTA DE  
BIOMASSAS  
LIGNOCELULÓSICAS VISANDO  
APLICAÇÃO COMO  
COMBUSTÍVEL SÓLIDO

G.F. Bitencourt<sup>1\*</sup>; C.A.L. Júnior<sup>1</sup>; A.S. Santoro<sup>1</sup>;  
G.A. Romeiro<sup>1</sup>; M. C. C. Veloso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Instituto de  
Química, Outeiro de São João Batista, s/n, CEP:  
24020-140, Niterói-RJ, Brasil

\*gustavofelixbitencourt@id.uff.br

## Resumo

In this work a slow pyrolysis process was performed at low temperatures (400 °C), heating rate of 12 °C/min and high residence time (2 hours) to produce biochar. The lignocellulosic biomasses related to the biochars of this study were: the peel of the Licuri fruit, the Crambe seed, the Bocaiuva almond cake, the sea-almond, the coconut shell, the avocado seed, the passion fruit seed cake, the Graviola seed cake and the Jatropha seed. In order to evaluate the quality of these biochars as an energy source, the determination and comparison of the superior calorific value was performed by several theoretical models involving the moisture content, volatile material, ash content and fixed carbon of the raw material and the products. From the results obtained, the biochars produced showed great potential as alternative and sustainable solid fuels, having an equivalent and even greater combustion power compared to commercial coal.

**Palavras-chave:** Pirólise Lenta, Biomassas Lignocelulósicas, Energia, Poder Calorífico Superior



## CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE AMENDOIM PARA FINS ENERGÉTICOS

J.L. Bonato<sup>1\*</sup>, D. Perondi<sup>1</sup>, C. Manera<sup>1,2</sup>, W.B. Ribeiro<sup>1</sup>, Marcelo Godinho<sup>1</sup> e Ademir José Zattera<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Caxias do Sul (UCS);

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(UFRGS)

\*jlbonato@ucs.br

### Resumo

Devido à variabilidade e disponibilidade de biomassas no Brasil, associado à crescente demanda energética e a escassez de combustíveis fósseis, se torna essencial o incentivo à pesquisa de fontes renováveis. Este trabalho tem como objetivo o estudo da utilização de resíduos de casca de amendoim, para fins energéticos. Para tal, a casca de amendoim foi inicialmente caracterizada através das seguintes análises: termogravimétrica, imediata, poder calorífico superior e microscopia eletrônica de varredura. A conversão termoquímica, através da reação de pirólise, foi conduzida em um reator tubular de leito fixo. As seguintes condições pirolíticas foram avaliadas: três temperaturas operacionais (600, 700 e 800 °C) e duas taxas de aquecimento (5°C/min e 65°C/min). Os rendimentos dos produtos formados (char, óleo e gás) foram quantificados. Através dos resultados apresentados, foi possível verificar que a conversão termoquímica se apresenta como uma alternativa para a disposição dos resíduos de casca de amendoim.

**Palavras-chave:** Casca de amendoim, Biomassa, Pirólise.



DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO  
ZnO/XEROGEL DE CARBONO  
PRODUZIDO POR ROTA ÁCIDA PARA  
APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA  
DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO  
C.M. Goes<sup>1</sup>, L.A. Bacetto<sup>1</sup>, N.P. Moraes<sup>1</sup>, G.V.J. Dantas<sup>1</sup>, M.L.C.P.  
Silva<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP  
*\*liana.r@usp.br*

### Resumo

Este trabalho visou desenvolver compósitos de ZnO/xerogel de carbono para aplicações fotocatalíticas por rota ácida. A eficiência fotocatalítica do material foi avaliada pela decomposição do azul de metileno. O material foi produzido pela precipitação do precursor do óxido de zinco simultaneamente a policondensação de géis de carbono, por rota ácida. O difratograma de raios-X evidencia a existência da estrutura hexagonal do óxido de zinco no compósito. O compósito apresenta absorção de radiação visível, ao contrário do óxido de zinco puro. O compósito apresenta atividade fotocatalítica similar a do óxido de zinco, sob luz visível, para a decomposição do azul de metileno.

**Palavras-chave:** ZnO, xerogel de carbono, fotocatalise.



RECICLAGEM POR PIRÓLISE DE  
PRÉ-IMPREGNADOS DE RESINA  
FENÓLICA/FIBRA DE CARBONO  
E INCORPORAÇÃO DE  
POLIPIRROL PARA ELETRODOS  
DE SUPERCAPACITORES

G. C. Florentino<sup>1</sup>, V.E. Rodrigues<sup>1,2</sup>, R.C. M. Sales<sup>1</sup>,  
M.R. Baldan<sup>2</sup>, J.T. Matsushima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> FATEC São José dos Campos

<sup>2</sup> INPE-CTE-LABAS- São José dos Campos

\* [jorge.matsushima@fatec.sp.gov.br](mailto:jorge.matsushima@fatec.sp.gov.br)

### Abstract

This work consists of recycling phenolic/carbon fiber prepregs discards and converting it into carbon/carbon fiber composite (P-C/FC) from pyrolysis process for applications as electrochemical capacitors electrodes. The resulting structure of this process determines interesting properties for these applications due to its high surface area and capacitive and conductive properties. The polypyrrole (PPI) incorporation from chemical synthesis of pyrrole is proposed focusing in increase of capacitive contribution from the pseudocapacitives processes. The results from the morphological, structural and electrochemical characterizations showed the formation of a conducting and porous turbostratic graphite interface which determined a high surface area. The polypyrrole incorporated in P-C/FC structure increased on specific capacitance and the values were limited by deposited Ppi content. Specific capacitance, power and energy densities were very close to those verified for conventional electrochemical capacitors.

**Key words:** composite recycling, phenolic/carbono fiber prepregs, polypyrrole, electrochemical capacitors.



DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-  
CLOROFENOL UTILIZANDO  
CATALISADOR HÍBRIDO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/XEROGEL  
DE CARBONO

B.C.S. Fernandes<sup>1</sup>, C.M. Goes<sup>1</sup>, N.P. Moraes<sup>1</sup>, G.V.J. Dantas<sup>1</sup>,  
M.L.C.P. Silva<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP

\**liana.r@usp.br*

### Resumo

Explorou-se o desenvolvimento do compósito xerogel de carbono/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, visando aumentar a eficiência quântica do processo de degradação de poluentes persistentes orgânicos através da fotocatalise heterogênea. O material obtido é formado por bastonetes sobrepostos a partículas nodulares e apresenta uma distribuição satisfatória dos elementos presentes em sua superfície. O difratograma indica que o óxido de nióbio obtido se apresenta no estado amorfo. O espectro de refletância difusa mostra que o material tem absorção de radiação significativa em todo o espectro avaliado, com bandgap de 3.6 eV, característico do óxido de nióbio. O teste fotocatalítico do material, sob radiação UV-C, obteve degradação de aproximadamente 90% do 4-Clorofenol presente no sistema, sendo que o espectro de absorção das amostras coletadas indica a degradação total de todos os intermediários formados durante o processo.

**Palavras-chave:** Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, xerogel de carbono, fotocatalise..



## SURFACE-MODIFIED BIOCHAR APPLIED TO HEAVY-METAL CONTAMINATED SOIL

E.S. Penido<sup>1</sup>, M.L. Bianchi<sup>1\*</sup>; L.C.A. Melo<sup>2</sup>, L.R.G. Guilherme<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química; <sup>2</sup> Departamento de  
Ciência do Solos. Universidade Federal de Lavras,  
\*bianchi@ufla.br

### Abstract

This study aimed to evaluate the amending potential of surface-modified biochar when applied to heavy-metal contaminated soil. Soil samples were collected at the 0-20 cm depth in a Zn mining area. Surface-modified biochars were produced from poultry litter impregnated with phosphorus (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and magnesium (MgO). Soil samples were mixed with different doses of biochars (0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 and 5%) in 40 mL of 0.01 mol L<sup>-1</sup> KCl solution. Addition of biochars led to increases in soil pH. Phosphorus and Mg were released to solution, acting as soil nutrients. As for cadmium, lead and zinc, their contents decreased as the doses of biochars increased. Thus, the produced surface modified biochars can be successfully used as amendments for soils contaminated with heavy metals, decreasing their bioavailability

**Keywords:** Adsorption, heavy-metals, mining contamination

### 1. Introduction

Contamination with potentially toxic elements, such as lead (Pb), cadmium (Cd) and zinc (Zn), is of great concern because of their high toxicity and persistence in the environment <sup>[1]</sup>.

After mineral exploration, soils tend to become highly degraded and polluted. Thus, it is important to focus on the development of soil amendments, which can decrease the bioavailability of these elements.

Biochar, a carbonaceous material produced by the pyrolytic conversion of biomass, has been suggested as a soil amendment because of its capacity to adsorb metals in contaminated soil, acting as a green environmental sorbent. Furthermore, The application of biochar, especially when it is treated to have its surface modified, to soil represents a strategy for carbon sequestration, reducing greenhouse gas emissions and improving soil quality <sup>[2]</sup>.

Thus, this study aimed to evaluate the amending potential of surface-modified biochar produced from poultry litter when applied to heavy-metal contaminated soil.

### 2. Materials and methods

#### 2.1. Materials

The poultry litter samples used in this study was collected from farms in Lavras, Minas Gerais. Soil samples were collected at 0-20 cm depth from a Zn mining area located in Vazante, Minas Gerais. The following reagents were used: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, MgO, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KCl and HNO<sub>3</sub>.

#### 2.2. Methodology

Poultry litter samples were air-dried at room temperature, ground to pass through a 20-mesh sieve and mixed with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and MgO at P/Mg molar ratio of 1:1 and poultry litter/P and Mg sources of 1:0.5 (w/w). The pretreated samples were pyrolyzed by raising the temperature up to 500 °C at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>, maintaining the target temperature for 2 h.

The produced biochars were oven-dried at 60 °C and identified as follows: PLB (poultry litter biochar) and PLB-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-MgO. The yield was calculated. The pH values of the biochars were measured in distilled water at a ratio of 1:25 (w/v).

The soil samples were sieved (2-mm) and analyzed for physicochemical properties using conventional methods. Available P and K were determined by the Mehlich-1 method (0.05 mol L<sup>-1</sup> HCl + 0.0125 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The organic matter content was determined by the potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) method, while Ca and Mg were determined by the potassium chloride (1 mol L<sup>-1</sup> KCl) method. Soil pH was determined using a soil:water ratio of 1:2.5. The soil samples were microwave digested using HNO<sub>3</sub> for total Cd, Pb and Zn contents.

Soil samples were mixed with different doses of biochars (0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 and 5%) in 50-mL centrifuge tubes and 40 mL of 0.01 mol L<sup>-1</sup> KCl was added to each tube. The tubes were agitated for 24 h, followed by filtration. The solution pH was measured and the extracts were analyzed for bioavailable levels of P, Mg, Cd, Pb and Zn using inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES). All treatments were run in triplicate.

### 3. Results and discussion

Pyrolysis of poultry litter with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and MgO increased the yield of the biochar when compared with untreated biochar, from 38.8 to 61.3%. The pH values of the biochars were 9.6 and 7.2 for PLB and PLB-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-MgO, respectively.

Table 1 shows the physical and chemical attributes of the soil used in this study.

The total contents of Cd, Pb, and Zn (Table 1) exceed the quality reference values set for Brazilian soils [2].

The addition of biochars to soil led to increased pH, from 3.43 to nearly 6.5, regardless the biochars and their doses. Thus, the lowest biochar dose (0.25%)

already caused pH values to increase to up to 6.0. The increased pH due to biochars addition to soil is related to the alkaline nature of these materials.

Table 1. Physical and chemical attributes of the soil used in this study.

Attributes	
Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )	1.4
pH	5.8
Clay (g kg <sup>-1</sup> )	560
Silt (g kg <sup>-1</sup> )	295
Sand (g kg <sup>-1</sup> )	145
Available P (mg dm <sup>-3</sup> )	3.5
Available K (mg dm <sup>-3</sup> )	14.8
Exchangeable Ca (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0.9
Exchangeable Mg (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0.7
Total Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	530
Total Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	1.6
Total Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	1,253

Figure 1 shows the equilibrium levels of P and Mg in solution. Contents of bioavailable phosphorus were only detected for biochar doses higher than 1% for PLB-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-MgO. Dose 5% of this biochar released up to 400 mg kg<sup>-1</sup> to solution. As for the contents of Mg, the increase of the dose of both biochars caused increases of Mg released to solution (Figure 1). This effect was more expressive with the modified biochar, which released up to 1200 mg kg<sup>-1</sup> of Mg to solution. Since both elements are considered plant nutrients, their release to solution is very beneficial.

Lustosa Filho et al. [3] found that the slow release of P biochars modified with P and Mg show great potential for these materials to be used as enhanced P fertilizers.



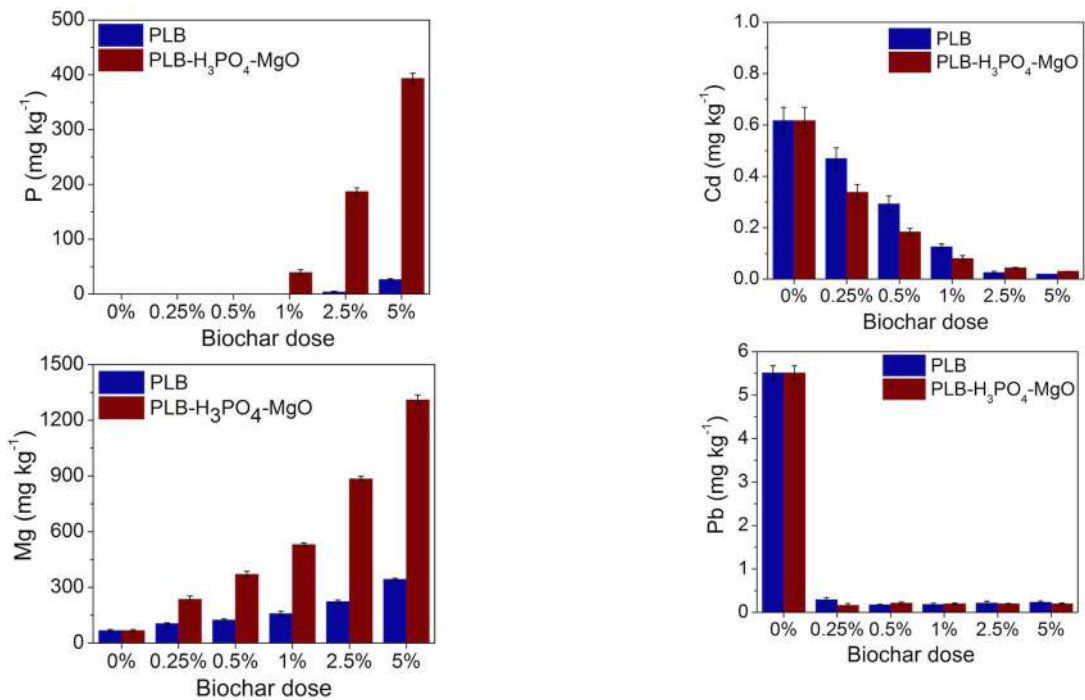


Figure 1. Solution equilibrium contents of P and Mg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), using different biochar doses applied to soil.

Application of biochars decreased the contents of Cd, Pb and Zn in solution (Figure 2). The highest decrease when compared to the control treatment (0%) was observed for Pb. Nevertheless, higher biochar doses or type did not cause different effects on Pb bioavailability.

The modified biochar was more effective to decrease the bioavailable levels of Cd, Pb and Zn in solution (Figure 2).

Regarding remediation strategies, biochar can enhance plant development by providing conditions for better plant germination and growth since the levels of toxic Cd, Pb and Zn were reduced and P and Mg were provided to soil.

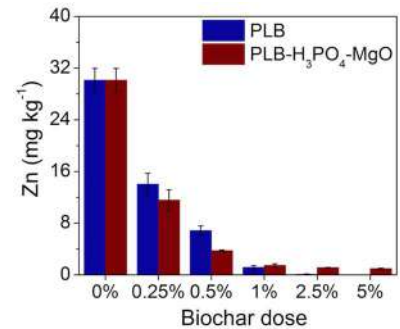


Figure 2. Solution equilibrium contents of Cd, Pb and Zn, using different biochar doses applied to soil.

#### 4. Conclusions

The use of poultry litter to produce biochars to be used as amendments is suitable for solving both soil contamination and waste disposal problems, since the biochar reduced Cd, Pb and Zn bioavailability.

#### Acknowledgement

The authors thank Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## References

[1] KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4. ed., CRC Press, 2011.

[2] PENIDO et al. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 326–333, 2019.

[3] LUSTOSA FILHO, J.F. et al. Co-Pyrolysis of Poultry Litter and Phosphate and Magnesium. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2017.



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS  
ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/XEROGEL DE CARBONO PARA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  
AZUL DE METILENO SOB RADIAÇÃO  
SOLAR

N.P. Moraes<sup>1</sup>, L.A. Bacetto<sup>1</sup>, C.M. Goes<sup>1</sup>, G.V.J. Dantas<sup>1</sup>, M.L.C.P.  
Silva<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP

\*lima.r@usp.br

## Resumo

O desenvolvimento de novos compósitos ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/xerogel de carbono para aplicações fotocatalíticas foi avaliado. O uso do xerogel de carbono é justificado por sua alta condutividade, que facilita a separação de cargas geradas na estrutura do oxalato de zinco. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela decomposição do azul de metileno. Os materiais foram produzidos pela dispersão do oxalato de zinco em gel de carbono, durante sua policondensação em meio ácido. Os difratogramas de raios-X evidenciam a existência da fase β-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no compósito desenvolvido. O material apresenta significativa absorção de radiação na faixa de comprimentos de onda visível. O compósito apresentou degradação completa do azul de metileno (10 mg L<sup>-1</sup>, 0.5 L) no sistema após 3 h sob luz solar simulada, com dosagem de 50 mg L<sup>-1</sup> de catalisador, evidenciando o potencial uso desse material em processos de tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, xerogel de carbono, fotocatalise



COMPÓSITO ZnO/XEROGEL DE  
CARBONO PRODUZIDO POR DISPERSÃO  
PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA  
DE AZUL DE METILENO SOB LUZ SOLAR

N.P. Moraes<sup>1</sup>, L.A. Bacetto<sup>1</sup>, C.M. Goes<sup>1</sup>, G.V.J. Dantas<sup>1</sup>, M.L.C.P.  
Silva<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP

\**liana.r@usp.br*

## Resumo

Este trabalho visou desenvolver compósitos de ZnO/xerogel de carbono por meio da dispersão do óxido durante a policondensação do gel de carbono. A eficiência fotocatalítica do material foi avaliada pela decomposição do azul de metileno. O difratograma de raios-X evidencia a existência da estrutura hexagonal do óxido de zinco no compósito. A distribuição elementar na superfície do compósito indica que o xerogel de carbono não foi distribuído homogeneamente na matriz do compósito. O compósito apresenta absorção de radiação visível, ao contrário do óxido de zinco puro, que só absorve radiações abaixo de 420nm. O compósito degradou 83% do azul de metileno presente no sistema (0.5 L, 10 mg L<sup>-1</sup>) após 3 h sob radiação solar.

**Palavras-chave:** ZnO, xerogel de carbono, fotocatalise.

### Abstract

Cellulases are enzymes that hydrolyze lignocellulose to produce ethanol. Isolated fungi from Serra de São José were study for cellulases production and its application on bagasse hydrolysis. From the 18 isolated fungi, SSJ2F, SSJ4F and SSJ7F were studied. FPase activities were 0.401; 0.113; 0.074 U/mL for SSJ2F, SSJ4F and SSJ7F, respectively.  $\alpha$ -galactosidase activities were 0,360; 0,837; 0,859 U/mL for SSJ2F, SSJ4F e SSJ7F, respectively.  $\beta$ -glicosidase activities were 1.29; 0.058; 0.23 U/mL for SSJ2F, SSJ4F and SSJ7F, respectively. The enzymatic extract of SSJ2F showed 5.6 as optimal pH and 50°C for optimum temperature. Sugarcane bagasse saccharification was performed at a 8/1 ratio (FPase/dry biomass) and was conducted for 48h, producing 7.13  $\mu$ mol/mL of glucose. It was concluded that the studied fungi are cellulase secretors and SSJ2F produced enzymes that

were able to hydrolyze sugarcane bagasse.  
Keywords: Enzymes, Cellulases, Saccharification.

## 1. Introdução

Com o desenvolvimento industrial e a preocupação ambiental a biocatálise tem sido estudada com objetivo de aplicação na indústria, se tornando assim um dos campos mais promissores dentro das novas tecnologias. <sup>[1]</sup>

O processo tradicional de obtenção de biocombustíveis no Brasil converte apenas 1/3 do conteúdo energético da cana de açúcar em etanol, com isso passou a ser

estudada a possibilidade de transformação total da biomassa da cana de açúcar em etanol. Por isso passou a ser estudada a possibilidade de transformação total da biomassa da cana de açúcar em etanol. <sup>[2]</sup>

Apesar de a estrutura ser relativamente simples, a celulose não é um polímero facilmente degradável devido à sua alta cristalinidade e à necessidade de um sistema enzimático particular para sua degradação. A hidrólise enzimática da celulose depende de um grupo de quatro enzimas celulolíticas. A possibilidade da conversão dos produtos da hidrólise celulolítica em etanol torna a enzima de grande interesse na área industrial. <sup>[3,4]</sup>

Desse modo, neste trabalho realizamos a prospecção de micro-organismos capazes de produzir novas enzimas celulolíticas para aplicação na produção de etanol. <sup>[5]</sup>

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

4-nitrofenil- $\alpha$ -D-galactopiranosídeo, para-nitrofenil- $\beta$ -D-glicopiranosídeo, reagente dinitrosalicílico (DNS) e carbonato de sódio foram obtidos da Sigma Aldrich. O kit de glicose-oxidase foi comprado da Bioclin. Os demais reagentes utilizados foram reagente PA.

### 2.2.1 Isolamento e cultivo dos fungos

Foram coletadas 11 amostras de solos da região da Serra de São José – Minas Gerais, e para seleção dos fungos foi preparado o meio de cultivo com 7 g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2 g/L  $\text{K}_2\text{PO}_4$ , 0,1 g/L  $\text{MgSO}_4$ , 1

g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 0,6 g/L extrato de levedura e 10 g/L de farelo de trigo ou quitina como fonte de carbono para cada amostra. Adicionou-se pentabiótico veterinário – Zoetis (1 mg/mL). Os frascos foram mantidos sob agitação constante (150rpm) a 28°C por 5 dias. Alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  foram coletadas e inoculadas em meio sólido ágar em BOD a 28°C por 7 dias. O procedimento de repicagem das culturas foi repetido até obtenção de cultura única.

A produção de celulases foi por fermentação em estado sólido, utilizando-se 1% de farelo de trigo como fonte de carbono que foi umidificado com o meio de cultivo previamente descrito. Transferiu-se alíquotas das amostras dos fungos isolados SSJ2F, SSJ4F e SSJ7F, para o meio de cultivo para produção de enzimas. Após cultivo por 4,8 e 12 dias, amostras foram analisadas quanto a produção de enzimas.

### 2.2.2 Ensaio para atividades enzimáticas

O ensaio de atividade de FPase utilizou como substrato papel filtro Whatman n°1 no tamanho. Ao substrato foi adicionado extrato enzimático apropriadamente diluído com tampão acetato de sódio 50 mmol/L em um volume final de 1,5 mL. O ensaio foi conduzido em banho-maria a 50 °C por 60 minutos. A quantidade de açúcar redutor liberada foi quantificada utilizando-se o reagente DNS. As absorbâncias foram lidas em espectrofotômetro a 540 nm.

Para o ensaio da  $\alpha$ -galactosidase o substrato utilizado foi o 4-nitrofenil- $\alpha$ -D-galactopiranosídeo e para o ensaio da enzima  $\beta$ -glicosidase o substrato utilizado foi para-nitrofenil- $\beta$ -D-glicopiranosídeo. Para ambos os ensaios adicionou-se extrato enzimático devidamente diluído com tampão acetato de sódio 100 mmol/L com volume final de 500  $\mu\text{L}$ . Os tubos de ensaio foram encubados em banho-maria

a 40°C por 30 minutos e posteriormente foi adicionado 500  $\mu\text{L}$  de carbonato de sódio 0,5 mol/L em cada tubo de ensaio. Por fim, realizou-se as leituras no espectrofotômetro a 410 nm.

### 2.2.3 Sacarificação enzimática

Para o ensaio de sacarificação utilizou-se bagaço de cana pré tratado com ácido. O fungo selecionado para esse ensaio foi o SSJ2F, adicionou-se a proporção de 8 FPase por grama de massa seca em tubo falcon contendo também tampão acetato de sódio pH 5,5 1 mol/L e pentabiótico. O tubo falcon foi mantido a 50°C e 140 rpm de agitação. Foram recolhidas alíquotas em 2, 6, 10, 24 e 48 horas de ensaio. A glicose liberada foi quantificada por kit comercial de glicose-oxidase. A leitura das absorvâncias foi realizada a 510 nm.

## **3. Resultados e Discussões**

Das amostras coletadas foram isolados 18 fungos e 1 levedura. Dos fungos isolados foram selecionados os fungos SSJ2F, SSJ4F e SSJ7F para produção de celulase, a escolha dos fungos foi com base na fonte de carbono fornecida para o seu isolamento, que nesse caso foi farelo de trigo que apresenta celulase, substrato necessário para produção da enzima de interesse. (Figura 1)



Fig. 1. Fungos SSJ2F, SSJ4F e SSJ7F, respectivamente.

O primeiro ensaio para celulase foi o ensaio FPase, que quantifica as celulases totais presentes na amostra. A celulose é uma molécula não redutora e apresenta coloração alaranjada na presença do reagente DNS, já a glicose, açúcar redutor produto da hidrólise da celulose apresenta

coloração marrom, assim torna-se possível quantificar o açúcar redutor e verificar a atividade enzimática.<sup>[6]</sup>

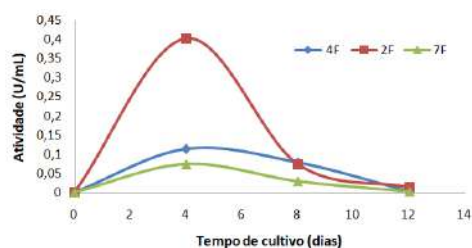


Fig. 2. Atividade da celulase total no ensaio FPase em função do tempo de cultivo.

O fungo SSJ2F demonstrou grande potencial de produção de celulase, com atividade enzimática máxima de 0,4015 U/mL no seu melhor dia de cultivo. De acordo com a literatura a atividade FPase de enzimas celulases dos fungos isolados do solo da Estação ecológica de Juréia-Itatins varia de 0,014 a 0,2 U/mL, desse modo os valores apresentados nesse trabalho são significativos e superiores ao esperado.<sup>[7]</sup>

Foi também verificada a atividade da hemicelulase  $\alpha$ -galactosidase, enzima que hidrolisa ligações glicosídicas alfa-1,4 de de terminais de galactose.

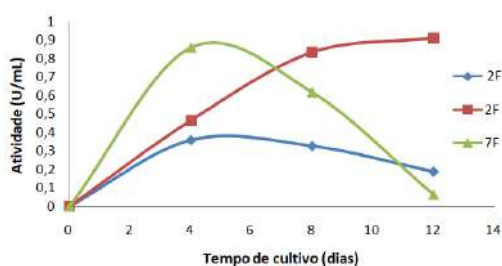


Fig. 3. Atividade da  $\alpha$ -galactosidase em função do tempo de cultivo

O fungo que demonstrou melhor potencial para produção de alfa-galactosidase foi o SSJ4F. Durante o tempo de cultivo a atividade enzimática permaneceu aumentando alcançando 0,914 U/mL no décimo segundo dia de cultivo. (Figura 3)

Foi também avaliada a atividade da celulase  $\beta$ -glicosidase nos extratos enzimáticos obtendo-se valores de

atividade enzimáticas semelhantes às atividades de  $\alpha$ -galactosidase. (Figura 4)

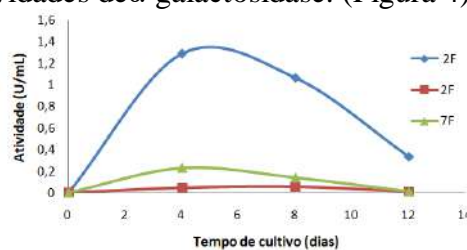


Fig. 4. Atividade da  $\beta$ -galactosidase em função do tempo de cultivo

A  $\beta$ -glicosidase atua sobre oligômeros, gerando glicose como produto. É possível observar que o fungo que apresentou maior produção dessa enzima foi o SSJ2F, alcançando 1,29 U/mL de atividade máxima no quarto dia de cultivo. Os fungos SSJ4F e SSJ7F alcançaram atividade de 0,073 U/mL e 0,232 U/mL, respectivamente, também no quarto dia de cultivo. Este resultado está de acordo com o obtido para atividade de celulase total, FPase, no qual o fungo SSJ2F também foi o mais promissor.

Para o ensaio de sacarificação selecionou-se o fungo SSJ2F devido ao seu melhor desempenho no ensaio FPase.

O gráfico DCCR mostra boas condições de cultivo de pH e temperatura para realização do ensaio de sacarificação. Não foi possível obter a equação da reta por conta de parâmetros não significativos. (Figura 5)

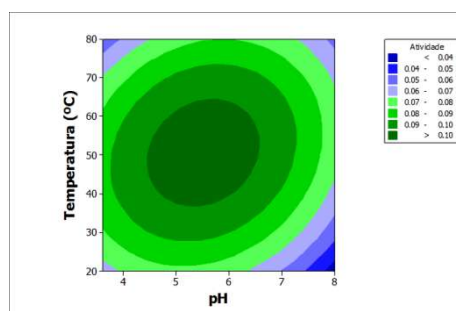


Fig. 5. Gráfico de resultados DCCR de pH e temperatura.

Durante as primeiras horas houve um aumento considerável da liberação de glicose, estabilizando-se após 24h de hidrólise. Foi possível obter 7,13  $\mu$ mol/mL de glicose em 24h de hidrólise.

O bagaço pré-tratado apresentava a seguinte composição: Celulose (61,5%±0,5), hemicelulose (5,6 %±0,2), lignina total (30,5±0,3) e cinzas (3±0,0). Considerando-se o total de celulose, a porcentagem de conversão da biomassa foi de 15,56%. (Figura 6)

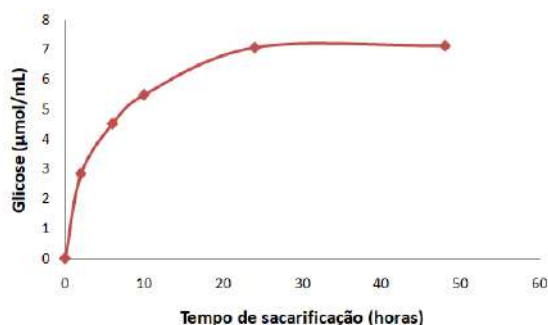


Fig. 6. Concentração do açúcar redutor em função do tempo de sacarificação.

#### 4. Conclusões

Foi possível, por meio desse trabalho, isolar ampla diversidade de micro-organismos da região de São João Del Rei – Minas Gerais com grande capacidade de produção de enzimas celulolíticas e hemicelulolítica. O fungo SSJ2F destacou-se para produção de celulasas e os fungos 4F e 7F destacaram-se para produção de alfa-galactosidase.

O extrato enzimático produzido pelo fungo SSJ2F foi testado quanto à eficiência para sacarificação de celulose apresentando a conversão de XXX %. Apesar de ter sido possível hidrolisar a celulose com o extrato enzimático avaliado, condições de sacarificação, como concentração de enzima e biomassa, ainda precisam ser otimizadas para maior eficiência do processo.

Como perspectivas deste trabalho pretende-se realizar identificação dos micro-organismos isolados, assim como fazer o teste de produção enzimática dos demais fungos e testar suas aplicações industriais.

#### Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de São João Del Rei-UFSJ e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica-PIBIC pelo apoio oferecido ao projeto, oportunidade de aprendizado e concessão de bolsa para melhor desenvolvimento da pesquisa.

#### Referências

- [1] CONTI, R.; RODRIGUES, J. A. R.; MORAN, P. J. S.; **Biocatálise: avanços recentes**. *Química Nova*, vol. 24, No. 5, 672-675, 2001.
- [2] OSAKI, M. R.; **Análise de um modelo de conversão de cana-de-açúcar em vetores energéticos através da integração de tecnologias 1G e 2G – simulação de Monte Carlo para otimização multiobjetivos**, 2014. 246 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- [3] CASTRO, A. M.; PEREIRA, N. J.; **Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise e resíduos agroindustriais**. *Química Nova*, vol. 33, No. 1, 181-188, 2010.
- [4] ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. Caxias do Sul: Educs, 2004.
- [5] DA SILVA, G. M.; **Avaliação de diferentes configurações de hidrólise enzimática e fermentação utilizando bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol 2G**, 2015. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [6] SANTOS, A. A.; DEOTI, J. R.; MULLER, G.; DÁRIO, M. G.; STAMBUK, B. U.; JÚNIOR, S. L. A.; **Dosagem de açúcares redutores com reativo DNS em microplaca**. *Brazilian Journal Food Technology*, vol. 20, e2015113, 2017.
- [7] RUEGGER, M. J. S.; TAUKE-TORNISIELO, S. M.; **Atividade da celulase de fungos isolados do solo da Estação Ecológica de Juréia-Itatins, São Paulo, Brasil**. *Revista Brasil. Bot.*, V.27, n.2, p.205-211, 2004.





XEROGÉIS DE CARBONO  
MAGNÉTICOS: ADSORVENTES  
EFICIENTES PARA REMOÇÃO  
DE AZUL METILENO

Batista, W. V. F. C.<sup>1</sup>, Santos, A. C.<sup>1</sup>, Cunha, R.<sup>1</sup>,  
Reis, P.<sup>1</sup>, Gorgulho, H. F.<sup>1</sup>, Silva, M. C.<sup>1</sup> Martelli, P.  
B.<sup>1</sup>

*Universidade Federal de São João Del Rei*  
*\*[viniciusferreira91@live.com](mailto:viniciusferreira91@live.com)*

## Resumo

Xerogéis de carbono (CX) são caracterizados pela alta capacidade de adsorção, o que se deve principalmente à sua estrutura de micro e mesoporos. A produção de CXs dopados com nitrogênio introduz nestes materiais uma superfície de caráter mais básico, favorecendo maior interação com grupos ácidos, ou seja, aumentando a afinidade com espécies catiônicas. Neste trabalho CX modificado com nitrogênio (CXN) foi produzido a partir da introdução de melamina como precursor. Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram incorporadas ao carbono para produzir um compósito com propriedades magnéticas e adsorptivas. Esta modificação foi feita com o objetivo de favorecer a recuperação e reutilização do adsorvente. O compósito final, CXN-Fe, apresentou área superficial específica da ordem de 560 m<sup>2</sup>/g. As propriedades magnéticas foram verificadas e comprovadas por difração de raios X, que indicou a presença do espinélio de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A capacidade de adsorção atingiu valor de 540 mg/g, com cinética ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem.

**Palavras-chave:** Xerogel de carbono; Adsorção; Magnetita

Synthesis, characterization and application of composites based on carbon xerogels/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

Batista, W. V. F. C.<sup>1</sup>, Santos, A. C.<sup>1</sup>, Cunha, R.<sup>1</sup>, Reis, P.<sup>1</sup>, Gorgulho, H. F.<sup>1</sup>, Silva, M. C.<sup>1</sup>, Martelli, P. M.<sup>1</sup>

Universidade Federal de São João Del Rei  
[\\*viniciusferreira91@live.com](mailto:viniciusferreira91@live.com)

### Resumo

Xerogéis de carbono (CX) são caracterizados pela alta capacidade de adsorção, o que se deve principalmente à sua estrutura de micro e mesoporos. Neste trabalho CX modificado com nitrogênio, óxido de titânio (CXMTi) foi produzido a partir da introdução de melamina e K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> como precursor. Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> foram incorporadas ao carbono para produzir um compósito com propriedades magnéticas e catalítica. Esta modificação foi feita com o objetivo de favorecer a recuperação e reutilização do catalisador. O compósito final, CXMTi-Fe e CXMTi-Fe-Si, apresentou área superficial específica da ordem de 199 e 200 m<sup>2</sup>/g. As propriedades magnéticas e óxido de titânio foram verificadas e comprovadas por difração de raios X, que indicou a presença do espinélio de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rutila e anatase para óxido de titânio. A capacidade de fotocatalítica atingiu uma degradação em três horas degradando 98% e sua reutilização foi verificada para oito ciclos.

**Palavras-chave:** Carbono xerogel; fotocatalise; óxido de titânio, magnetita.

### Resume

Carbon xerogels (CX) are characterized by their high adsorption capacity, which is mainly due to their micro and mesopore structure. In this work nitrogen modified CX, titanium oxide (CXMTi) was produced from the introduction of melamine and K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> as precursor. Nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> were incorporated into carbon to produce a composite with

magnetic and catalytic properties. This modification was made in order to favor catalyst recovery and reuse. The final composite, CXMTi-Fe and CXMTi-Fe-Si, presented a specific surface area of 199 and 200 m<sup>2</sup>/g. The magnetic properties and titanium oxide were verified and confirmed by X-ray diffraction, which indicated the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel, rutile and anatase for titanium oxide. The photocatalytic capacity reached a degradation in three hours degrading 98% and its reuse was verified for eight cycles.

**Keywords:** Carbon xerogel; photocatalysis; titanium oxide, magnetite.

### 1. Introdução

Pesquisas envolvendo a produção e caracterização de materiais de carbono nanoestruturados cresceram significativamente nos últimos anos devido ao seu grande potencial tecnológico.<sup>1,2,3</sup> A estrutura de poros ordenados (mesoporos combinados com micro / macroporos) favorece a aplicação desses materiais na produção de capacitores, catalisadores e adsorventes.<sup>4,5</sup> Entre os materiais de carbono nanoestruturados, os xerogéis de carbono (CXs) têm sido extensivamente estudados como suporte para óxido de metal para atividade fotocatalítica, dentre esses óxidos metálicos podemos destacar o nióbio e o titânio.<sup>6,7,8</sup> O uso de CXs como suporte para óxidos semicondutores na aplicação de fotocatalise está relacionado à sua alta área superficial e diversidade de estruturas porosas, que podem ser

controladas pelo método de síntese. Em termos de tratamento de efluentes, as propriedades de superfície dos CXs favorecem a adsorção do substrato e sua remoção do ambiente.

No entanto, a reutilização do fotocatalisador depende de sua recuperação. Nesse sentido, alguns estudos apontam como solução a imobilização do fotocatalisador em partículas magnéticas, o que facilitaria o processo de reciclagem. Estudos mostram que o  $\text{TiO}_2$  imobilizado na magnetita a uma perda de atividade fotocatalítica devido à heterojunção desfavorável.<sup>9</sup> A introdução de uma camada de óxido de silício entre partículas magnéticas e  $\text{TiO}_2$  minimiza a perda de atividade fotocatalítica e, portanto, sua reciclagem é facilitada.<sup>10</sup> Principais trabalhos envolvendo o compósito CX e  $\text{TiO}_2$  demonstraram seu potencial de degradação de corantes têxteis, mas não há estudos nos quais esses compósitos estejam associados a partículas magnéticas para recuperação.<sup>8,11</sup> Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo explorar essa área ainda aberta na literatura.

## 2. Materiais e métodos

### *Materiais*

Os seguintes reagentes foram utilizados na síntese dos compósitos: resorcinol (R),  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , 99%, Sigma Al-drich; formaldeído (F),  $\text{H}_2\text{CO}$ , solução aquosa a 37%, 10-15% de metanol como estabilizador, densidade 1,09 g/mL, Merck; Melamina (M)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , 99%; Hidróxido de Potássio, KOH, 85%, Vetec; Sulfato de ferro (II) heptahidratado (Fe)  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ , teor, marca; hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 27%, Synth; hexafluorotitanato de potássio (Ti),  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ , pureza 98,01 %.

### 2.2. Metodologia

#### *Síntese de nanopartículas*

A síntese das partículas de magnetita foi obtida pelo método da co-precipitação, com base no trabalho de Silva et al. (2016)<sup>12</sup>. A produção de nanocompósitos de xerogel de carbono modificado com melamina e titânio, CXMTi. A reação ocorreu pela policondensação do resorcinol (R) com formaldeído (F), melamina (M) e  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  (Ti) no refluxo. As soluções poliméricas foram preparadas com razão molar R / F fixa igual a 0,5, razão molar R / M igual a 2 e R / Ti = 1, na produção de gel envolveu a dissolução dos reagentes em água e o pH ajustado para 6 com  $\text{NH}_4\text{OH}$  [0,1 mol L<sup>-1</sup>]. A solução final contendo o gel foi deixada agitar em banho-maria por 2 dias a 80 ° C. Após o período de cura, o gel foi lavado com metanol e seco em estufa a vácuo a 100 ° C por 24 horas. Após secagem, o gel foi pirolisado a 650 ° C sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Os óxidos de ferro / óxido de ferro modificados com óxido de silício foram dispersos na superfície dos nanocompósitos de CXNTi.

#### 2.2.2 Fotocatalise

Foi utilizado um reator fotocatalítico que consiste em um béquer com agitador magnético dentro de uma caixa fechada e uma fonte de luz (lâmpada de Hg 125W,  $\lambda$  max 296 –578 nm).

Como os xerogéis de carbono são excelentes materiais para adsorção, foram mantidos os compósitos na solução e realizada uma medição a cada dez minutos por um período de 30 minutos. Após atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção, iniciou-se a degradação do fármaco, sendo realizada a medida a cada hora.

Os desempenhos fotocatalíticos dos CXs foram avaliados através da degradação de 50 mL de solução de paracetamol (25 mgL<sup>-1</sup>), utilizando 5 mg do catalisador. Em intervalos regulares de tempo de reação, tomou-se 3 mL da solução aquosa utilizando um filtro Milipore (33 mm de diâmetro), tamanho de poro de 0,22  $\mu\text{m}$  e analisou-se por espectroscopia de absorção

molecular na faixa de 300 a 190 nm (UV-Vis Cary 50- Varian).

### 3. Resultados e Discussões

#### Caracterização dos materiais

A Fig. 1 mostra padrões de DRX para nanopartículas de xerogel de carbono, antes e depois da modificação da superfície com melamina e óxido de titânio. Para amostras de CXp e CXM, verifica-se que não há pico, sendo uma característica do material amorfo, o CXMTi apresentou picos de difração em  $2\theta = 25,4^\circ, 37,8^\circ, 47,9^\circ, 54,1^\circ, 55,2^\circ, 63,9^\circ, 70,3^\circ$  e  $75,2^\circ$  atribuídos aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (220) e (215) atribuídos à fase Anatase (JCPDS No. 00-004-0551) e a presença de  $2\theta$  picos de difração =  $27,5, 37,1, 54,1, 55,2, 62,7$  e  $69,1$  atribuídos aos planos (110), (101), (210), (220), (002) e (301) atribuído à fase Rutile (JCPDS no 04-003-0648), atribui as duas fases ao óxido de titânio.

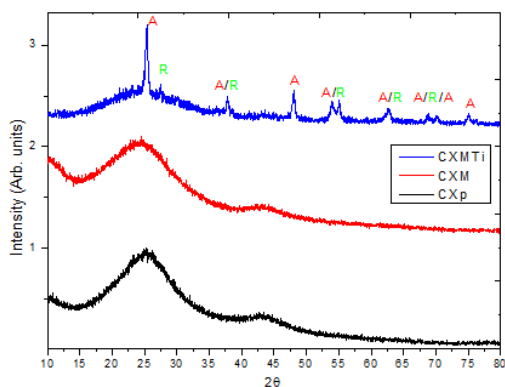


Fig. 1. Difractogramas obtidos para as amostras CXp, CXM e CXMTi, em A (Anatase) e R (Rutilla).

O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado pela equação de Scherrer, de 15,3 nm CXMTi. A Fig. 2 mostra o espectro Raman para CXp e CXMTi. Durante o processo de pirólise, a matéria orgânica é parcialmente queimada, deixando apenas ligações carbono-carbono, que podem ser simples ou duplas. Para caracterizar materiais de carbono nanoestruturados, a

espectroscopia Raman é empregada, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina e as ligações C = C. Os espectros Raman de todos os materiais carbonáceos exibem duas bandas características na região entre  $1000$  e  $1800\text{cm}^{-1}$ , as bandas chamadas bandas D são encontradas no intervalo ( $1200-1400\text{cm}^{-1}$ ) e as bandas G ( $1500-1600\text{cm}^{-1}$ ). Através da espectroscopia Raman, a presença de carbono foi confirmada para CXMTi<sup>7,14-16</sup>.

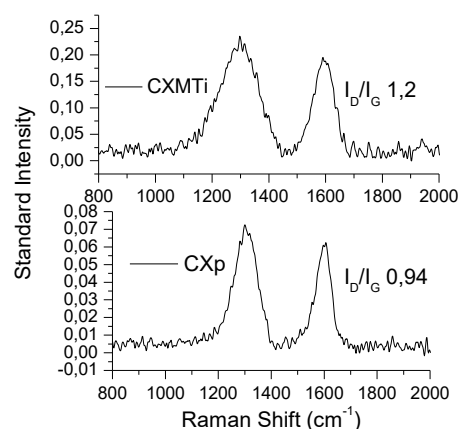


Fig. 2. Espectro Raman para CXp e CXMTi

A Fig. 3 mostra os padrões de DRX para nanopartículas de magnetita, antes e depois da modificação da superfície. Todos os materiais apresentaram picos de difração em  $2\theta = 18,4^\circ, 30,3^\circ, 35,8^\circ, 37,4^\circ, 43,5^\circ, 53,7^\circ, 57,1^\circ, 62,9^\circ, 71,20^\circ, 74,1^\circ$  e  $75,3^\circ$  atribuídos ao (011), (112), (103), (202), (004), (204), (321), (040), (-403), (305) e (242) aviãos atribuídos à fase de espinélio fcc do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( JCPDS n° 89-4319), o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 29 e 34 nm, respectivamente, para Fe e Fe-Si.

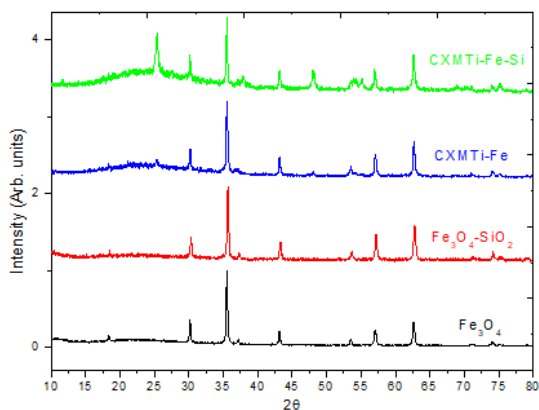


Fig. 3. Difractogramas obtidos para as amostras Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, CXMTi-Fe e CXMTi-Fe-Si.

As propriedades texturais dos materiais de Xerogéis de carbono magnético (CXMTi-Fe e CXMTi-Fe-Si) foram analisadas pela fisiorção de N<sub>2</sub> estão resumidas na Tab. 1.

Tab. 1. Propriedades texturais dos Xerogéis de carbonos magnéticos.

Catalisador	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	T <sub>p</sub> <sup>*</sup> nm	V <sub>p</sub> <sup>*</sup> cm <sup>3</sup> /g
CXMTi-Fe	122	5.6	0.34
CXMTi-Fe-Si	200	2.3	0.23

\* volume total de poros e tamanho de poros P/P<sub>0</sub> igual a 0,990.

Os valores médios de diâmetro de poros obtidos para os Xerogéis de carbono magnético (CXMTi-Fe e CXMTi-Fe-Si) classificam-no como materiais de carbono microporoso (<20Å) e mesoporoso (20 a 40Å), de acordo com a classificação IUPAC, como pode ser visto na Fig. 4, mostram os resultados obtidos com o método BJH para tamanho e volume de poros.

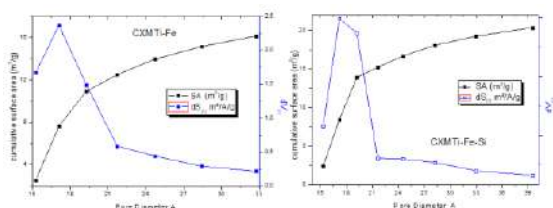


Fig. 4. Gráfico de distribuição de poros para o material CXMTi-Fe (A) e CXMTi-Fe-Si (B) pelo método BJH.

## Aplicação de fotocatalise

Em um reator fotocatalítico consistindo de um copo de agitador magnético dentro de uma caixa fechada e uma fonte de luz (lâmpada Hg 125W ( $\lambda$  máx 296-578nm), a atividade catalítica foi avaliada pela degradação de 50 mL de solução de acetaminofeno (25mg L<sup>-1</sup>) usando 5mg de Antes da irradiação, a solução foi agitada no escuro por 30 minutos em intervalos regulares de tempo de reação, 3 mL da solução aquosa foram coletados usando um filtro Milipore e analisados por espectroscopia de absorção molecular na faixa de 300 a 190 nm, para verificar o processo de adsorção e dessorção, o processo de degradação da droga começou a ser analisado nas mesmas condições do processo de adsorção. A Fig. 5 mostra a concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) em função do tempo na adsorção e fotocatalise processo, onde C é a concentração em um determinado momento e C<sub>0</sub> é a concentração inicial de acetaminofeno.

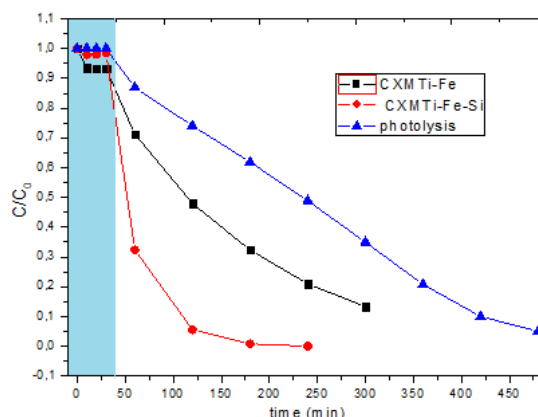


Fig. 5. Adsorção e degradação fotocatalítica para a concentração relativa de acetaminofeno ao longo do tempo sobre o escuro e a luz.

## Estudo cinético da fotodegradação

Para estudar a cinética de degradação, utilizado o modelo simplificado de Langmuir-Hinshelwood (L-H) Eq. (1).

$$\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} * t \quad (1)$$

Com a cinética da reação, é possível verificar o tempo de meia-vida, ou seja, o

tempo para uma concentração decair para metade da estadia inicial, a Tab. 2 mostra os resultados para  $k$  e tempo de meia-vida. Este modelo é definido pela Eq. (2)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{K} \quad (2)$$

Tab. 2. Dados sobre cinética da reação de decomposição de drogas.

Catalisador	$K_{app} * 10^{-3}$ (min)	Tempo de meia vida (min <sup>-1</sup> )
Photolysis	5.98	115.91
CXMTi-Fe	6.73	113.63
CXMTi-Fe-Si	26.83	25.83

Os dados na Tab. 2 mostra os resultados da cinética da reação, observando-se que, para o melhor catalisador (CXMTi-Fe-Si), um aumento de 4,5 para a constante de velocidade,  $K_{app}$ , e para o tempo de meia-vida em comparação com o processo de fotólise.

#### Reutilização do Catalisador

A reutilização de fotocatalisadores (CXMTi-Fe-Si) foi avaliada em ciclos de degradação usando as mesmas condições que a primeira. Um fator importante é a reutilização do catalisador e, para isso, é importante entender como a superfície do material é afetada no processo. O processo de recuperação do compósito magnético CXMTi-Fe-Si depende da eliminação do acetaminofeno adsorvido, que é dificultado pela estrutura porosa do CX. A estratégia utilizada envolveu a degradação de resíduos de paracetamol e intermediários adsorvidos na superfície. Através da exposição a uma lâmpada UV, o fotocatalisador foi exposto à radiação por um período de cinco horas. A reutilização do catalisador nos oito ciclos é mostrada na Fig. 6. Os resultados mostram que o CXMTi-Fe-Si mantém uma atividade catalítica, com um aumento nos ciclos de reutilização observando uma diminuição na eficiência catalítica.

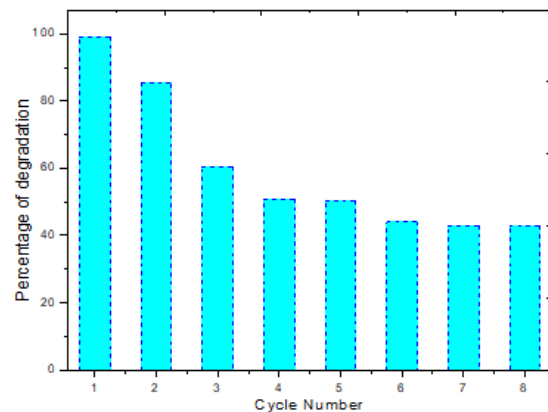


Fig. 6. Testes de reciclagem para o CXMTi-Fe-Si.

Essa perda da atividade catalítica é atribuída à perda do catalisador ativado (óxido de titânio) na superfície dos xerogéis de carbono. Embora seja observada uma diminuição na atividade catalítica, após cinco reutilizações, a eficiência permanece. Demonstrando uma alta capacidade de reciclagem, ideal para aplicações industriais.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, compósitos CXs / TiO<sub>2</sub> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram produzidos com propriedades fotocatalíticas e magnéticas. Através das caracterizações, verificou-se a presença de magnetita e a fase anatase e rutilica do TiO<sub>2</sub>. O compósito CXMTi-Fe-Si promoveu a fotodegradação do paracetamol em 3 horas, enquanto a fotólise foi obtida por um período de 8 horas. A recuperação e reutilização do compósito CXMTi-Fe-Si provaram ser eficazes tanto na recuperação quanto na reutilização.

#### Agradecimentos

Universidade Federal de Juiz de Fora, Universidade Federal de São João Del Rei, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais.

#### Referências

- [1] ORDENA-MARTINEZ, A. S.; RINCON, M. E. Composite MWCNT/carbon xerogel-nafion electrode for energy storage. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(5), 1391-1396, 2016.
- [2] Enterría, M. et al. Effect of nanostructure on the supercapacitor performance of activated carbon xerogels obtained from hydrothermally carbonized glucose-graphene oxide hybrids. *Carbon*, v. 105, p. 474-483, 2016.
- [3] Li, D., et al. Sol-Gel Synthesis of Carbon Xerogel-ZnO Composite for Detection of Catechol. *MATERIALS*, 9(4), 1-11, 2016.
- [4] Lin, C.; Ritter, J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon*, 35(9), 1271-1278, 1997.
- [5] Job, N.; They, A. *CARBON* 43 (2005), pág. 2481–2494.
- [6] Moraes, N. P., et al. Novel synthetic route for low-cost carbon-modified TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity: carbon content and calcination effects, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87(2), 380–390, 2018.
- [7] Mesquita, A. R., et al. Carbon xerogel/TiO<sub>2</sub> composites. *Revista Matéria*, 23(4), 2018.
- [8] Bailón-García, E., et al. New carbon xerogel-TiO<sub>2</sub> composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 29-40, 2017.
- [9] Banerjee, S., et al. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(15), 2543–2554, 2014.
- [10] Jurek, A. Z., et al. Magnetic semiconductor photocatalysts for the degradation of recalcitrant chemicals from flow back water. *Journal of Environmental Management*, 195(part 2), 157-165, 2017.
- [11] Farag, H. K. et al, *ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING* 12:1 (2017), pág. 4-12.
- [12] Silva, M. C., et al. Immobilization of soybean peroxidase on sílica-coated magnetic particles: a magnetically recoverable biocatalyst for pollutant removal. *RSC Advances*, 6(87), 83856-83863, 2016.
- [13] Yang, P., et al. Synthesis of Monodisperse Noble Metal @ Resorcinol- Formaldehyde (M@RF) and M@Carbon Core-Shell Nanostructure and Their Catalytic Applications. *Langmuir*, 31(42), 11701-11708, 2015.
- [14] Lobo, A. O., et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24(2), 98-103, 2005.
- [15] Milenov, T. Avramova, I. Deposition of graphene by sublimation of pyrolytic carbon. *Opt Quant Electron*, 47(4)851–863, 2015.
- [16] Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107, 2000.
- [17] Khan, M., et al. Pulicaria glutinosa plant extract: a green and eco-friendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. *RSC Advances* 4(46), 24119-24125, 2014.

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOCONES DE NITRETO DE CARBONO

Gabrielle de O. Almeida e Ana Claudia M. Carvalho  
*Departamento de Ciências Naturais, Universidade  
Federal de São João Del-Rei,  
Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36301-160,  
São João Del-Rei, MG, Brasil.  
gabrielle.almeida55@gmail.com  
anaclaudia@ufsj.edu.br*

### Resumo

Nanocones de carbono são folhas de grafeno com defeitos topológicos (anéis pentagonais, por exemplo), que possibilitam a formação de cones com diferentes ângulos (definidos de acordo com o número de defeitos presente nas estruturas). Neste trabalho, estudamos as características estruturais e eletrônicas de nanocones de nitreto de carbono, em que átomos de carbono foram aleatoriamente substituídos por átomos de nitrogênio, obtendo, ao final do processo, as concentrações de 5%, 10%, 12%, 15% e 20% de nitrogênio em cada nanocone. As geometrias foram otimizadas através de técnicas baseadas na teoria Hartree-Fock e as propriedades eletrônicas foram obtidas através de técnicas baseadas na Teoria do Funcional de Densidade. Verificou-se que a energia associada à incorporação de nitrogênio depende da distribuição de anéis pentagonais na estrutura do nanocone, mas não da quantidade de anéis. Por sua vez, a energia total é influenciada diretamente pelo número de pentágonos das estruturas. Não foi verificada uma relação entre a quantidade de anéis pentagonais e o valor do gap eletrônico, nem uma relação de proporcionalidade entre a concentração de nitrogênio e o valor do gap eletrônico.

**Palavras-chave:** Nanocones, Carbono, Nitrogênio.

### 1. Introdução

Os nanocones de carbono foram sintetizados pela primeira vez no ano de

1999 por Ijima e colaboradores<sup>[1]</sup>. Essas estruturas são consideradas como sendo folhas de grafeno onde são introduzidos defeitos topológicos (anéis pentagonais, por exemplo), que possibilitam a formação de cones com ângulos de abertura maiores ou menores, que são definidos pelo número de defeitos topológicos na ponta dos cones.

Os nanocones de carbono podem ser usados em armazenadores de gás<sup>[2]</sup>, sensores<sup>[3]</sup>, células solares<sup>[4]</sup>, biosensores<sup>[5]</sup> e como carreadores de fármacos. Essa última aplicação se revela como sendo a mais promissora<sup>[6-9]</sup>.

Neste trabalho, buscamos calcular a geometria de menor energia de nanocones constituídos por átomos de carbono e nitrogênio, analisar, através de métodos da física e química computacional, a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas apresentadas por nanocones de carbono dopados com átomos de nitrogênio, e avaliar o papel desempenhado pelos átomos de nitrogênio na estabilização estrutural, além da modificação das propriedades eletrônicas dos nanocones de carbono pela substituição parcial dos átomos de carbono por átomos de nitrogênio nas estruturas.

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Materiais

Foram utilizados cinco computadores tipo Desktop, onde encontram-se



instalados os programas Gaussian09, Gabedit 2.4.8 e MOPAC.

## 2.2. Metodologia

Os nanocones de nitreto de carbono foram formados através da substituição aleatória de átomos de carbono por átomos de nitrogênio. Ao final do processo, as moléculas possuíam uma concentração de 5%, 10%, 12%, 15% ou 20% de nitrogênio. Esse processo foi realizado com o auxílio do software Gabedit 2.4.8<sup>[10]</sup>.

Para otimizar a geometria dos nanocones de nitreto de carbono, utilizou-se o método semi-empírico PM6<sup>[11]</sup> com o programa MOPAC<sup>[12]</sup>. Sendo essas estruturas complexas e com estresse estrutural acentuado, principalmente na região das pontas, para a otimização de geometria utilizou-se inicialmente um critério de convergência de  $10^{-3}$  Hartrees refinando o mesmo à medida que as geometrias eram otimizadas, até  $10^{-6}$  Hartrees. Após a obtenção das geometrias de equilíbrio analisou-se a estabilidade energética das moléculas através do valor do calor de formação.

Em seguida, para o cálculo e estudo das propriedades eletrônicas, utilizou-se um método baseado na Teoria do Funcional de Densidade (do inglês Density Functional Theory - DFT) com o programa Gaussian09<sup>[13]</sup>. O funcional escolhido para esse trabalho é o B3LYP<sup>[14-17]</sup> na base 6-31G<sup>[18]</sup>. Comparou-se a modificação das propriedades eletrônicas dos nanocones de nitreto de carbono com os nanocones de carbono puros.

## 3. Resultados e Discussões

As estruturas de carbono puro neste trabalho correspondem a 11 nanocones. Estruturalmente, a diferença entre eles refere-se ao número de pentágonos na região da ponta e da posição relativa entre esses pentágonos. Na figura 1, apresentamos a geometria de cada uma das moléculas-modelo e, na figura 2,

mostramos os posicionamentos diferentes dos pentágonos em cada estrutura estudada.

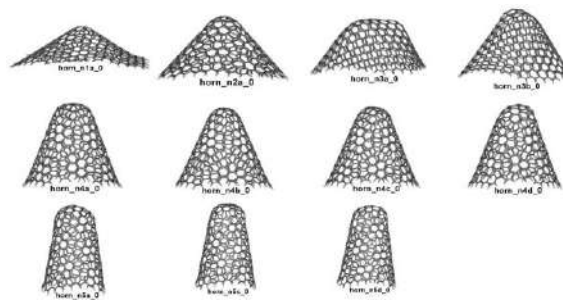


Fig. 1. Nanocones estudados. Na nomenclatura utilizada, n1, n2, n3, n4 e n5 representa o número de pentágonos de cada estrutura, sendo n1 a estrutura com 1 pentágono e assim por diante; as letras a, b, c e d foram utilizadas para diferenciar a disposição dos pentágonos e o índice “\_0” representa a concentração de nitrogênio na estrutura.

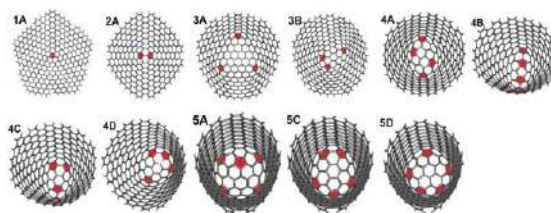


Fig. 2. Posicionamentos diferentes dos pentágonos (destacados em vermelho) para as estruturas estudadas.

A energia associada à incorporação de nitrogênio ( $E_I$ ) foi calculada como sendo a diferença entre a entalpia de formação entre os sistemas dopados com N ( $HF_{CN}$ ) e os sistemas de carbono puro ( $HF_C$ ), divididos pelo número de nitrogênios ( $n_N$ ).

$$E_I = \frac{HF_{CN} - HF_C}{n_N} \quad (1)$$

A energia total ( $E_T$ ) por átomo foi calculada como sendo o quociente entre a entalpia total de formação ( $HF_{total}$ ) e o número total de átomos da molécula ( $n_{total}$ ):

$$E_T = \frac{HF_{total}}{n_{total}} \quad (2)$$

Os resultados obtidos encontram-se nos gráficos a seguir.

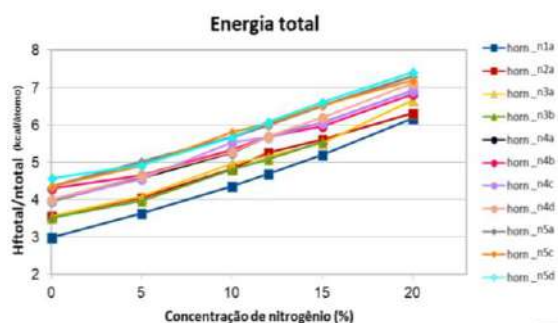


Fig. 3. Energia total para cada nanocone estudado, considerando-se as diferentes concentrações de nitrogênio.

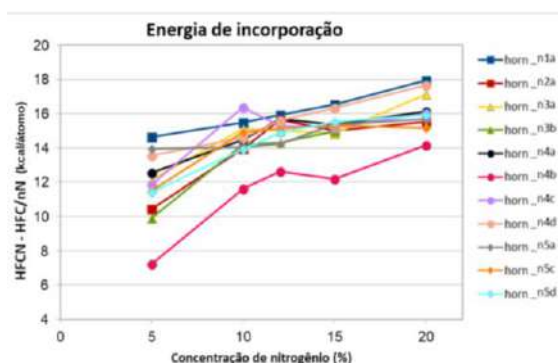


Fig. 4. Energia de incorporação para cada nanocone estudado, considerando-se as diferentes concentrações de nitrogênio.

Os dados da energia total mostram que a mesma aumenta com o número de pentágonos. Esse resultado pode ser facilmente compreendido, já que, com o aumento do número de pentágonos, temos uma diminuição do ângulo do vértice, aumentando o estresse estrutural.

Pelos resultados da energia de incorporação, percebe-se que a molécula horn\_n4b possui uma melhor “aceitação” na incorporação dos átomos de nitrogênio. Isso se deve, provavelmente, à disposição dos pentágonos nessa molécula, que estão “alinhados”, favorecendo de alguma forma a incorporação do nitrogênio. Além disso, pode-se afirmar, pelos resultados, que o número de pentágonos não tem relação direta com a resistência ou não resistência à incorporação de nitrogênio nos nanocones.

Com o programa Gaussian09, foram obtidos dados sobre as energias dos orbitais

HOMO e LUMO. A diferença entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO fornece o gap de energia, que está relacionado com as propriedades eletrônicas dos materiais. A tabela 1 mostra os valores de gap obtidos para alguns dos nanocones estudados. Alguns nanocones apresentaram problemas de convergência no cálculo das propriedades eletrônicas. Devido a isso, não temos seus dados na Tabela 1.

Tab. 1. Resultados dos gaps de energia (em eV) para os nanocones estudados.

Nanocone	Gap	Nanocone	Gap
horn_n1a_0	0,824	horn_n4a_10	0,060
horn_n1a_10	0,038	horn_n4a_12	0,001
horn_n1a_15	0,019	horn_n4a_15	0,039
horn_n2a_0	0,383	horn_n4a_20	0,028
horn_n2a_5	0,016	horn_n4b_0	0,092
horn_n2a_20	0,004	horn_n4b_5	0,051
horn_n3a_0	0,063	horn_n4b_10	0,077
horn_n3a_5	0,034	horn_n4b_15	0,015
horn_n3a_15	0,011	horn_n4c_0	0,260
horn_n3a_20	0,028	horn_n4c_10	0,020
horn_n3b_0	0,081	horn_n4c_15	0,026
horn_n3b_5	0,032	horn_n4d_0	0,284
horn_n3b_10	0,019	horn_n4d_10	0,022
horn_n3b_15	0,080	horn_n4d_15	0,027
horn_n4a_0	0,162	horn_n5a_0	0,076
horn_n4a_5	0,052	horn_n5a_10	0,019

Pelos resultados, não ficou evidente a relação entre a quantidade de anéis pentagonais e o valor do gap eletrônico. Além disso, os resultados não indicaram uma relação de proporcionalidade entre a concentração de nitrogênio e o valor do gap eletrônico.

#### 4. Conclusões

Por meio dos estudos realizados, obtivemos que a energia total das estruturas estudadas é diretamente influenciada pelo número de pentágonos nas estruturas, enquanto a energia de incorporação depende da distribuição dos anéis pentagonais, mas não da quantidade de anéis pentagonais.

Os átomos de nitrogênio localizados nos pentágonos diminuem os valores de

calor de formação e, dentre os nanocones estudados, o nanocone horn\_n4b é o que apresentou os menores valores quanto à energia de incorporação de nitrogênio para todas as concentrações estudadas, sendo uma boa opção para a inclusão de heteroátomos, como o nitrogênio. Esse resultado se deve, provavelmente, à disposição dos pentágonos nessa molécula, que estão “alinhados”, favorecendo de alguma forma a incorporação do nitrogênio.

Além disso, não foi verificada uma relação entre a quantidade de anéis pentagonais e o valor do gap eletrônico, e os resultados não indicaram uma relação de proporcionalidade entre a concentração de nitrogênio e o valor do gap eletrônico.

### Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer à UFSJ pela possibilidade de desenvolvimento de projeto de iniciação científica.

### Referências

- [1] D. Golberg et al. Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes:  $CN_x$  vs.  $BNC_x$  ( $x < 0.1$ ). **Applied Physics A**, v.76, p.499-507, 2003.
- [2] D.B. Geohegan, et al. **DOE Hydrogen Program Annual Merit Review**, Oak Ridge, EUA (2009)
- [3] N. Sano et al. Gas sensor using single-wall carbon nanohorns. **Advanced Powder Technology**, v.18, p.455-466, 2007.
- [4] D. Iglesias, et al. Carbon Nanohorns Modified with Conjugated Terthienyl/Terthiophene Structures: Additives to Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. **Nanomaterials**, v.7, p.294-305, 2017.
- [5] X. Liu, et al. Functionalized single-walled carbon nanohorns for electrochemical biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, p. 2194-2199, 2010.
- [6] B. Russell et al. Ethane adsorption on aggregates of dahlia-like nanohorns: experiments and computer simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.18, p.15436-15446, 2016.
- [7] E. Sani et al. Potential of carbon nanohorn-based suspensions for solar thermal collectors.

**Solar Energy Materials. & Solar Cells**, v.95, p.2994-3000, 2011.

- [8] Z. Zhang et al. Single-Walled Carbon Nanohorns for Energy Applications. **Nanomaterials**, v.5, n.4, p.1732-1755, 2015.
- [9] C. Zhao et al. Multiplexed electrochemical immunoassay using streptavidin/nanogold/carbon nanohorn as a signal tag to induce silver deposition. **Analytica Chimica Acta**, v.847, p.37-43, 2014.
- [10] A.R. Allouche. Gabedit - a graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v.32, p.174-182, 2011.
- [11] J.J.P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v.19, p.1-32, 2013.
- [12] MOPAC2016, Version: 16.230L, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, web: <http://OpenMOPAC.net>.
- [13] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, et. al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [14] A.D. Becke. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v.98, p.5648-5652, 1993.
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n.2, p.785-789, 1988.
- [16] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v.58, p.1200-1211, 1980.
- [17] P.J. Stephens et. al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p.11623-11627, 1994.
- [18] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 54, p.724-728, 1971.



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE CARBONOS  
NANOESTRUTURADOS OBTIDOS  
A PARTIR DE TANINO DE  
FOLHAS DE GOIABEIRA  
(PSIDIUM GUAJAVA)

I. A. CARVAHO<sup>1\*</sup>, H.F. GORGULHO<sup>1</sup>,  
L.G.L. GUIMARÃES<sup>1</sup>, K.G. TORRES<sup>1</sup>, R. da  
CUNHA<sup>1</sup>, W.V.F.C. BATISTA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São João Del Rei  
\*iaraamorimc@yahoo.com.br

### Resumo

Carbon xerogels (CXs) are nanostructured materials, where carbon nanospheres are arranged in micro-mesoporous structures. They are obtained from the polycondensation of aromatic substances, and resorcinol is the main raw material used. Studies with cheaper and environmentally friendly precursors have been conducted in recent decades, as promising material has tannins. In this work the use of tannin extract (ET) from guava (*Psidium guajava*) leaves for the production of nanostructured carbons was studied. The process involved extraction in different ethanol / water ratios and subsequent condensation with aqueous formaldehyde solution. At pH = 3. The organic gel was obtained after 7 days in a water bath at 80 °C. After drying the gel was pyrolyzed at 800 ° C in a tubular oven under N<sub>2</sub> atmosphere. The characteristics of tannin xerogel carbons (CXTs) were found to be dependent on the alcohol content of the extract.

**Palavras-chave:** goiabeira, géis de carbono, taninos, folhas

### Resumo

O surgimento dos nanotubos de carbonitreto de boro ( $\text{NTB}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ) ocorreu poucos anos após a descoberta dos nanotubos de carbono, devido à simplicidade de seu processo de síntese e peculiaridade de algumas propriedades eletrônicas e mecânicas. Pelo fato de alguns nanotubos de carbono apresentarem propriedade condutoras e os de nitreto de boro serem isolantes, hipotetizou-se que a mescla dessas duas estruturas apresentasse propriedades condutoras intermediárias. Neste trabalho teórico estudamos nanotubos com estequiometria  $\text{BC}_2\text{N}$  e  $\text{BC}_4\text{N}$  e quiralidades (9,9), (10,7) e (15,0). Realizamos otimizações de geometria através do método semi-empírico PM6 utilizando o software MOPAC2016, para verificar o efeito da formação de domínios de carbono e de nitreto de boro na estabilidade estrutural. Avaliamos as propriedades eletrônicas através de cálculos DFT utilizando o software Gaussian09. Os resultados mostraram que as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos, dependem da forma como os átomos de boro, carbono e nitrogênio estão arrançados na estrutura tubular.

**Palavras-chave:**  $\text{NTBC}_2\text{N}$ ,  $\text{NTBC}_4\text{N}$ , Propriedades eletrônicas, Método semi-empírico.

## 1. Introdução

Os Nanotubos de Carbono (NTC) podem ser classificadas quanto à sua quiralidade, um conjunto de dois índices (n,m) que remetem ao seu diâmetro e à forma como os hexágonos carbônicos estão arrançados ao

## Estudo das propriedades eletrônicas de nanotubos $\text{BC}_2\text{N}$ e $\text{BC}_4\text{N}$

W.P.O. Samuel<sup>1\*</sup>; M.C. Ana Claudia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del-Rei, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36301-160, São João Del-Rei, MG, Brasil.  
\*sw.oliveira55@gmail.com

longo do tubo, e podem apresentar propriedades metálicas, quando a subtração entre os índices resultar em zero ou em um número múltiplo de três, ou de semicondutores, nos demais casos<sup>[1-3]</sup>.

O fato dos nanotubos de nitreto de boro (NTBN) aceitarem formato tubular tanto quanto os de carbono, possibilitou a combinação dessas duas estruturas e a criação de nanotubos de carbonitreto de boro ( $\text{NTB}_x\text{C}_y\text{N}_z$ )<sup>[1-3]</sup>. A combinação de NTC metálicos com os NTBN isolantes possibilitou que os  $\text{NTB}_x\text{C}_y\text{N}_z$  pudessem possuir características condutoras intermediárias, fato esse que os tornou uma boa alternativa para o uso em dispositivos eletrônicos, como os sensores de gás<sup>[1-3]</sup>.

Estudos tem indicado que a estabilidade e as propriedades condutoras das estruturas dependem da forma como os átomos de Boro (B), Carbono (C) e Nitrogênio (N) estão arrançados ao logo do tubo, bem como uma maior estabilidade em estruturas com estequiometrias  $\text{BC}_2\text{N}$  e  $\text{BC}_4\text{N}$ <sup>[4]</sup>.

Sendo assim, nesse trabalho realizamos um estudo teórico, utilizando métodos semi-empíricos, onde analisamos a estabilidade estrutural de nanotubos  $\text{BC}_2\text{N}$  e  $\text{BC}_4\text{N}$  mediante a proposição de diferentes distribuições dos átomos de B, C e N ao longo do tubo. Também foi analisada a forma como esses arranjos podem influenciar nas propriedades condutoras das estruturas.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Para análise da estabilidade das estruturas foi utilizado cálculos PM6

através do software MOPAC2016. Para análise das propriedades eletrônicas foram utilizados cálculos DFT através do software Gaussian09.

## 2.2. Metodologia

Foram escolhidas três quiralidades de forma que as estruturas compostas apenas por carbonos possuíssem propriedades metálicas: (9,9), (15,0) e (10,7). Foram tomadas estruturas iniciais de nitretos de boro, e substituídos átomos de B e N por átomos de C, de forma ordenada e aleatória, respeitando as estequiometrias BC<sub>2</sub>N e BC<sub>4</sub>N. Para cada quiralidade de cada estequiometria foram realizadas 7 distribuições ordenadas como combinações de faixas em diversas direções e 1 distribuição aleatória, totalizando 48 estruturas. Foram realizados cálculos moleculares (estruturas finitas com hidrogênio inseridos nas extremidades) e periódicos (estruturas infinitas com a presença de um vetor indicando o sentido de crescimento do tubo).

## 3. Resultados e Discussões

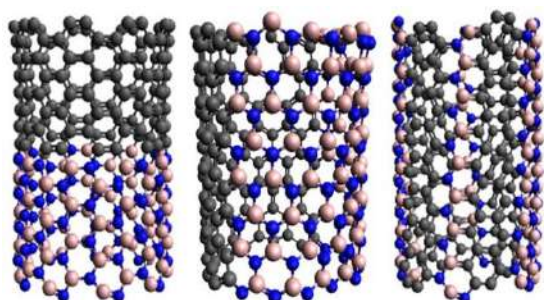


Figura 1: Exemplos de nanotubos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. Da esquerda pra direita, (9,9), (15,0), (10,7).

### 3.1. Nanotubos (9,9)

Os cálculos PM6 nos retornaram dados de energia total para formação das estruturas. Esses dados foram utilizados para o cálculo da energia de coesão, conforme a Eq. (1):

$$E_{coh} = -\frac{[E_{tot} - \sum N_i E_i]}{N} \quad (1)$$

Os resultados estão apresentados no gráfico (1) a seguir:

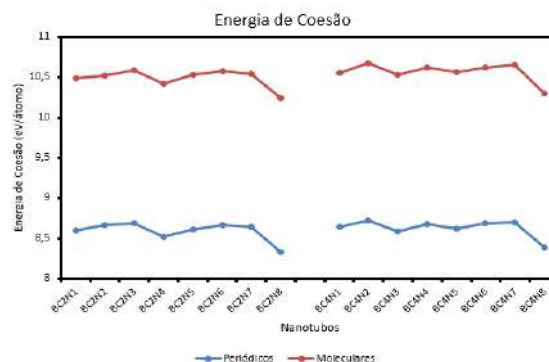


Gráfico 1: Energia de coesão para os nanotubos (9,9). Em vermelho os cálculos moleculares e em azul os cálculos periódicos.

Os nanotubos que apresentaram menor energia de coesão possuem distribuições aleatórias, e distribuições que aumentava o número de ligações ruins, C-N e C-N, (wrong bonds). Os que possuem maior energia de coesão são os que possuem grandes domínios de Carbono, caracterizado pela grande quantidade de ligações boas C-C e B-N (true bonds), como faixas largas ou grandes ilhas distribuídas ao longo do tubo<sup>[4]</sup>.

Os valores de GAP estão apresentados no gráfico (2):

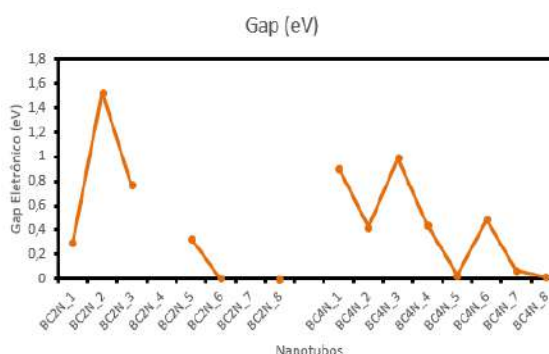


Gráfico 2: Gap dos nanotubos (9,9).

Os valores ausentes se referem a cálculos que não conseguimos alcançar a convergência. Podemos ver uma boa

variação nos Gaps eletrônicos das estruturas. Os maiores valores são originados por faixas de carbono mais finas e na direção radial tubo. As faixas mais grossas e na direção axial, bem como as distribuições aleatórias, foram as distribuições que apresentaram menor Gap de energia.

### Nanotubo (15,0)

As energias de coesão para essas estruturas estão presentes no gráfico (3):

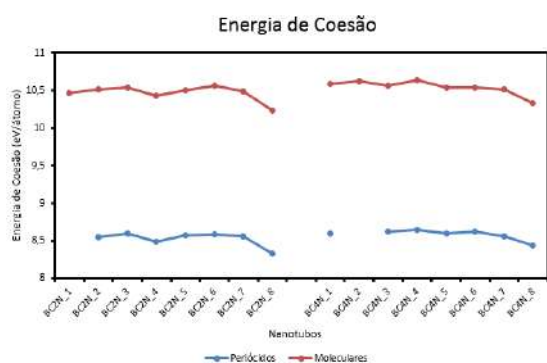


Gráfico 3: Energia de coesão para os nanotubos (15,0).

Notamos os mesmos comportamentos dos nanotubos (9,9), onde os menores valores são decorrentes de distribuições aleatórias, devido a maior formação de ligações ruins, e os maiores valores devido à maior formação de domínios de ligações boas.

Quanto ao Gap eletrônico, os resultados obtidos estão apresentados no gráfico (4):

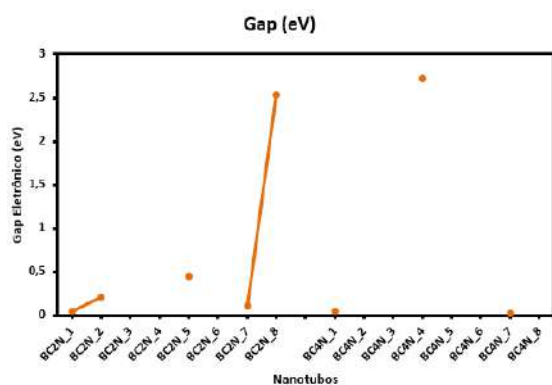


Gráfico 4: Gap nanotubos (15,0).

Notamos o baixo valor de Gap eletrônico para distribuição aleatória, e para faixas mais grossas na direção axial. Faixas mais finas na direção axial, e faixas na direção radial, bem como mistura dessas faixas, apresentaram gaps maiores. Aqui também vale notar que grandes domínios de carbono também produziram certa redução do Gap, fato que não ocorreu com os nanotubos (9,9). Isso ocorreu devido a forma como as ilhas se distribuam ao longo da estrutura, estando bem espalhadas.

### Nanotubo (10,7)

A energia de coesão, está presente no gráfico (5) a seguir:

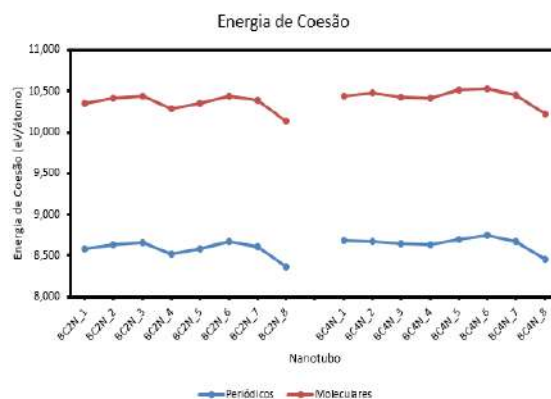


Gráfico 5: Energia de coesão para os nanotubos (10,7).

Novamente notamos menor energia de coesão para distribuições aleatórias, e para menor formação de domínios de ligações boas. Fato que também ocorreu com as outras quiralidades analisadas.

Quanto ao Gap, seus valores obtidos estão apresentados no gráfico (6):

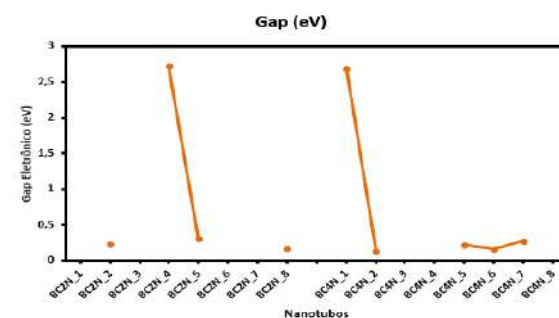


Gráfico 6: Gap para nanotubos (10,7).

Dentre os maiores valores de Gap eletrônico, nesse caso, encontramos uma distribuição aleatória, fato que não ocorreu para as quiralidades anteriores. Notamos também que faixas construídas ao longo da hélice natural do tubo (direção do vetor quiral), apresentaram Gaps menores quando mais espessas, e elevados valores de Gap, quando mais finas, fato que também se repetiu em relação às faixas na direção axial do tubo. Tal diferença em relação às quiralidades anteriores deve-se à mudança na direção de enrolamento do tubo, fato que se mostrou de grande influência para as propriedades eletrônicas do nanotubo.

#### 4. Conclusões

Todas as estruturas analisadas apresentaram maior estabilidade para formações de maiores domínios de ligações boas (C-C e B-N). Já as propriedades eletrônicas variaram conforme a quiralidade, mas não foi notada diferença significativa em relação à estequiometria. No entanto todas as distribuições apresentaram características que variaram de metálicas a semicondutores. Assim, concluímos que a forma como os átomos de B, C e N, estão arrançados na estrutura, pode mudar o comportamento eletrônico da estrutura. Tal fator pode influenciar muito a criação de dispositivos eletrônicos, uma vez que se pode ter nanotubos semicondutores com Gaps maiores ou menores, ou até mesmo metálicos, com o uso da mesma matéria prima, apenas rearranjando a posição dos átomos.

#### Agradecimentos

Agradecemos a UFSJ pela possibilidade de realização do projeto, a FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio à pesquisa, e ao grupo de pesquisa LMM (Laboratório de Modelagem Molecular) da UFSJ pelo apoio e auxílio ao longo da pesquisa.

#### Referências

- [1] AUGUSTO, T.S.; Análise Conformacional e Propriedades Eletrônicas de Nanoestruturas  $B_xC_yN_z$ . 111f. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, 2012;
- [2] AUGUSTO, T.S.; Modificação nas Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos  $B_xC_yN_z$  através da Dopagem com Átomos de Carbono: Proposta do Uso como Sensor de HF. 163f. Tese Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, 2017.
- [3] GONÇALVES, Receba Dourado. Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanotubos e Nanofitas  $B_xC_yN_z$ : Um estudo por Primeiros Princípios. Tese Doutorado, 105f, Universidade Federal do Pará UFPB, 2013.
- [4] CARVALHO, A.C.M.; LAWLOR, J.A.; FERREIRA, M.S.; BEZERRA, C.G. Density of states of helically symmetric boron carbon nitride nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 015303-015308, 2014;
- [5] AZEVEDO, S.; PAIVA, R. DE. Structural stability and electronic properties of carbono-boron nitride compounds. *EPL (Europhysics Letters)*, v.75, 2006;
- [7] MACHADO, M.; KAR, T.; PIQUINI, P. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of  $BC_2N$  nanotubes. *Nanotechnology*, v. 22, p. 205706 – 205714, 2011.
- [9] BHATTACHARYA, S.; MAJUMDER, C.; DAS, G. P. Hydrogen Storage in Ti-Decorated  $BC_4N$  Nanotube *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 112, p. 17487 – 17491, 2008.
- [10] AZEVEDO, S.; PAIVA, R. DE. Structural stability and electronic properties of carbono-boron nitride compounds. *EPL (Europhysics Letters)*, v.75, 2006;





## ESTUDO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS NO CORANULENO DOPADO

K. T. O. Silva<sup>1\*</sup>; V. A. F. Torres<sup>1</sup>; A. C. M.  
Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Naturais, UFSJ

\*kty34@live.com

### Resumo

O óxido de grafeno é uma folha de grafeno onde encontram-se grupos funcionais em sua estrutura, os quais modificam suas propriedades estruturais e eletrônicas. Este nanomaterial pode ser utilizado em dispositivos eletrônicos como: sensores, células solares, células fotovoltaicas, dentre muitos outros. Neste trabalho, estudamos como a dopagem substitucional de átomos de nitrogênio na molécula de coranuleno oxidada pode provocar mudanças nas suas características estruturais e eletrônicas. As geometrias foram calculadas através de técnicas baseadas na teoria Hartree-Fock (método semi-empírico PM6) e as propriedades eletrônicas foram obtidas através de técnicas baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (funcional B3LYP na base 6-31G).

**Palavras-chave:** nanoestruturas de óxido de grafeno, análise conformacional, estrutura eletrônica, Hartree-Fock e DFT.

### Agradecimentos

A.C.M. Carvalho agradece pelo apoio financeiro da FAPEMIG (CEX - APQ-01406-12), CNPq e CAPES. K. T. O. Silva agradece ao apoio financeiro da PROAE/UFSJ.



PROCESSING OF MULTIWALLED  
CARBON NANOTUBE  
BUCKYPAPERS AND ITS  
APPLICATION TO PEI/CARBON  
FIBER COMPOSITES

J.P.S. Pires<sup>1\*</sup>; L.F.P. Santos<sup>2</sup>, B. Ribeiro<sup>3</sup>,  
E.C. Botelho<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Technological Institute of Aeronautics (ITA);*

<sup>2</sup> *Universidade Estadual Paulista (UNESP);*

<sup>3</sup> *Federal University of São Paulo (UNIFESP),*

*\*joapaulasantospires@gmail.com*

### Abstract

Buckypapers (BP) are porous and thin sheets composed of entangled carbon nanotubes cohesively bounded by van der Waals interactions. Already applied to field emission devices, capacitors, sensors and multifunctional materials, Buckypapers appear as a material of interest to developing multifunctional composites for aeronautical and aerospace applications. In this work, BP films were processed by vacuum filtration of an aqueous suspension of multi-walled carbon nanotubes. Buckypapers were applied as nano reinforcements to polyetherimide (PEI)/carbon fiber composites, which were processed using hot compression molding. The quality of processed materials and the interfaces fiber/BP and matrix/BP were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and ultrasound. The results demonstrated a good adhesion between the matrix and the reinforcement, as well as an appropriate homogeneity of the material. This study provided information about the strong tendency of CNT solid precipitation, which was assigned to their low solubility in common solvents such as water.

**Keywords:** Carbon nanotubes, Buckypapers, multifunctional composites.



## RADIORESISTÊNCIA DE COMPÓSITOS DE PVDF/ÓXIDOS METÁLICOS REFORÇADOS COM MWCNT

E.L.M. Pereira<sup>1</sup>, A.S.M. Batista<sup>1,2\*</sup>, F.A.S. Ribeiro<sup>3</sup>,  
A.P.Santos<sup>3</sup>, A.H. Oliveira<sup>1</sup>, L.O. Faria<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Nuclear, UFMG;

<sup>2</sup> Departamento de Anatomia e Imagem, UFMG,

<sup>3</sup> Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

\*adriananuclear@yahoo.com.br

### Resumo

Foram preparados compósitos de PVDF/MWCNT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com objetivo de investigar a influência dos MWCNT na conformação das cadeias poliméricas e na sua radioresistência. Amostra de PVDF puro e PVDF/MWCNT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram expostas a 500 kGy utilizando uma fonte de cobalto 60, no Laboratório de Irradiação Gama (LIG), do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Análises de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) demonstraram que o compósito apresentou melhor resistência ao processo de irradiação. A DSC mostrou uma menor variação nos valores do calor latente de fusão da amostra PVDF/MWCNT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando irradiada com 500 kGy, em relação com amostra de PVDF pura, associada ao ordenamento cristalino. As imagens de MEV mostraram a formação de esferulitas maiores na amostra de PVDF/MWCNT- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As análises de FTIR evidenciaram insaturações nas cadeias poliméricas, subseqüentes ao processo de cisão.

**Palavras-chave:** PVDF, PVDF/MWCNT- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compósitos poliméricos, radioresistência, irradiação gama.



EXPANSÃO DAS CAMADAS  
GRAFÊNICAS DA GRAFITE POR  
ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA  
VISANDO APLICAÇÃO COMO  
ELETRODOS EM  
SUPERCAPACITORES

B.S.Pinheiro<sup>1\*</sup>; J.T.Matsushima<sup>2</sup>; M.R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

<sup>2</sup>Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos -

Prof. Jessen Vidal - FATEC

\*barbara.pinheiro@inpe.br

## Abstract

Graphite is known as an excellent current collector and, therefore, commonly applied as electrode material. Due to its structure formed by graphene sheets has increased the interest by surface exfoliation methods for increasing the electroactive area by expanding these layers. Based on this interest, this work aims to study the morphological and structural variation of graphite plates (PG), using the anodic electrochemical exfoliation method to apply as a current collector presenting higher electroactive surface area. As exfoliated graphite plates (PGE) were analyzed by SEM-FEG and Raman and X- Ray Diffraction Spectroscopy. The electrodes were submitted to electrochemical tests for characterization of the electrode/electrolyte interface s. The results pointed to the formation of graphite nanotubes, besides increase the material disorder without significant crystalline alterations. PGE has interesting potential in the development of high-performance supercapacitors.

Key words : Esfoliação eletroquímica, placa de grafite, eletrodo modificado, supercapacitor, grafeno.



QUÍMICA DE SUPERFÍCIE E  
POROSIDADE DE CARVÕES  
ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR  
DE FIBRA DE COCO

G. Nicolai<sup>1\*</sup>; A. R. Coutinho<sup>2</sup>; M. O. A. Méndez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Universidade Estadual de Campinas;*

<sup>2</sup> *Universidade Metodista de Piracicaba*

*\*gabriel.nicolai20@gmail.com*

## Resumo

Grupos funcionais de superfície e textura porosa representam grande influência em aplicações de carvões ativados (CA) preparados a partir de matérias-primas como a biomassa. O objetivo deste trabalho é caracterizar a textura porosa e a química de superfície de CA preparados a partir de fibra de coco em diferentes condições de temperatura, vazão de gás e tempo de ativação. Foram avaliadas as isotermas de adsorção e a química de superfície dos CA preparados. Testes de cinética de adsorção foram conduzidos para avaliar sua capacidade de adsorver moléculas de azul de metileno (AM). Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K indicaram predominância de microporos. Avaliação da titulação de Boehm indicou que diferentes condições de preparo promovem grupos superficiais em diferentes quantidades. Fibras de coco ativadas se mostraram mais eficientes na adsorção de AM do que o CA comercial.

**Palavras-chave:** carvões ativados, fibras de coco ativadas, grupos funcionais superficiais, textura porosa.



NANOTUBOS BCN COM  
SIMETRIA HELICOIDAL:  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ELETRÔNICAS

PEIXOTO, I. R.<sup>1</sup>; Carvalho, A.M.<sup>1</sup>; Cruz, F.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São João del Rei

igorpeixoto\_@outlook.com.br

## Resumo

Nanoestruturas tubulares baseadas em carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N), conhecidas como nanotubos BCN foram propostas teoricamente em 1994 e obtidas experimentalmente em 1995. Este trabalho descreve um estudo teórico da geometria e propriedades eletrônicas de nanoestruturas  $B_xC_yN_z$ . Consideramos nanotubos quirais (n, m) onde os átomos de carbono foram distribuídos seguindo os padrões helicoidais ao longo do eixo dos nanotubos. O cálculo da geometria, indicou uma relação entre a distribuição das ligações químicas C-N, C-C e B-C e a estabilização estrutural dessas nanoestruturas. As propriedades eletrônicas foram determinadas através de métodos baseados na DFT. Os resultados mostraram que as propriedades eletrônicas dos nanotubos de BCN dependem da composição química e do arranjo atômico dos átomos de B, C e N na estrutura tubular. Isso sugere que pode ser possível controlar as propriedades eletrônicas dos tubos  $B_xC_yN_z$  por alterações em sua composição química e distribuição atômica.

**Palavras-chave:** Nanotubos, BCN, DFT, propriedades eletrônicas, helicoidal.

### Resumo

Pontos de carbono (PCs) são materiais que apresentam características semicondutoras e propriedades fotoluminescentes. A obtenção de PCs a partir de resíduos é uma possibilidade interessante para agregar valor. O objetivo deste trabalho foi obter PCs a partir de resíduos de madeira de candeia e suco em pó comercial com validade vencida, em diferentes temperaturas de pirólise (200, 300 e 400 °C). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de absorção molecular e espectroscopia de fotoluminescência. Os resultados preliminares de caracterização apresentam absorção e emissão características dos PCs, assim como grupos funcionais oxigenados que podem estar atuando durante esses processos. Embora ainda sejam necessárias caracterizações mais detalhadas, pode-se dizer que foi possível obter os PCs a partir dos resíduos utilizados.

**Palavras-chave:** Pontos de carbono, resíduos suco em pó.

### ABSTRACT

Carbon dots (PCs) are materials that have semiconductor characteristics and photoluminescent properties. Getting PCs from waste is an interesting possibility to add value. The objective of this work was to obtain PCs from candeia wood residues and expired commercial juice powder at different pyrolysis temperatures (200, 300 and 400 °C). The samples were characterized by infrared spectroscopy, molecular absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. Preliminary characterization results show PC absorption and emission characteristics, as well as oxygenated

Pontos de carbono derivados de madeira de candeia e suco em pó

P.B. Gomes<sup>1\*</sup>; B.N. Alves<sup>1</sup>; F. Magalhães<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras

\*pedrob.gomes@hotmail.com

functional groups that may be acting during these processes. Although more detailed characterizations are still needed, it can be said that it was possible to prove the obtaining of PCs from the waste used.

**Keywords:** Carbon points, residues, juice powder.

### 1. Introdução

A utilização de resíduos possui diferentes vertentes, como a produção de combustível, insumos químicos, pellets, bioplásticos, materiais carbonáceos, entre diversos outros produtos<sup>[1]</sup>. Entre várias formas de reaproveitamento de resíduos, os materiais carbonáceos tem ganhado certo destaque, por serem obtidos de forma relativamente fácil<sup>[2]</sup>. Entre alguns dos materiais carbonáceos que podem ser obtidos de resíduos agroindustriais estão o carvão ativado, biocarvão, fibras de carbono, nanotubos de carbono, pontos de carbono, dentre outros. Entre os citados, um dos materiais carbonáceos que tem ganhado destaque atualmente são os pontos de carbono<sup>[3]</sup>.

Os pontos de carbono (PCs) foram descobertos no ano de 2004, durante um processo de purificação de nanotubos de carbono. Desde então diversos estudos tem sido realizados de forma a desvendar suas características e possibilidades de aplicação. Os PCs foram definidos como nanopartículas de estrutura quasi-esférica, formadas basicamente de carbono e oxigênio, apresentando tamanho inferior a 10 nm em todas as três dimensões<sup>[3]</sup>. Entre as propriedades descobertas estão sua intensa fotoluminescência, possibilidade de funcionalização, biocompatibilidade, entre outras. Essas propriedades singulares conferem a esses materiais uma vasta

gama de aplicações em diversas áreas, das quais se pode citar: medicina (marcadores), tecnologia (dispositivos eletrônicos), ambiental (células solares e fotocatalisadores)<sup>[4]</sup>. A obtenção desses materiais a partir de resíduos é uma possibilidade real e bastante interessante, dando destinação e agregando valor aos mesmos.

A madeira de candeia e o pó de suco comercial vencido, com seus elevados teores de carbono são interessantes e ecológicas matérias-primas para obtenção de PCs. Sendo assim, neste trabalho estes dois resíduos foram utilizados para obter PCs.

## **2. Materiais e métodos**

### 2.1. Materiais

Os cavacos de madeira de candeia (CMC) foram cedidos por uma empresa de extração de alfa-bisabolol situada no estado de Minas Gerais. Os sucos em pó (SP) com validade vencida foram adquiridos em supermercados da região de Lavras-MG (marca Tang).

### 2.2. Metodologia

#### 2.2.1. Síntese dos PCs

Amostras de aproximadamente 5 g dos precursores, CMC e SP, foram pirolisadas em forno mufla por um período de 2 h, separadamente. Foram avaliadas três temperaturas de pirólise, de 200, 300 e 400 °C.

Após pirólise, os materiais resultantes foram macerados (almofariz e pistilo) até a obtenção de um pó fino. Os produtos da maceração foram transferidos para um béquer com 300 mL de água deionizada e sonificados por 30 minutos. A solução previamente sonificada foi aquecida por 1 h e em seguida centrifugada por 15 minutos a 3600 rpm para retirada do sobrenadante contendo os PCs. A solução foi exposta à luz ultravioleta para

identificação de luminescência característica dos PCs.

#### 2.2.2 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IVTF-ATR – Nicolet-iS50-FT-IR, entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 32 sobreposições, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ ), espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta/visível (UV-Vis – Micronal AJX-3000PC, entre 200 e 400 nm), e espectroscopia de fotoluminescência (PL – RF-5301PC Shimadzu, entre 350 e 750 nm).

## **3. Resultados e Discussões**

A pirólise foi realizada a 200, 300 e 400 °C para avaliar em qual temperatura a pirólise é mais adequada para manter grupos funcionais oxigenados no carvão, que são essenciais para luminescência dos PCs<sup>[5]</sup>. Os materiais obtidos a 200 °C apresentaram uma carbonização incompleta e foi ineficiente para produção dos PCs utilizando os precursores adotados. A pirólise realizada a 400 °C resultou em materiais muito ricos em cinzas, com baixo teor de carbono, por isso não foi possível obter os PCs destas amostras. Por outro lado, com o tratamento térmico realizado a 300 °C, foi possível obter amostras ricas em carbono e baixo teor de cinzas. Nesta temperatura (300 °C) compostos como açúcares, corantes, conservantes, presentes no suco, assim como a celulose, hemicelulose e lignina podem ser carbonizadas. Os materiais obtidos com a temperatura de pirólise de 300 °C foram denominados PC-CMC300 e PC-SP300.

Os resultados obtidos por espectroscopia na região do de IV (Figura 1) para SP e CMC assim como os PCs obtidos 300 °C confirmam que a carbonização utilizando essa temperatura conseguiu conservar parte dos grupos funcionais dos precursores.



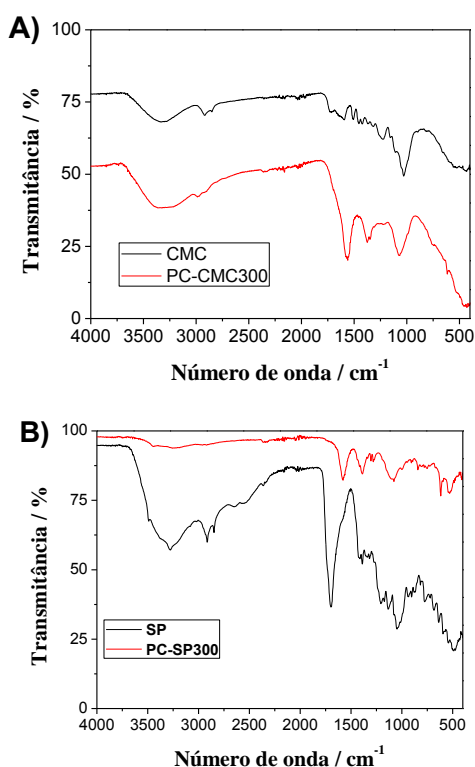


Figura 1. Espectros na região do infravermelho (A) CMC e PC-CMC300, e (B) SP e PC-SP300.

Em relações aos PCs obtidos foi possível identificar uma banda larga característica de OH entre  $3500-300\text{ cm}^{-1}$  e bandas na região entre  $1500-100\text{ cm}^{-1}$  de que sugerem a presença grupos ácido carboxílico e fenóis, contendo OH. Porém as intensidades para o PC-CMC300 foram mais expressivas em comparação ao PC-SP300. Outras bandas em  $2930$ ,  $1375$ ,  $1125\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como estiramento C-H, associado ao grupo metila, estiramento de carbono tipo  $sp^2$  e C-C que indicam grupos alquilos e arilos. A identificação desses grupos funcionais é de suma importância já que se acredita que os mesmos estejam de alguma forma interligados a absorção de luz UV conseqüente luminescência dos PCs na região do visível<sup>[6]</sup>.

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas para observar as regiões de absorção dos materiais e investigar sobre as possíveis interações que possam estar ocorrendo. Essa absorção é essencial para que ocorra o fenômeno de emissão,

sendo característica de materiais como os PCs. Os pontos quânticos obtidos utilizando o suco ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) apresentaram absorvância com uma banda na região entre  $230-340\text{ nm}$ , região característica de transições do tipo  $\pi > \pi^*$  e também  $n > \pi^*$ . Enquanto o PC obtido utilizando a candeia ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) apresentou banda de absorção entre  $245-280\text{ nm}$ , sendo característica de transições do tipo  $\pi > \pi^*$ . Transições do tipo  $\pi > \pi^*$  são características do grupo C=C e transições  $n > \pi^*$  são características de C-O e C=O, que também foram encontrados na análise de infravermelho para o PC obtido a partir do suco<sup>[6]</sup>.

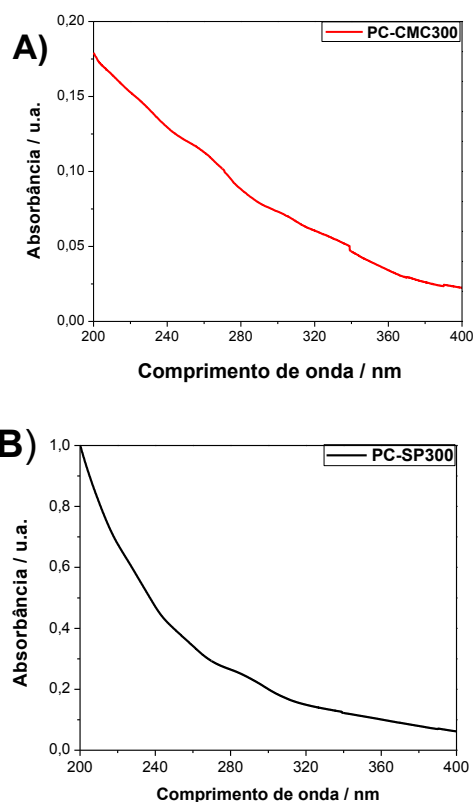


Figura 2. Espectros na região do UV para os PCs obtidos (A) PC-CMC300, e (B) PC-SP300.

A capacidade de emissão dos materiais obtidos pode ser confirmada por meio da espectroscopia de fotoluminescência (Figura 3).

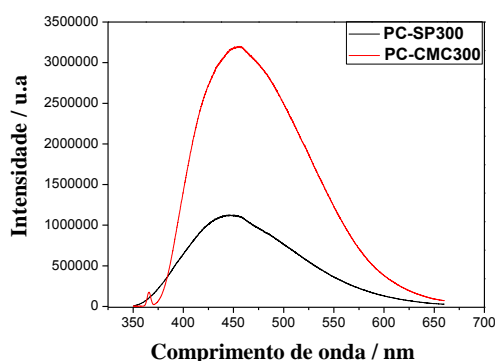


Figura 3. Espectros de emissão dos PCs obtidos, com excitação em 365 nm.

O espectro de emissão demonstra uma maior intensidade de emissão para o PC obtido utilizando como precursor a madeira de candeia. Essa maior intensidade pode estar relacionada com interação dos grupos funcionais presentes com a radiação, ou ainda a uma maior extração dos PCs durante o processo de síntese.

#### 4. Conclusões

Foram obtidos produtos com características luminescentes utilizando ambos os precursores. Esse trabalho confirma o potencial para o aproveitamento de diferentes resíduos para obtenção de nanomateriais por meio de rotas simples, visando a utilização de resíduos como matéria-prima e economia energética em comparação a outras rotas de síntese para os PCs.

#### Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES, GPQM-UFSJ.

#### Referências

- [1] VANHOLME, B.; et al.. Towards a carbon-negative sustainable bio-based economy, **Frontiers in Plant Science**, v.4, p. 1-17, jun. 2013.
- [2] JOSHI, R. K.; et al.. Transforming waste into carbon-based nanomaterials, **Carbon**, n. 96, p. 105-115, jan.2016.

[3] YAO, B.; et al.. Carbon Dots: A Small Conundrum, **Trends in Chemistry**, v.1, n. 2, maio 2019.

[4] SHAMARI, M.; BARATI, A.; KARAMI, S.; Long-wavelength, multicolor, and white-light emitting carbon-based dots: Achievements made, challenges remaining, and applications, **Carbon**, v. 124, p. 429-472, agos.2017.

[5] MACHADO C. E.; et al.; Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações; **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, n.4, p. 1306-1346, fev. 2015.

[6] VAZ, R.; et al.. PREPARAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO E SUA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA: UM EXPERIMENTO PARA INTRODUIR NANOCIÊNCIA NA GRADUAÇÃO; **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366-1373, jul. 2015.

### Resumo

Neste trabalho foi sintetizado o material carbono xerogel modificado com titânio (CXTiO<sub>2</sub>), através da secagem, evaporação e pirólise de géis aquosos orgânicos, que são usualmente obtidos pela policondensação de benzenos hidroxilados com aldeído através do processo sol-gel, e o material foi testado como sensor de etanol utilizando espectroscopia de impedância. Os compostos foram investigados por difração de raio X (DRX), método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através da microscopia eletrônica de transmissão foi possível comprovar a obtenção de estruturas típicas de CXs, e no caso do CXTiO<sub>2</sub>, 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.

**Palavras-chave:** carbono xerogel, TiO<sub>2</sub>, sensor de gases, etanol.

**Abstrac:** In this work, the titanium modified xerogel carbon (CXTi) material was synthesized by drying, evaporation and pyrolysis of organic aqueous gels, which are usually obtained by polycondensation of hydroxylated benzene with aldehyde through the sol-gel process, and the material was tested. as an ethanol sensor using impedance spectroscopy. The compounds were investigated by

thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), Brunauer, Emmett and Teller (BET) method, transmission electron microscopy (MET). Through transmission electron microscopy it was possible to prove that the typical structures of CXs were obtained, and in the case of CXTiO<sub>2</sub> it was found that the metal was concentrated on the surface of the spheres. Electrochemical impedance studies have shown that these carbons suffer a reduction in electrical resistance when exposed to ethanol vapor.

**Keywords:** carbon xerogel, TiO<sub>2</sub>, gas sensor, ethanol.

### 1. Introdução

Na última década, 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 <sup>[1]</sup>. Em resposta a esta demanda, pesquisas por novos materiais que atuem como sensores de gases, também têm crescido significativamente <sup>[2]</sup>. Um sensor de gás é um dispositivo que, quando exposto à espécies gasosas, é capaz de alterar uma ou mais de suas propriedades físicas, de modo que possam ser medidas e quantificadas, direta ou indiretamente <sup>[3]</sup>. O campo de aplicação desses dispositivos é bem abrangente, podendo ser utilizados em áreas

como poluição ambiental, processamento de alimentos, emissão industrial, segurança pública, agricultura, indústria aeroespacial e aeronáutica, entre muitos outros.

Os semicondutores são os principais materiais usados como sensores de gases, entretanto estes apresentam alguns efeitos indesejáveis como à 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 [5]. Por meio de modificações na rota de síntese, como, por exemplo, alterações no pH, razão entre reagentes ou tipo de secagem do gel, torna-se possível controlar suas propriedades texturais e morfológicas direcionando-os para diferentes aplicações [6]. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi a produção de nanocompósitos a base de CX e TiO<sub>2</sub>, baseado no processo sol-gel. Em adição, estudar as propriedades desses materiais para aplicação no desenvolvimento de sensores para a detecção de vapores voláteis, em especial, o etanol.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Resorcinol (sigma-aldrich 99,0%), Formaldeído (Merck 37,0%), Hexafluoreto de Titanato de Potássio (sigma-aldrich - 98,1%), NH<sub>4</sub>OH (Synth 27,0 %), Acetaminofeno (sigma-aldrich 8,0 -102,0 %), Metanol (Merck 99,9%), etanol (Honeywell, 99,8%), Benzeno (Vetec 99,5%) e Acetona

### 2.2. Metodologia

#### 2.2.1 Síntese dos CXTi

O procedimento para obtenção dos CXs envolveu a policondensação de benzeno hidroxilado (resorcinol (R)) com aldeído (formaldeído 37% (F)), com a razão R/F= 0,5. O gel de carbono obtido através da policondensação foi deixado em equilíbrio à 70°C por 24 horas, após esse período o material foi seco em estufa em seguida pirolisado a 650 °C para obtenção do carbono xerogel. O sal de titânio K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, foi usado para preparar o compósito de CX-Ti. Para isso adicionou-se 45 mL de solução do sal (0,04 mol/L), denominando-se CX-Ti.

#### 2.2.2 Construção do sensor

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. A amostra de CXTi foram dispersas em 0,5 mL de água e homogeneizada em banho ultrassônico.

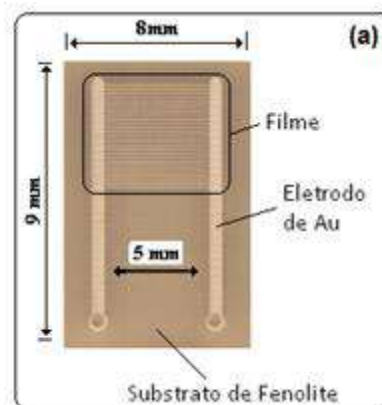


Fig. 1. Placa de fenolite com eletrodos interdigitada com ouro.

#### 2.2.3 Procedimento de medidas

O estudo dos materiais como sensores de etanol seguiu a metodologia usada no trabalho de Dias et al (2016). Basicamente as medidas foram realizadas mantendo-se a umidade da sala entre 35-37%, estando à temperatura em torno de 25-28 °C.

As medidas das respostas do sensor CXTi na presença de contaminantes foram realizadas em três câmaras (recipiente de

vidro) contendo Benzeno (471 ppm), Etanol (824 ppm) e Acetona (657 ppm). As medidas da variação da concentração foram analisadas em três câmaras para cada analito, etanol nas concentrações 275, 824 e 1650 ppm e para benzeno 157, 471, 941 ppm.

O efeito da umidade nas medidas foi testado nos contaminantes etanol e benzeno. Foi realizado um estudo que simula um ambiente com 50% de umidade, em que usou-se três câmaras nas quais foram adicionados 1µL de água, 1µL de água mais 1µL de contaminante e 1µL de contaminante, respectivamente. A estabilidade do sensor foi medida em oito ciclos, em uma câmara foi adicionada uma concentração fixa de vapor do contaminante. O estudo baseou-se em inserir o sensor no recipiente de vidro e em seguida, removê-lo, repetindo o procedimento e medindo a resposta.

### 3. Resultados e Discussões

Os resultados da área superficial específica ( $S_A$ ) e o volume total específico de poros ( $V_p$ ) estão resumidos na tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades Texturais dos Carbonos Xerogéis.

Material	$V_p$ $cm^3/g$	$S_{BET}$ $m^2/g$	$S_m^{t-plot}$ $m^2/g$	$V_m^{t-plot}$ $cm^3/g$
CX-TiO <sub>2</sub>	0,46	770	404	0,19

A morfologia do compósito obtido foi analisada por MET, Figura-2, que apresenta esferas nanométricas (ordem de 10 nm), onde podemos observar os nanocristais de TiO<sub>2</sub> na fase anatase pela distância interplanar 0,35 característicos da face 101, cobertas com partículas de carbono amorfo, rodeadas por partículas menores. A análise de DRX confirmou a presença de TiO<sub>2</sub> na fase anatase no compósito, Figura 3, com os picos de difração nos ângulos  $2\theta$  de 25, 2; 37,7; 64,2.

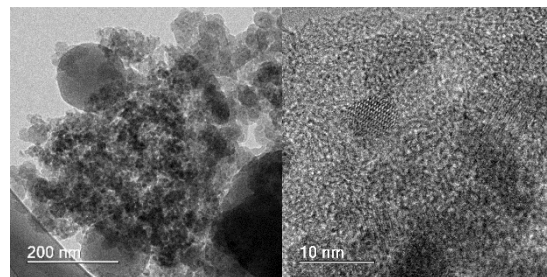


Fig. 2. Micrografias de TEM para a amostra CX-TiO<sub>2</sub>.

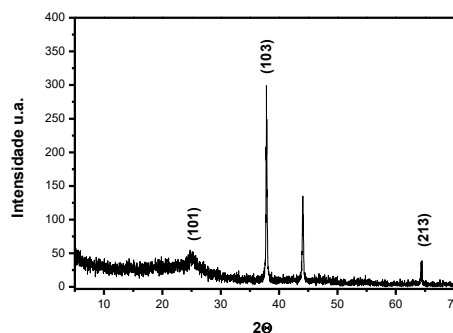


Fig. 3. Difração de Raio X dos CXs.

Para a fabricação do sensor os carbonos foram dispersos em 0,5 mL de água ( $2 g L^{-1}$ ). Desta dispersão utilizou-se 50 µL para adicionar ao suporte de fenolite usando uma frequência de 100 kHz. O sensor foi analisado para seletividade em contato com diferentes solventes. Neste teste foi analisado o benzeno (471 ppm), etanol (824 ppm) e acetona (657 ppm), Figura 4. Entre os compostos analisados verificou-se uma seletividade para o benzeno (molécula apolar) e para o etanol (molécula polar) e uma baixa seletividade para acetona.

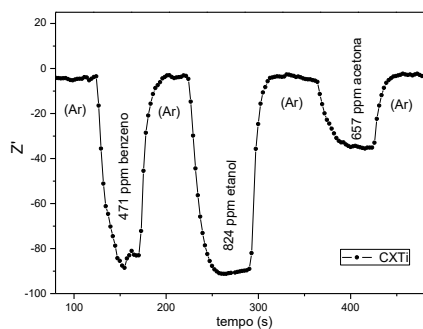


Fig. 4. Resposta do sensor CXTi na presença de Benzeno (471 ppm), Etanol (824 ppm) e Acetona (657 ppm).

O desempenho do sensor frente a diferentes concentrações de etanol pode ser analisado por meio da Figura 5, nela é possível observar a sensibilidade do sensor ao utilizar diferentes concentrações de vapor de contaminante dentro da câmara em estudo. Aumentando-se a proporção de etanol e benzeno, verifica-se a redução do valor da impedância, mostrando que o sensor é sensível à concentração do vapor do contaminante.

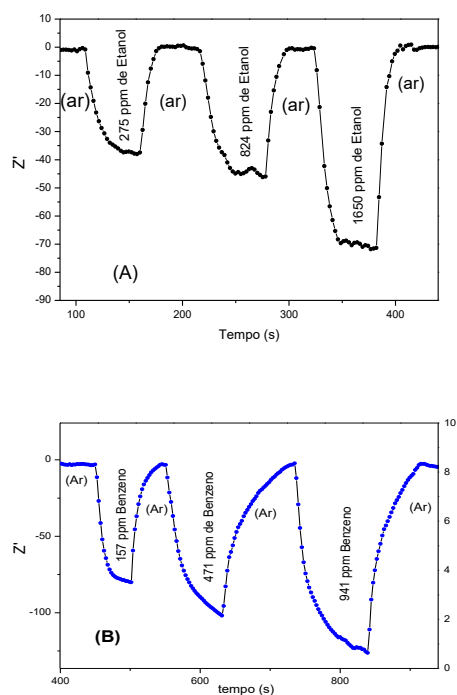


Fig. 5. Resposta resistiva do sensor CXTiO<sub>2</sub> a diferentes concentrações de etanol, (A), e para diferentes concentrações de benzeno, (B).

Uma outra questão importante a ser avaliada é o efeito da umidade na resposta do sensor, pois a presença de moléculas de água na interface dos grãos favorece a condutividade, podendo mascarar a sensibilidade ao vapor de etanol. Para verificar como a resposta do sensor pode ser afetada em condições de umidade extrema, o sensor foi testado em uma câmara com 781 ppm de vapor de água, em outra câmara

1056 ppm de água e metanol e 275 ppm de etanol conforme a Figura 6 (A). Também foram testadas uma câmara com 781 ppm de vapor de água, uma com 938 ppm de água e benzeno e outra com 157 ppm de Benzeno e Figura 7 (B).

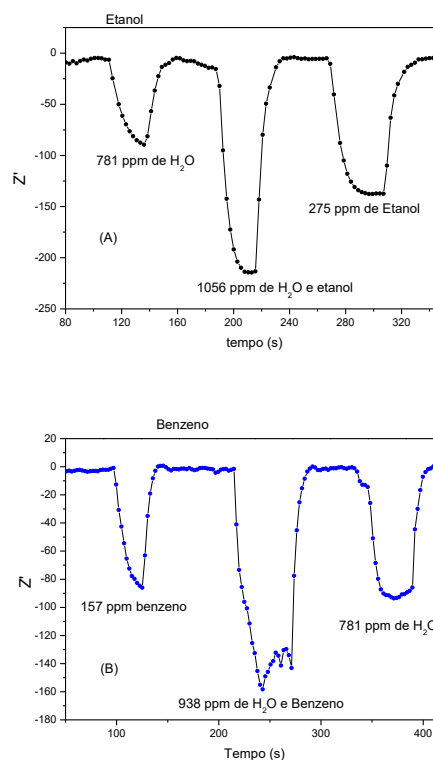


Fig. 6. Resposta do sensor CXTi na presença de umidade com vapor de etanol, (A), e vapor de benzeno, (B).

Verificou-se que a impedância do sensor diminui na presença de água. No entanto, os resultados mostrados na Fig. 6 (A) mostram que a resposta do sensor aos vapores de contaminante (etanol) é superior aos observados para vapores de água, o que não é verificado na Fig. 5 (B). Ainda pode-se confirmar na Fig. 5 que em um ambiente com 50% de umidade o sensor permanece sensível ao etanol mesmo na presença de água. Também observa-se que não ocorre um mascaramento da sensibilidade ao vapor de contaminante (etanol).

A estabilidade do sensor é mostrada na Fig. 7 para etanol (Fig. 7(A)) e para benzeno (Fig. 7(B)).

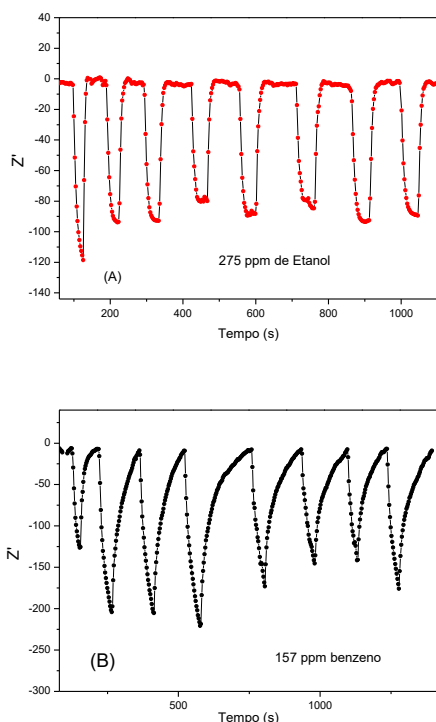


Fig. 7. Respostas do sensor para seqüências de oito medições usando concentrações fixas de vapor de etanol, 275 ppm, (A) e benzeno, 157 ppm, (B).

Os resultados mostraram que a resposta permaneceu estável durante a seqüência de medições, a Tab. 2 mostra o tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos sensores. Esses tempos foram avaliados tomando-se o valor do tempo da entrada do sensor na câmara com vapor e o primeiro sinal de impedância do patamar final, e o tempo entre a retirada do sensor da câmara e a resposta da impedância no patamar de recuperação.

Tab. 2. Tempo de resposta e de recuperação dos sensores frente ao vapor de contaminante.

	$t_{res}$ (s)	$t_{rec}$ (s)
Etanol	$32 \pm 1$	$24 \pm 5$
Benzeno	$34 \pm 6$	$52 \pm 3$

Observa-se pela Tab. 2 um rápido tempo de resposta do sensor em contato com ambos analitos, porém o tempo de recuperação do sensor de benzeno é maior em comparação ao etanol, o que pode ser

atribuído à maior energia de ligação para a adsorção do benzeno no CXTi.

#### 4. Conclusões

A investigação de um sensor baseado em CXTi mostrou que a resposta do dispositivo é eficiente na detecção de compostos orgânicos voláteis (COV) sendo sensível à concentração do vapor COV. O sensor mostrou maior sensibilidade ao vapor de etanol, com tempos de resposta de 32 s em concentração de 275 ppm e um rápido tempo de recuperação de 24 s o que pode ser atribuído à menor energia de ligação para a sua adsorção. O dispositivo mostrou boa estabilidade para os dois vapores testados.

#### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP, INCT em Nanomateriais de Carbono, Centro de Microscopia da UFMG e UFJF.

#### Referências

- [1] GEBICKI, J., *Trends in Analytical Chemistry* 77 (2016), pag 1–13.
- [2] CHESLER, P., HORNOIU, C., et al. Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO composite gas sensors for selective detection of carbon monoxide. *Beilstein J. Nanotechnol*, v. 7, p. 2045–2056, 2016.
- [3] SINGHB, M. P., KAURA, J., et al. *Sensors and Actuators B*, v. 195, p. 409–415, 2014.
- [4] DIAS, F. S., TARTUCI, L. G., GORGULHO, H. F., MACHADO, W. S. Characterization of a carbon xerogel-based sensor for detection of acetone, ethanol, and methanol vapors. *Sensors and actuators B: Chemical*, v. 231, p. 440-449, 2016.
- [5] GORGULHO, H.F. GONÇALVES, F., PEREIRA, M.F.R., FIGUEIREDO, J.L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*, 47, p. 2032 – 2039, 2009.
- [6] REY-RAAP, N., MENENDEZ, J. A., ARENILLA, A. Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon*, p. 490-499, 2014.



PONTOS DE CARBONO  
LUMINESCENTES A BASE DE  
OVALBUMINA APLICADOS EM  
MARCAÇÃO BIOLÓGICA

S. Lima<sup>1\*</sup>; L.F.T. Domingos<sup>1</sup>; R. Vaz<sup>1</sup>; P.H.A.  
Campus-Júnior<sup>1</sup>; M.A. Schiavon<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universidade Federal de São João del-Rei  
\*sarahlima13@gmail.com

## Resumo

Entre os nanomateriais de carbono, os pontos de carbono (PCs) estão entre os mais atraentes devido as suas propriedades fotoluminescentes e características como processo de síntese fácil, possibilidade de funcionalização da superfície, baixa toxicidade, alta solubilidade em água e biocompatibilidade. Devido a isso, suas aplicações na área biomédica e de bioimagem se destacam. Neste trabalho, PCs foram sintetizados por dois métodos diferentes a partir da ovalbumina. Um precursor não tóxico, composto predominantemente por aminoácidos de cadeia curta. Os PCs foram caracterizados por espectroscopias de absorção, emissão e infravermelho, além de análise termogravimétrica. Os PCs foram utilizados como sondas fluorescentes para uma imagem colorida (azul e verde) de células HEK293 e os PCs não induziram a morte celular, o que indica que os PCs são biocompatíveis e não tóxicos para HEK293. Além disso, os PCs podem ser considerados potenciais substitutos para corantes orgânicos ou pontos quânticos, em imagens biológicas.

**Palavras-chave:** pontos de carbono, fotoluminescência, biocompatibilidade, células HEK293





Estudo de Propriedades Eletrônicas  
em Oxigrafenos Dopados

Vitor A. F. Torres<sup>1\*</sup>, Ketlyn T. O. Silva<sup>1</sup>  
Ana Cláudia M. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Naturais, Universidade  
Federal de São João Del-Rei,  
Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36301-160,  
São João Del-Rei, MG, Brasil.  
\*vitoraugustotorres@hotmail.com

## Resumo

O óxido de grafeno é uma lâmina atômica de grafite com átomos de carbono assim como o grafeno, entretanto nele há grupos funcionais, que por estarem presentes acarretam em um aumento no espaçamento interlamelar, assim provocando deformações na rede. Procuraremos analisar as modificações nas propriedades estruturais e eletrônicas quando o átomo de nitrogênio (N) for introduzido de maneira substitucional nas moléculas modelo. Esta molécula constitui-se de um coroneno onde foi introduzido um defeito topológico (inclusão de anéis, com número de lados diferente de seis, na rede hexagonal do grafeno), no caso um heptágono.

As geometrias serão calculadas através de técnicas baseadas na teoria Hartree-Fock (método semi-empírico PM6). As propriedades eletrônicas serão obtidas através de técnicas baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (funcional B3LYP na base 6-31G).

**Palavras-chave:** nanoestruturas de óxido de grafeno, análise conformacional, estrutura eletrônica, Hartree-Fock e DFT



CARBONOS XEROGÉIS  
PRODUZIDOS A PARTIR DE  
TANINO DE FOLHAS DE  
GOIABEIRA (*PSIDIUM GUAJAVA*):  
EFEITO DO pH NAS  
CARACTERÍSTICAS TEXTURAS  
I. A. Carvaho<sup>1\*</sup>; P. B. Martelli<sup>1</sup>; G. A. da Silva<sup>2</sup>; H. F.  
Gorgulho<sup>1</sup>; W.V.F.C. Batista<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Universidade Federal de São João Del Rei  
<sup>2</sup> Universidade Federal de Ouro Preto  
\*iaraamorim@yahoo.com.br

## Resumo

Tannin extract from guava (*psidiumguajava*) leaves was used with xerogel carbon precursor (CX). Tannins are characterized by a mixture of polyphenols whose reactivity with formaldehyde is pH dependent. Unlike the traditional resorcinol-formaldehyde formulation used in the production of CXs, no exact stoichiometry can be predicted for mixtures of natural strata, as a diversity of polyphenols is present. The reaction kinetics with formaldehyde depends on the acidity of the phenol used, as to form the phenolate anion, it acts as a nucleophile that undergoes electrophilic substitution in the aromatic ring. The pH of the medium can affect this process and generate carbon gels with different textural characteristics. In this work the effect of pH on the textural properties of CXs produced from tannin extract obtained was studied by multivariate optimization.

**Palavras-chave:** guava, carbon gels, ph, tannins, leaves



INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE AMOSTRAGENS  
DE ESPECTROS RAMAN E INFRAVERMELHO  
DE NANOMATERIAIS DE CARBONO

E. F. de Oliveira<sup>1\*</sup>; C. O. F. Gonçalves<sup>1</sup>; C. A. Furtado<sup>1</sup>; A. P. Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SENAN, CDTN, MG, Brasil. \*esterfo@cdtn.br

### Resumo

Várias técnicas espectroscópicas vêm sendo amplamente utilizadas nas etapas de caracterização de nanomateriais. Entretanto, há poucos estudos da garantia da qualidade dos resultados obtidos. Neste sentido, são empecilhos as propriedades físicas desses materiais, tais como, alta dureza, alto índice de refração e alta absorção e possibilidade de interação matriz-amostra, entre outros. O presente estudo aborda as etapas iniciais para a validação de métodos de análise de nanomateriais de carbono através da espectroscopia vibracional: infravermelho e Raman. A literatura relata vários métodos de amostragens para a medida dos espectros infravermelho desses materiais, podendo-se citar, ATR, micro-FTIR, transmitância, reflectância, DRIFTS. Todos estes, se não utilizados com conhecimento prévio dos parâmetros de amostragens envolvidos, são susceptíveis a erros, que podem ocasionar efeitos de franjas, Rayleigh, Christiansen, consequentemente causando alterações no contorno, posição e intensidade dos dados experimentalmente observados. O presente estudo visa o desenvolvimento de protocolos adequados para ensaios de nanomateriais de carbono.

Palavras-chave: nanomateriais de carbono; espectroscopia vibracional; métodos de amostragem.



Carbon dots and silver nanoparticle  
modified carbon dots obtained from  
low molar mass precursors

A.P.P. Zattar\*; F.V. Pereira

Departamento de Química, Universidade Federal de  
Minas Gerais.

\*alessandrapassos@yahoo.com.br

## Abstract

Carbon Dots (CDs) with average size of 2,5 nm were prepared by hydrothermal carbonization from low molar mass precursors, citric acid and ethylenediamine (CD-CA). These CDs were anchored with silver nanoparticles (CD-CA-Ag) using a different methodology. These nanomaterials were characterized by TEM, FT-IR, UV-Vis and photoluminescence. The absorption spectrum of CD-CA showed absorption band at 240 nm due to aromatic  $\pi$ - $\pi^*$  transition (conjugated C=C band) and at 345 nm, due to n- $\pi^*$  transition (C=O groups), on the CDs surface. Under different wavelengths of excitation, the CDs exhibited a fluorescence emission of the blue-to-green visible light region due to dependence of the emissions with the excitation energy. CD-CA-Ag showed similar PL spectra but different PL intensity. The quantum yield was 49% and 2% of CD-CA and CD-CA-Ag respectively. This reduction is due to formation of CD-CA-Ag nanocomposites that changed surface states of the CDs. The CD obtained here can be applied in several areas from photocatalysis to antimicrobial activity.

**keywords:** Carbon dots, hydrothermal carbonization, citric acid, functionalization.



PICOTAMENTO E SELEÇÃO POR TAMANHO DE  
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS  
FUNCIONALIZADOS COM POLIETILENOGLICOL

T. N. RACHID\*<sup>1</sup>; L. S. GOMIDES<sup>1</sup>; C. A. FURTADO<sup>1</sup>; A. P.  
SANTOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CDTN \*thaisrnetto@gmail.com

### Resumo

O controle do comprimento de nanotubos de carbono (NTC) é um dos principais desafios para bioaplicações e estudos de toxicidade envolvendo esta classe de nanomaterial. Visando a contribuir para este tema, temos estudado metodologias para picotar NTC e selecioná-los em frações com distribuições estreitas de comprimento. No presente trabalho, o picotamento é promovido durante a funcionalização não covalente de NTC de múltiplas paredes (MWCNT 3100, Nanocyl, tamanho médio 1,5  $\mu\text{m}$ ) com polietilenoglicol modificado com pireno (pireno-PEG) em banho de ultrassom por 3 h. A separação por faixas de tamanhos foi feita por um protocolo envolvendo centrifugações em cascatas. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão. Utilizando este procedimento, foi possível classificar duas frações, sendo uma com comprimentos entre 100-200 nm e outra, com comprimentos abaixo de 100 nm. Maiores intervalos de velocidade e menores tempos de centrifugação serão testados para refinar os resultados.

**Palavras-chave:** Nanotubos de carbono, Polietilenoglicol, Seleção de comprimento, Bioaplicações. P69



CAPACIDADE DE *QUENCHING* DE FLUORESCÊNCIA DA FLUORESCÉINA PELO ÓXIDO DE GRAFENO

D. R. C. Ferreira<sup>1</sup>\*; T. Serodre<sup>1</sup>; E. M. do N. Martins<sup>1</sup>; A. P. Santos<sup>1</sup>; C. A. Furtado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CDTN

\*daniilorcferreira@gmail.com

## Resumo

O óxido de grafeno (GO) exibe propriedades óticas, elétricas e mecânicas excepcionais. Uma dessas propriedades do GO é a capacidade de ser um excelente acceptor de transferência de energia por ressonância de fluorescência (FRET). Isso confere ao GO a capacidade de realizar o quenching da fluorescência de corantes ligados a um aptâmero, permitindo o desenvolvimento de um biosensor com alta sensibilidade e especificidade. Esse tipo de biosensor pode reconhecer especificamente proteínas em baixas concentrações, garantindo um limite de detecção na ordem de 0,1 nM. No presente estudo, pretende-se desenvolver um biosensor para o antígeno carcinoembrionário (CEA). Por isso, a análise prévia dos padrões de interação entre o grafeno e o corante se mostram necessárias para garantir a melhor qualidade e reprodutibilidade. Desse modo, a capacidade de quenching do GO foi analisada por meio da avaliação dos picos nos espectros de absorção ótica e emissão fluorescente em diferentes condições de concentração.

**Palavras-chave:** Óxido de Grafeno, Fluorescência, *Quenching*, Fluoresceína.



## EVALUATION OF GRAPHENE OXIDE PARTICLE SIZE IN DISPERSION FROM UV-VIS SPECTROSCOPY

T. Serodre<sup>1</sup>; J. P. Nascimento<sup>1</sup>; V. G. Resende<sup>2</sup>; F. C. Dutra<sup>2</sup>; A. P. Santos<sup>1</sup>; L. G. Cançado<sup>3</sup>; C. A. Furtado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CCDTN, LQN, <sup>2</sup>Vale SA, Centro de Tecnologia de Ferrosos, Nova Lima, Brazil UFMG, Departamento de Física, Belo Horizonte, Brazil  
tms@cdtn.br

### Abstract

Many of the proposed applications for carbon nanomaterials require them to be well dispersed in a particular medium, forming a stable colloidal dispersion, and thus revealing their nanometric scale and the peculiar properties that arise from it. [2] In this context, UV-Vis spectroscopy is a relatively simple technique, which can, in principle, be implemented “inline” for controlling industrial or pilot scale processes. In this work, we show that the UV-Vis spectroscopy of graphene oxide dispersed in water correlates to its average particle size as determined by electronic microscopy, and can therefore be used to assess the quality of the dispersion. The correlation may be explained by the phenomenon of Duysens flattening, [3] whereby the inhomogeneous distribution of chromophores in suspensions and poor dispersions causes their spectra to appear flattened in comparison to solutions. This is compounded by light scattering phenomena, which also depend on the particle size.

**Key words:** Graphene oxide; UV-vis Spectroscopy; 2D nanomaterials.

### Acknowledgments

The authors would like to thank the National Institute of Science and Technology-Carbon Nanomaterials (INCT – Nano) and CCDTN for making this work possible.



ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA  
COM SOLVENTE ORGÂNICO PARA A OBTENÇÃO  
DE GRAFENOS

L. R. Paulinelli<sup>1\*</sup>; J. P. Nascimento<sup>1</sup>; A. P. Santos<sup>1</sup>; C. A. Furtado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CDTN - \*laurapaulinelli@gmail.com

## Resumo

O grafeno é um material bidimensional (2D), com espessura monoatômica, formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , os quais estão organizados em uma estrutura hexagonal. Para que materiais grafênicos possam ser amplamente aplicados é preciso tê-los em maiores quantidades. A esfoliação química em líquidos é uma das rotas de obtenção deste nanomaterial e está se destacando muito por possibilitar a produção escalonada de grafenos, além de possuir um baixo custo. O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de grafenos dispersos em mistura aquosa de solvente orgânico por esfoliação do grafite natural assistida por cavitação. As dispersões de grafenos obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis, espalhamento dinâmico de luz, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão. A partir deste método e meio estudado, conseguiu-se obter folhas de grafenos com poucas camadas, com distribuição de tamanho homogênea, dispersos em concentrações em torno de 8  $\mu\text{g/mL}$ .

**Palavras-chave:** Grafeno, esfoliação química, solvente



## Resumo

Neste trabalho, compósitos fibra de carbono/epóxi, com inserção de fio de nitinol (martensítico e superelástico), foram fabricados através da técnica de moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM) com a finalidade de observar a melhoria das propriedades mecânicas, considerando a elasticidade oferecida pelo fio de nitinol, um material inteligente que apresenta memória de forma (SMA - shape-memory alloy) sob aquecimento. Os resultados confrontam amostras analisadas via análise dinâmico-mecânica (DMA) de fibra de carbono/epóxi, fibra de carbono/epóxi/fio de nitinol martensítico e fibra de carbono/epóxi/fio de nitinol superelástico e apresentam resultados através da análise estatística, demonstrando que a inserção do fio de nitinol no compósito fibra de carbono/epóxi aumenta consideravelmente o módulo de armazenamento do material e que o compósito que possui o fio de nitinol superelástico inserido possui melhor módulo do que o compósito que comporta o fio martensítico.

**Palavras-chave:** Compósito, Nitinol, SMA, DMA



AValiação DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE  
COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILA (AN)  
COMONÔMERO ESTIRENO (ES) OBTIDOS PELO  
PROCESSO DE EXTRUSÃO

R. A. Pereira<sup>1</sup>, L. C. Pardini<sup>2</sup>, Nilton P. A. Granado<sup>3</sup>.  
*Instituto Tecnológico de Aeronáutica*  
*Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial – São José dos*  
*Campos-SP*  
*Quimlab Química Fina Ltda – Jacareí-SP*  
*ricardoalexperreira30@gmail.com*

## Resumo

Desde o advento da poliacrilonitrila (PAN), a mesma só possibilitava ser conformada na forma de fibras têxteis, por fiação via úmida. Assim, a caracterização reológica desse polímero era conduzida em soluções diluídas em solvente, usualmente dimetilformamida (DMF). No presente trabalho foram estudadas as propriedades reológicas no estado sólido da poliacrilonitrila (PAN) comonômero estireno (ES), utilizando uma percentagem mássica de 90% de acrilonitrila (AN) e 10% de estireno (ES) com massas molares média diferentes, por meio de reômetro de torque. Em condições convencionais, a poliacrilonitrila não se funde a temperaturas próximas a 300 oC. Entretanto, quando atinge temperaturas superiores a 200°C, seus agrupamentos nitrílicos (CN) sofrem ciclização, liberando energia e gases, transformando-se, assim, em um resíduo preto que é usado na produção de fibras de carbono. O uso de agentes anti-oxidantes e glicóis possibilitam promover a fusão a temperaturas próximas de 200 oC, promovendo um retardo no processo de ciclização por um período de tempo necessário à processamento em equipamento convencionais como extrusão e injeção.

**Palavras-chave:** Poliacrilonitrila, Estireno, Copolímero, Extrusora, Reologia e Reômetro de torque.



COMPÓSITO A BASE DE NEGRO  
DE FUMO COMBINADOS EM  
DUPLA CAMADA COM CARBETO  
DE SILÍCIO E FERRITA  
MANGANÊS ZINCO COMO  
MATERIAL ABSORVEDOR DE  
RADIÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A.A.T. Souza<sup>1\*</sup>; N.C.F.L. Medeiros<sup>1</sup>,  
L.L. Medeiros<sup>1</sup>, M. C. Bispo<sup>2</sup>, A.F.N. Boss<sup>3</sup>,  
G.A.A. Labat<sup>3</sup>, G. F. B. Lenz e Silva<sup>3</sup>, M.R. Baldan<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>INPE; <sup>2</sup>IFSP; <sup>3</sup>USP  
*\*ariane\_aps@hotmail.com*

**Resumo.**

Este trabalho tem como principal objetivo apresentar e comparar os resultados de refletividade de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) em multicamadas. Os compósitos foram feitos com matriz de silicone e aditivos de Negro de fumo (NF), Carbetto de Silício (SiC) e ferrita de Manganês Zinco (MnZn). As medidas de permissividade e refletividade foram realizadas através de um analisador de rede vetorial acoplado com guia de ondas retangular na faixa de frequências de 12,4 – 18 GHz (Banda Ku). Foram avaliadas diferentes espessuras das amostras produzidas de cada material para montar o sistema multicamada. Com base nas propriedades intrínsecas dos compósitos, foi possível calcular os valores de perda por reflexão multicamadas. Os melhores resultados de refletividade calculados foram validados através do VNA, onde se observou uma boa concordância entre os valores. O melhor resultado experimental foi obtido com o SiC, chegando a -36 dB em 17,8 GHz.

**Palavras-chave:** Permissividade, Refletividade, Material dielétrico, MARE, Multicamada.



Processo de torção do compósito fibra  
de carbono/resina epóxi flexível  
SQ2220 para a produção de músculos  
artificiais

F. M. O. Campos<sup>\*1</sup>; E. L. O. R. Junqueira<sup>1</sup>; E. J. G.  
Putini<sup>1</sup>, A. C. Ancelotti Junior<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIFEI

\*campos.f.m.o@unifei.edu.br

## Resumo

Músculos artificiais representam uma nova classe de materiais, os quais são caracterizados por apresentarem uma resposta de atuação quando submetidos à diferentes tipos de estímulos. Dentre os músculos artificiais destacam-se os fios de fibra altamente torcidos, onde o processo de enrolamento do fio representa uma importante etapa na produção dos espirais. O presente trabalho apresenta o uso da máquina de enrolamento Filament Winding no processo de produção de fios torcidos utilizando fibra de carbono e resina epóxi flexível. A resina foi analisada pela técnica de DSC, apresentando pico exotérmico em 118,74 °C (temperatura de pico). Os fios torcidos foram avaliados quanto a efetividade no processo de impregnação da resina e ângulo de polarização ( $\approx 12,00^\circ$ ) por estereoscópio. Durante o processo de enrolamento da fibra foram coletados dados referentes a tração do fio e número de voltas observando-se comportamento linear nas amostras.

**Palavras-chave:** Músculos artificiais, fibra de carbono, filament winding.



Electromagnetic properties of Carbon-Graphene Xerogel, Graphite and Ni-Zn Ferrite composites in polystyrene matrix in the X-Band (8.2 – 12.4GHz)

M.C. Bispo<sup>1\*</sup>; B. H. K. Lopes<sup>2</sup>, B. C. S. Fonseca<sup>2</sup>, J. T. Matsushima<sup>3</sup>, M. K. H. Yassuda<sup>4</sup>, M. R. Baldan<sup>2</sup>, A. C. C. Migliano<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Federal Institute of Education, Science and Technology of São Paulo*; <sup>2</sup> *National Institute for Space Research*; <sup>3</sup> *São Paulo State Faculty of Technology*; <sup>4</sup> *Institute of Advanced Studies*

\*[matheus.bispo@aluno.ifspp.edu.br](mailto:matheus.bispo@aluno.ifspp.edu.br)

## Abstract

The electromagnetic properties of Carbon-Graphene Xerogel (CGX), Flaky graphite (GR) and Nickel-Zinc ferrite (FeNiZn) composites in polystyrene (PS) matrix were studied in the X-Band range (8.2 – 12.4 GHz). Expanded polystyrene (EPS) waste material was recycled through its process into polystyrene (PS) in order to be used as dielectric matrix in the composites. It was observed that the increase of CGX and GR influenced on the increase of the Complex Permittivity, and that 10 wt% CGX + 50wt% FeNiZn composite sample demonstrated a absorption peak at 10.5 GHz. The results are relevant concerning the recycling of EPS waste through its use as dielectric matrix, thus developing greener and low-weight composite materials to be used in microwave applications.

**Keywords:** Carbon-Graphene, Composite, Recycling, Polystyrene, X-Band, Microwave



A REVIEW ON THE ELECTRICAL  
PROPERTIES OF CARBON FIBER-  
REINFORCED CARBON  
COMPOSITES

J.P.S. Pires<sup>1\*</sup>, L.C. Pardini<sup>1</sup>, E. C. Botelho<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ITA/DCTA; <sup>2</sup>UNESP/FEG  
*\*joaopires.ctig@gmail.com*

**Abstract**

In addition to presenting advantageous mechanical properties, carbon fibers can be used to meet important secondary demands due to their electrical properties. The outstanding properties of carbon fiber- reinforced carbon (CFRC) composites are mainly due to their composition, characterized by carbon fibers embedded in a carbonaceous matrix. In this work, a review of the electrical behavior of these composites, with emphasis on the electrical conductivity, which is a key property for its electrical performance, is presented. Indeed, the electrical conductivity can be analyzed as an indication when monitoring the manufacturing process or when quality control is the issue. Therefore, this review provides a basis to grasp the main methods that have been employed to characterize the electrical behavior of CFRC composites. The need of satisfying multiple functions using the same material underpins the conception of multifunctional composites.

**Keywords:** Electrical properties, conductivity, CFRC composites, multifunctional composites



## REMOÇÃO DE AMOXICILINA POR MEIO DA APLICAÇÃO DE FIBRAS ATIVADAS

A. C. O. Plens<sup>1\*</sup>; D. L. G. Monaro<sup>2</sup>, M. O. A.  
Mendez<sup>2</sup>, A. R. Coutinho<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Sorocaba - UNISO; <sup>2</sup> Metodista de  
Piracicaba - UNIMEP.

\*ana.plens@prof.uniso.br

### Resumo

A ocorrência de fármacos em matrizes aquosas foi constatada na década de 1970, no entanto somente nos anos 1990 que novas tecnologias foram desenvolvidas para a remoção dos compostos farmacológicos, uma vez que o tratamento de efluentes existente não garante a remoção dos mesmos.

Nesse sentido, a adsorção de poluentes destaca-se como alternativa para a remoção desses poluentes por meio da 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 viscosa ativadas (FVA) foram preparadas em diferentes temperaturas de ativação e isotermas. 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

**Palavras-chave:** Fibra Ativada, Adsorção, Amoxicilina.



OBTENÇÃO DE COMPÓSITO  
FORMADO POR XEROGEL DE  
CARBONO E GRAFENO A  
PARTIR DE RESÍDUO  
INDUSTRIAL

B. C. S. Fonseca<sup>1,4</sup>, B. H. K. Lopes<sup>1</sup>, B. S. Pinheiro<sup>2</sup>,  
G. A. Amaral-Labat<sup>3</sup>, J. T. Matsushima<sup>4</sup>, M. R.  
Baldan<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INPE; <sup>2</sup>UNIVAP; <sup>3</sup>USP; <sup>4</sup>Fatec.

\*beatrizalpinopolis@gmail.com

### Abstract

Carbon xerogel, porous carbonaceous material, and carbon xerogel-graphene hybrids have been employed in electrochemical devices, supercapacitors and as electrocatalytic supports. In general, the production of this materials is based on complex and costly methods. This work aimed to obtain a material formed by carbon xerogel and graphene using a simple method, reusing a waste of paper and pulp industry, the black liquor. Through morphological, structural and electrochemical analyzes, it was found that the synthesis method employed allowed the incorporation of graphene in the carbon xerogel structure. Thus, the produced composite has promising characteristics for the use in electrochemical capacitors devices.

Palavras-chave: Xerogel de carbono, grafeno, compósitos





AValiação DAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E FOTOCATALÍTICAS DE  
COMPÓSITOS g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/XEROGEL DE  
CARBONO SINTETIZADOS COM  
DIFERENTES TIPOS DE TANINO

C.M. Goes<sup>1</sup>, J. Giancoli<sup>1</sup>, N.P. Moraes<sup>1</sup>, G.V.J. Dantas<sup>1</sup>, M.L.C.P.  
Silva<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP

\**fiana.r@usp.br*

## Resumo

Explorou-se a influência de diferentes precursores carbonosos no desenvolvimento de fotocatalisadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/xerogel de carbono/ZnO. O acoplamento entre o óxido de zinco e o nitreto de carbono grafítico é adequado para impulsionar a degradação de poluentes orgânicos. A função do xerogel de carbono é melhorar a transferência de cargas e aumentar a atividade do catalisador sob radiação visível. Foram usados diferentes taninos comerciais (PHENOTAN AP, AG e BS) para avaliar o efeito do precursor nas propriedades do compósito. A análise de raios X mostrou que os materiais apresentam a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco. Foi observado que o precursor utilizado na síntese dos compósitos influencia significativamente a atividade fotocatalítica dos materiais. O compósito que apresentou a maior eficiência na fotodegradação do 4-Clorofenol sob radiação solar foi o preparado com PHENOTAN AP, uma vez que este apresenta capacidade de absorção de radiação superior a suas contrapartes.

**Palavras-chave:** ZnO, xerogel de carbono, fotocatalíse, tanino.



## Reciclagem de compósitos de fibras de carbono: análise da cinética de degradação térmica

G. Nicolai<sup>1\*</sup>; O.P.Taranto<sup>1</sup>; G.S.Cordeiro<sup>2</sup>; M.O.A.Méndez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Universidade Estadual de Campinas*

<sup>2</sup> *Universidade Metodista de Piracicaba*

*\*gabriel.nicolai20@gmail.com*

### Resumo

Materiais compósitos e a tecnologia das fibras de carbono estão a evoluir rapidamente, devido ao uso de uma grande variedade de combinações de matrizes e reforços, trazendo benefícios de redução do custo em aplicações de alto desempenho. O objetivo deste trabalho é avaliar a cinética de degradação térmica de materiais compósitos, a fim de compreender características da degradação térmica e mecanismos de reação. Os comportamentos térmico e cinético de degradação foram avaliados a partir de análises termogravimétricas (TGA) de compósito proveniente de resíduo da indústria aeronáutica. As curvas de TGA apresentaram um único passo de degradação aparente para o compósito, que pode estar associada a degradação da resina. Os resultados de TGA foram ajustados a modelos cinéticos isotérmicos e não isotérmicos, permitindo obter indicativos dos mecanismos reacionais que ocorrem durante o processo de degradação térmica, além da ordem de reação e parâmetros termoquímicos.

**Palavras-chave:** compósitos; fibras de carbono; degradação térmica; reciclagem.



EFEITO DO TEMPO DE  
OXIDAÇÃO E DA DEPOSIÇÃO DE  
FERRO EM FELTRO DE  
CARBONO VISANDO  
APLICAÇÃO COMO  
SUPERCAPACITOR:  
CONTRIBUIÇÃO DE ÍONS EM  
ELETRÓLITO AQUOSO

M. G. C. Munhoz<sup>1</sup>; A. C. Rodrigues<sup>1</sup>; J. S.  
Marcuzzo<sup>2</sup>; G. F. B. Lenz e Silva<sup>3</sup>;  
G.A. Amaral-Labat<sup>3\*</sup>; M. R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE;

<sup>2</sup>Instituto Federal de São Paulo – IFSP; <sup>3</sup>Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo

\*gisele.amaral@usp.br

## Resumo

Materiais de carbono com elevada microporosidade tem sido amplamente estudados para uso como eletrodo de supercapacitores híbridos com a deposição metais em sua superfície. O processo de oxidação para o feltro de fibra PAN tem forte influência na característica final desses materiais. Sendo assim, o parâmetro de oxidação foi avaliado juntamente com a simples deposição de ferro. Os eletrodos de feltro de fibra de carbono ativado foram oxidados em três diferentes tempos e expostos à deposição espontânea de ferro. Foi realizada a caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica. A caracterização estrutural revelou a diminuição da cristalinidade do feltro com o aumento do tempo de oxidação. A fração de ferro incorporado foi de 1,0% em massa. As interações elétricas de dupla camada e pseudocapacitância dos eletrodos foram identificadas a partir de voltametria cíclica e carga e descarga. Os resultados mostraram a influência dos cátions e ânions no processo eletroquímico.

**Palavras-chave:** Armazenamento de energia, Supercapacitores, Deposição espontânea, Oxidação.



PROCESSO DE CONVERSÃO DO  
CABELO CAUCASIANO EM  
FELTRO DE FIBRA DE CARBONO  
DE FILAMENTO OCO

G.C. Blanco<sup>1\*</sup>; M.G.C. Munhoz<sup>1</sup>; A.C. Rodrigues<sup>1</sup>;  
J.S. Marcuzzo; M.R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

\*blanco.sjc@gmail.com

## Resumo

Este trabalho apresenta uma análise da transformação de cabelos caucasianos com e sem coloração em feltro de fibra de carbono, tendo em vista, o redirecionamento e a utilização dos resíduos gerados em salões de beleza e barbearias. Os feltros de cabelo foram produzidos em escala laboratorial por agulhamento manual e posteriormente submetidos à oxidação e carbonização. Neste processo, foi possível obter um material termofixo tramado com filamentos em formato de tubos. Os resultados revelam que a coloração influenciou diretamente a característica topográfica dos filamentos. Em ambos os casos, com e sem coloração, as características indicam a obtenção de um material ativado. Estes resultados demonstram que o cabelo poderá se tornar uma fibra de carbono com alta área de superfície e elevada área específica, características desejáveis para uma futura aplicação como eletrodos de supercapacitor, peneira molecular ou ainda como scaffold para cultura celular.

**Palavras-chave:** Resíduo, Cabelo, Feltro, Fibra de Carbono, Supercapacitor.



## MATERIAL ABLATIVO A PARTIR DE FIBRA GEL DE PAN MODIFICADA PARA A INDÚSTRIA AEROESPACIAL

H.B. Ferreira<sup>1\*</sup>, L.C. Pardini<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> ITA; <sup>2</sup> ITA/DCTA

\*hbferreira@gmail.com

### Resumo

Sistemas de proteção térmica com materiais compósitos ablativos assumiram um papel relevante na indústria aeroespacial, muitas vezes com a resina fenólica como matriz. A fibra PAN é muito estratégica em diversas aplicações, entretanto, é altamente inflamável comprometendo seu uso como reforço em compósitos ablativos. Sendo assim, o presente estudo propõe a modificação superficial das fibras PAN têxteis através de hidrólise alcalina a fim de torna-las antichama. O KOH foi utilizado como agente hidrolisante e o Ca (OH)<sub>2</sub> como doador do elemento metálico refratário. Foi realizado um ensaio de ablação com tocha de plasma à ar e por Microscopia Óptica foi observada a região de transição entre material virgem e ablacionado. Por Microscopia Eletrônica de Varredura foi verificada a formação de poros, trincas e óxido de cálcio. A difusividade do compósito diminuiu em função da temperatura e considera-se que foi obtido de fato um material ablativo como o proposto.

**Palavras-chave:** Material ablativo, PAN antichama, sistemas de proteção térmica, fibra PAN modificada.



## EFEITO DO NANOTUBO DE CARBONO EM MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA A BASE DE CARBETO DE SILÍCIO

L.I. Medeiros<sup>1,2\*</sup>; N.C.F.L. Medeiros<sup>1,2</sup>; A.A.T. Souza<sup>1</sup>; G.F.B. Lenz e Silva<sup>3</sup>; G.A. Amaral-Labat<sup>3</sup>; A.F.N. Boss<sup>3</sup>; M.R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Santa Cruz

<sup>3</sup>Universidade de São Paulo

\*[limedeiros@uesc.br](mailto:limedeiros@uesc.br)

### Resumo

O trabalho tem como objetivo determinar a influência da adição do nanotubo de carbono no compósito formado por silicone e carbetto de silício na faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz. Através da análise dos resultados de permissividade complexa e refletividade, podemos perceber a contribuição de absorção eletromagnética do nanotubo no compósito. O melhor resultado obtido foi a amostra de 6 mm de espessura, onde a refletividade foi -45 dB em 16,6 GHz, o que equivale a uma atenuação de 99,99% da radiação incidente.

**Palavras-chave:** Carbono, Nanotubo de Carbono, Silicone, Permissividade

## Resume

This project involves the development of MAX carbon phases in a TiAl matrix composite as well as the study of different treatments to change the morphology of this phase to improve its mechanical properties.

The samples were created using the diffusion process, small cylinders of a TiAl alloy were cut to fit into a solid graphite crucible.

The heat treatments were developed at different temperatures, always followed by water quenching. The samples were studied using SEM and X-ray diffraction and Vickers hardness. The first morphological change could be observed for a treatment at 1300°C, indeed the MAX phases go from lamellar to globular but not homogeneously in the material. As higher temperature treatments were not successful, a thermomechanical treatment was applied at 1350°C with mechanical deformation. This result is the most conclusive because it is possible to see the MAX phase in globular form and in much larger quantities than in all previous treatments.

Finally, it has been seen that the MAX phases make the material tenacious and the hardness increase with the heat treatment's temperature.

**Keywords:** MAX phase, composite, heat treatments, mechanical properties

## 1. Introduction

The MAX phase is a carbide or nitride with the general formula:  $M_{n+1}AX_n$  with n between 1 and 3. M corresponds to a transition metal, A to an element (in pink in Fig. 1) and X to carbon or nitride.

Periodic table elements that form MAX phases [1]. The table highlights elements M (Transition metals), A (Aluminum, Gallium, Indium, Thallium), and X (Carbon, Nitrogen, Boron).

Fig. 1. Periodic table elements that form MAX phases [1]

## Elaboration and treatment of TiAl-MAX phase composites

Mathilde Clapson

\**clapson.mathilde@gmail.com*

In this case, carbon diffuses in the TiAl matrix, so M corresponds to titanium, A to aluminium and C to carbon. In addition, according to the general formula of the MAX phases, the only possible carbides are  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$ .

Based on the diffusion process, it was possible to create a first TiAl - MAX phase composite and study its microstructure with SEM (Fig. 2). The dark areas represent the MAX phases because they contain carbon, there are denser and lighter; less dense areas represent the TiAl matrix. In Figure 2, the MAX phase has crystallized into needles, which do not give optimal mechanical properties to the composite.

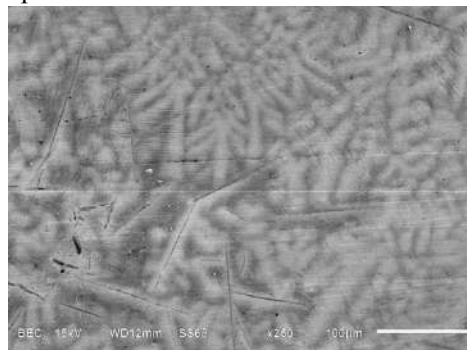


Fig. 2. SEM-BSE image of a TiAl-MAX phase composite without treatment

The problematic of this project is: what treatments can TiAl - MAX phase composite undergo to modify its microstructure in globular morphology and thus improve its mechanical properties?

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

The materials used for that project are composites with a metal TiAl matrix and carbon particles.

### 2.2. Methods

The cylindrical samples of a TiAl alloy were cut into small cylinders to fit into the solid graphite crucible. Once surrounded by this graphite crucible, the samples are brought in a liquid state in an induction furnace under an inert atmosphere at 1800°C. There is diffusion

of carbon atoms from the graphite to the inside of the Ti-Al alloy. Once these composites have cooled, they will undergo different heat treatments to change the microstructure and composition of the MAX phase.

### 3. Results and Discussions

The results of the Scanning Electron Microscope (SEM) made it possible to study the microstructure of the composite and in particular the MAX phases. For this purpose, backscattered electron images were produced. Chemical homogeneity could be measured and a qualitative analysis performed.

As seen in Fig 1, without heat treatments the MAX phase has crystallized into needles in the dark area where there is more carbon.

The first heat treatment was carried out at 1200°C but was not successful because the MAX phase morphology was still lamellar. The first morphological change was observed after a heat treatment at 1300°C, indeed the results are much more obvious when a globular MAX phase appears (Fig. 3). The needles are still present but in smaller quantities and the composite is much more homogeneous than in previous results.

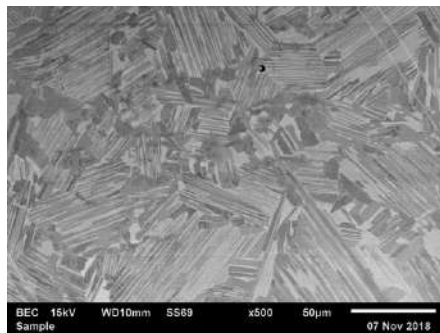


Fig. 3. SEM-BSE TiAl-phase MAX image of the sample treated at 1300°C

The composition of the phase did not change; we are still in the presence of  $Ti_2AlC$  as shown in the table below.

Spectre	C	Al	Ti	Cr	Nb
Atomic percentage	15,86	26,08	56,81	0,051	1,19

Tab. 1. Table of the compositions of the different elements of the MAX phase

To continue in the process of obtaining a more globular MAX phase, a new heat treatment at 1400°C was carried out. The results of the latter present below are unfortunately more disappointing. The MAX phase appears again

in the form of needles but this time much longer than the previous ones.

Finally, instead of continuing to increase the temperature of the heat treatment, it was decided to carry out a thermomechanical treatment for the final sample. To do this, the sample was placed in the oven at 1400°C and then removed after 30 min. A hammer blow was applied to the sample, the action had to be fast so that the sample did not lose its temperature.

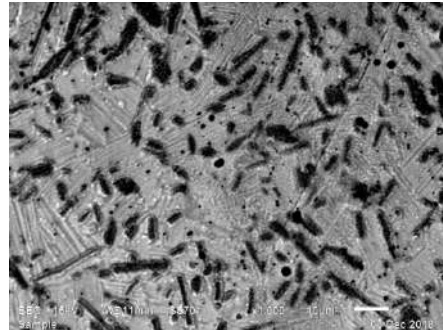


Fig. 4. SEM-BSE image after thermodynamic treatment at 1400°C

The analysis of this last sample shows a microstructure of the globular MAX phase in large quantities. The composite seems rather homogeneous, the MAX phases are well distributed in the matrix. Finally, there is no change in the composition of this MAX phase which is always  $Ti_2AlC$ .

Vickers hardness tests were performed on all samples to test the effect of MAX phases on the mechanical properties of the composite. The objective is to know if the different morphologies, i. e. needle and globular, have an influence on hardness.

Four tests were carried out on each sample to obtain a statistical value and therefore more reliable. The evolution of the hardness of the samples as a function of the heat treatment temperature is presented below in Fig 5.

Fig. 5. Hardness evolution as a function of heat treatment temperature

It is clearly visible that the hardness increases linearly with temperature. In conclusion, the hardness depends only on the



temperature of the heat treatment and therefore on the temperature gradient that occurs suddenly when the hardening is carried out. On the other hand, the morphology of the MAX phases has no influence on the hardness. Indeed, they are in the form of needles in samples treated at 1200°C and 1400°C and in globular form in the sample treated at 1300°C. Three points belonging to the right are aligned, so the morphology has no influence on the hardness.

As seen in Fig. 6, from 1200°C, the higher is the heat treatment temperature, the more the MAX phase dissolves. It is during hardening and therefore during sudden cooling that this MAX phase is reformed in larger and certainly harder quantities. The origin of this increase in hardness can be explained by comparing this cooling rate with that of the sample without treatment, cooled naturally in the furnace.

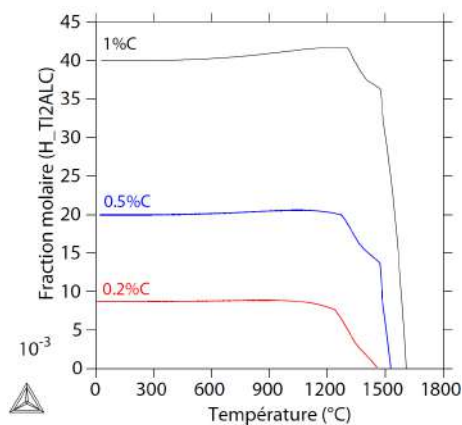


Fig. 6. Evolution of the molar fraction of the MAX  $Ti_2AlC$  phase according to its carbon composition

The evolution of the microstructures can also be explained through this graph (Fig. 6). It is important to know that by placing itself at more than 0.5% of carbon, a new carbide appears, titanium carbide, ICT. However, this carbide did not appear in our case, which is why it is best to place it at 0.2% carbon. Then, the curve at 0.2%C shows a drop in the MAX phase around 1250°C, it is at this temperature that the MAX phase begins to dissolve.

The first sample underwent a heat treatment at 1200°C, so the MAX phase had not dissolved at all and therefore after quenching, the structure was always the same, either in the form of needles.

The second sample was heat treated at 1300°C. In this case, the MAX phase began to

dissolve, but not all of it. As a result, the dissolved MAX phase portion, by cooling with quenching, was transformed into a globule by germination. Indeed, during a hardening process, the germination driving force is important. This explains the presence of globular phase but also in needle.

Finally, the last sample underwent a heat treatment at 1400°C. In this case, the MAX phase has completely dissolved. Following the hardening, the needle morphology is again present. It is possible to conclude by saying that the heat treatment at 1400°C was not necessary.

By observing the needles of the MAX phases affected by the Vickers indentation, we can see that they have resisted this deformation (Fig. 7). This rather surprising phenomenon is explained by the fact that the yield strength of the MAX phases is higher than the stress applied by the Vickers indenter. Thus when the test is finished, they return to their initial state without having undergone permanent deformation, so they deform elastically.

For this sample (Fig. 7), a non-square indentation could be observed, this diamond shape is probably due to the fact that the MAX lamellar phases are heterogeneously distributed in the matrix.

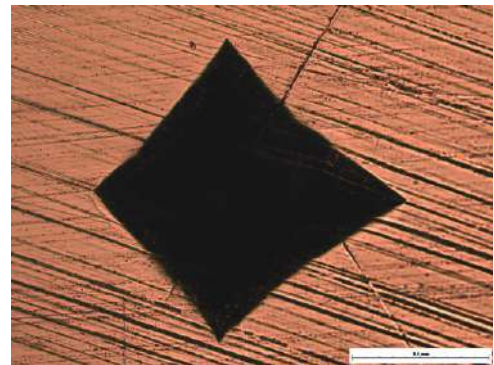


Fig. 7. Optical micrographs of the Vickers indentation on the sample without heat treatment (x200)

For the sample treated at 1300°C, it can be seen in Fig. 8 that the indentation is perfectly square. It should be recalled that this sample had globular MAX phases and was homogeneously distributed in the alloy. These two effects can be at the origin of this square indentation.

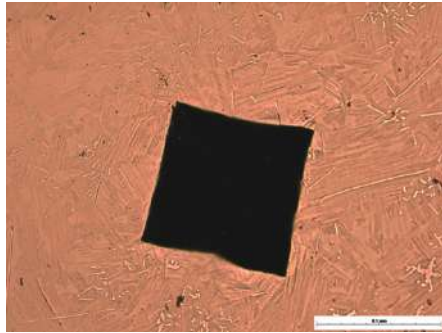


Fig. 8. Optical micrographs of the Vickers indentation on the specimen without heat treatment (x200)

A comparison between the hardness impressions made on this sample (Fig 8) and the TiAl alloy without MAX phases provided interesting conclusions. On the sample treated at 1300°C, no cracks appear around the impression. On the TiAl alloy, however, a strong crack appears around the indentation. This leads to the conclusion that the presence of MAX phases improves the toughness of this composite.

The overall composition of the composite is studied without taking carbon into account. Indeed, it is not included in the study because it would involve many diffraction peaks that would make the diffractogram unreadable and unusable. The aim is to determine which phase is present in the composite between TiAl (matrix)  $Ti_2Al$  and  $Ti_3Al$  (carbides of the MAX phase).

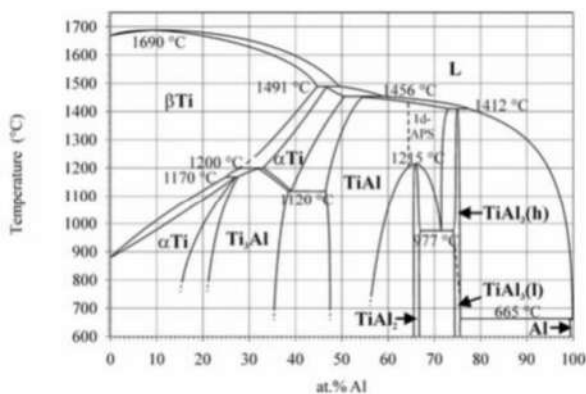


Fig. 9. TiAl phase diagram [3]

In order to better understand the phase change observed with the DRX process, it is necessary to study the equilibrium phase diagram of the TiAl binary system (Fig. 9). It is possible to visualize the different phases that will follow one another during the cooling for a composition of 48% aluminium and relate these observations to the composition observed experimentally.

At first, for a temperature below 1200°C, the most important phase is TiAl. This has been observed experimentally in Fig. 10.

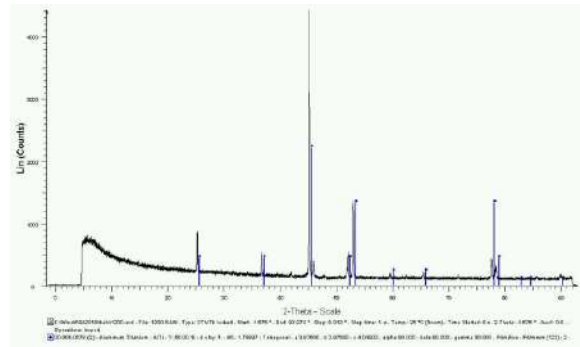


Fig. 10. TiAl Diffractogram of the sample with heat treatment at 1200°C

Then, with the results of the DRX, the phase change was observable between 1200°C and 1300°C, which is also the case on the diagram. However, there is a difference between the two studies. Indeed, on the diagram, it is clearly possible to see that the change occurs at a temperature above 1200°C. This new phase is the  $\alpha Ti$  phase which corresponds to  $Ti_3Al$ . Experimentally, this phase change could not be precisely observed at 1300°C. This could therefore be explained by the presence of MAX phase in globular form which is present in large quantities in the dendritic TiAl matrix.

The results of DRX were therefore disturbed by the MAX phase at 1300°C but it had no effect at 1200°C and in the sample without treatment because it was present in the form of fine needles.

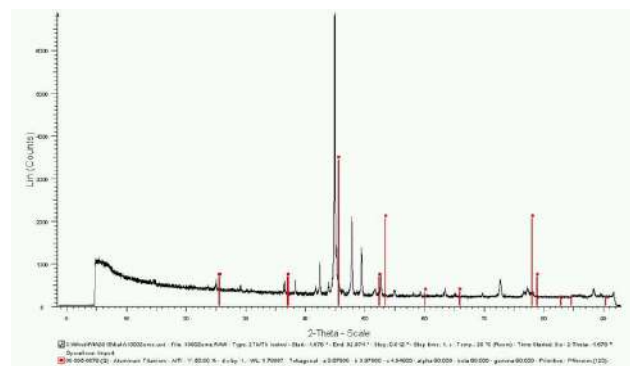


Fig. 11. TiAl Diffractogram of the sample with heat treatment at 1300°C

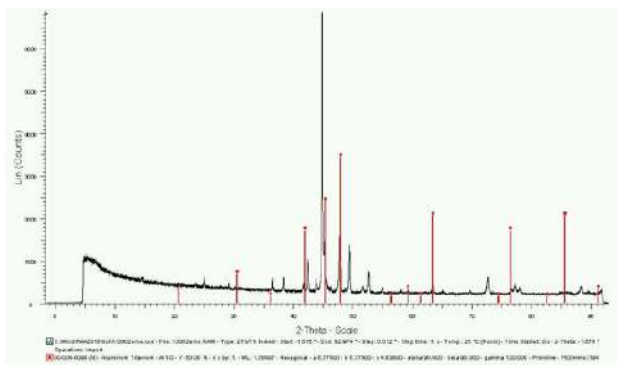


Fig. 12.  $Ti_3Al$  Diffractogram of the sample with heat treatment at  $1300^{\circ}C$

According to these diffractograms, the overall composition of the composite does not correspond to either  $TiAl$  (Fig. 11) or  $Ti_3Al$  (Fig. 12). The hypothesis is that the overall composition is a mixture of these phases. Indeed, at  $1300^{\circ}C$ , the MAX phases are no longer in the form of thin needles but in a more globular form and thus have a concrete influence on the overall composition of the composite.

#### 4. Conclusion

Thanks to the various experiments carried out, it was possible to highlight the evolution of microstructure in the composite as a function of heat or thermomechanical treatments and what these changes have brought in terms of mechanical properties such as hardness or toughness.

Indeed, it was noticed that the globular microstructure appeared, initially, following heat treatment at  $1300^{\circ}C$  without mechanical deformation. As the objective had not yet been achieved, a new heat treatment at  $1400^{\circ}C$  was carried out, which unfortunately was not conclusive. Finally, following a thermo-mechanical treatment, the MAX phase was present in large quantities in globular form only.

In another parallel part, the aim was to find out when the phase change in the  $TiAl$  alloy occurs. Thanks to the X-ray diffraction analysis, the phase change was observable at  $1300^{\circ}C$ . Indeed, at this temperature a new phase,  $Ti_3Al$ , appeared in mixture with the  $TiAl$  phase.

In order to compare the mechanical properties, Vickers hardness tests were carried out. It was found that hardness increased linearly with temperature and depended on the distribution of the MAX phase in the material. Indeed, when

the latter was evenly distributed, the hardness was improved. In addition, observation under the microscope may have led to the conclusion that the MAX phases made the material tenacious.

Finally, it would have been interesting to be able to carry out a hardness test on the sample that had undergone mechanical deformation. This could have made it possible to understand the influence of the MAX phases in globular form on hardness. Indeed, this could not be possible due to an applied mechanical deformation rate that was too high. A more optimal technique could have resulted in a sample capable of undergoing a hardness test.

#### References

- [1] Maxime SOKOL, Varun NATU, Sankalp KOTA, and Michel W. BARSOUM. On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends in Chemistry*, May 2019, Vol. 1, No. 2
- [2] Project report: Development of  $TiAl$  composites MAX phase by carbon diffusion. Materials. Nancy, EEIGM, 2017.
- [3] PARIS Antoine. Etude des Transformations de Phase dans des Alliages base  $TiAl$  faiblement alliés en Silicium. Matériaux. UNIVERSITÉ DE LORRAINE, 2015. Français.
- [4] Zongjian Feng, Peiling Ke, Aiyang Wang. Preparation of  $Ti_2AlC$  MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment. *Journal of Materials Science & Technology*, 30 Octobre 2015.
- [5] Caractérisation chimique et structurale des transformations de phase dans l'alliage  $Ti17$ . Caractérisation des matériaux. Nancy, EEIGM, 2017.



CARACTERIZAÇÃO  
ELETROMAGNÉTICA DO  
COMPÓSITO SILICONE@SiC/NF  
EM MATRIZ POLIMÉRICA

N.C.F.L. Medeiros<sup>1,2\*</sup>; L.I. Medeiros<sup>1,2</sup>,  
A.A.T. Souza<sup>1</sup>; G.F.B. Lenz e Silva<sup>3</sup>, A.F.N.  
Boss<sup>3</sup>; G.A. Amaral-Labat<sup>3</sup> M.R. Baldan<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;  
<sup>2</sup> Universidade Estadual de Santa Cruz;  
<sup>3</sup> Universidade de São Paulo  
\*ncflmedeiros@uesc.br

### Resumo

Este trabalho apresenta as propriedades eletromagnéticas de um Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética (MARE) feito a partir de Carbetto de Silício (SiC) e Negro de Fumo (NF) como aditivos. O compósito Silicone@SiC/NF foi feito utilizando 70 wt% de matriz de silicone e variando as concentrações do aditivo em 3 wt%, 2 wt% e 1 wt% de NF com 27 wt%, 28 wt% e 29 wt% de SiC, respectivamente. A estrutura química e a morfologia das partículas de SiC e NF foram analisadas através de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades dielétricas dos MAREs foram obtidas por meio do analisador de rede vetorial na faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz. Os resultados de refletividade mostraram que o compósito Silicone@SiC/NF com 9 wt% de SiC apresentou a melhor absorção de radiação eletromagnética, chegando a - 47,95 dB em 16,8 GHz com uma amostra de 5,50 mm de espessura. Palavras-chave: MARE, material absorvedor de radiação eletromagnética, refletividade, permissividade, material dielétrico.

**Palavras-chave:** MARE, material absorvedor de radiação eletromagnética, refletividade, permissividade, material dielétrico.



## **Análise tribológica de compósito CRFC fabricado a partir fibra de carbono reciclada**

A.H. Kavamata<sup>1</sup>, M.A.M. Souza<sup>2</sup>, L.C. Pardini<sup>2</sup>,  
R.C.M. Sales-Contini<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Tecnologia de SJC - SP-Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Aeronáutica e Espaço- SP –Brasil

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

### **Resumo**

Os compósitos poliméricos reforçados com fibra carbono (CRFC) estão entre os materiais mais utilizados na indústria aeronáutica, porém, os resíduos de descarte relacionados a eles já são um item de discussão para a questão ambiental, pois não são biodegradáveis. Seguindo a tendência de reprocessamento no ciclo fabril, este trabalho tem o objetivo de utilizar resíduos de PRFC para o desenvolvimento de um compósito de carbono reforçado com fibra de carbono (CRFC) visando a produção de um compósito com aplicações diversas, tais como sistemas de frenagem ou proteções térmicas. Os resíduos foram pirolisados em atmosfera de Ar a 500°C para a recuperação da fibra de carbono (FC). A FC reciclada foi impregnada com resina fenólica e Si e carbonizada a temperaturas superiores a 1500°C, originando um compósito de matriz híbrida de C e SiC reforçado com FC (CRFCR/SiC) que foi submetido a ensaios tribológicos do tipo pino sobre disco e comparado a um compósito híbrido similar produzido com FC virgens. Os resultados mostraram que o material reciclado apresenta coeficiente de fricção dinâmico (CoF) similar ao material virgem, ~0,15, porém uma taxa de desgaste 40% superior ao material produzido com FC virgem.

**Palavras-chave:** Fibra de carbono reciclada, Ensaios tribológicos, Pino sobre disco



## Fractographic analyses of bonded composite stiffened panels subjected to post-buckling fatigue tests

R.C.M. Sales-Contini<sup>1\*</sup>, G.M. Cândido<sup>2</sup>, M.V. Donadon<sup>2</sup>  
*<sup>1</sup>Divisão de Engenharia Aeronáutica - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos*  
*<sup>2</sup>Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos - Professor Jessen Vidal; São José dos Campos*  
*\*rita.sales@fatec.sp.gov.br*

### Abstract

To better understand and predict the behavior of composite bonded structures over an aircraft's life cycle is important to know how the delamination process takes place between the stiffener and panel interfaces. Then, the goal of this research is to correlate the mechanical results with the fracture aspects of co-bonded composite stiffened panels subjected to a post-buckling fatigue tests at room temperature ambient condition (RTA). During the fatigue tests, it was not observed stiffener failure, only in the interface region between the panel and stiffener. In this interface, the fracture aspects were analyzed using the scanning electronic microscopy (SEM) technique. Fatigue failure aspects were represented by rollers and striations. It was observed that the specimens presented adhesive failure in the beginning of delamination process followed by the interlaminar failure. During the residual strength test, the stiffener suffered a catastrophic failure, such as longitudinal cracking, fiber bridging and wedge splitting. How these failure processes happened will be discussed herein.

**Key-words:** bonded panels, fractographic analyses, post buckling fatigue tests.

DESENVOLVIMENTO DE UM  
MODELO ANALÍTICO PARA  
PREVISÃO DA CAPACIDADE DE  
ABSORÇÃO DE ENERGIA DE  
IMPACTO EM COMPÓSITOS  
TERMOPLÁSTICOS  
COMMINGLED REFORÇADOS  
COM FIBRA DE CARBONO

R. M. Di Benedetto<sup>1\*</sup>; E. C. Botelho<sup>1</sup>, A. C. Ancelotti  
Junior<sup>2</sup>, E. J. G. Putini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Materiais e Tecnologia,  
Universidade Estadual Paulista-UNESP

<sup>2</sup>Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade  
Federal de Itajubá-UNIFEI

\*ricardo@ntc.eng.br

### Resumo

A capacidade de absorção de energia dos compósitos termoplásticos estruturais é associada à cinética de degradação térmica da matriz polimérica. O proposto estudo aborda o desenvolvimento de um modelo analítico de regressão múltipla capaz de prever a absorção de energia de impacto de compósitos *commingled*, considerando os parâmetros de processamento, as propriedades da matriz e a cinética de degradação térmica. O modelo foi desenvolvido com base na resposta do compósito de fibra de carbono/poliamida 6 (FC/PA6) no teste de impacto de baixa velocidade (LVI). Os limites de degradação térmica foram obtidos por meio do método isoconversional de Friedman e os parâmetros de processamento pela lei de Darcy. O modelo analítico foi capaz de prever a absorção de energia de impacto do material em diferentes temperaturas e tempos de processamento, revelando a superfície de resposta associada à energia dissipada.

**Palavras-chave:** Compósito *commingled*, cinética de degradação, modelo de regressão múltipla, teste de impacto.

### Abstract

The energy absorption capability of commingled composites is associated with the matrix thermal degradation kinetics. A multiple

regression model was developed in order to predict the impact energy absorption. The analytical model considered processing parameters, matrix properties and thermal degradation kinetics as input variables. Furthermore, the model has been developed based on the carbon fiber/polyamide 6 commingled composite response on the low velocity impact test. Furthermore, the thermal degradation limits have been provided by the Friedman's isoconversional method and the processing parameters by the Darcy's law. The analytical model was able to predict the commingled composite impact energy absorption in different temperatures and processing times revealing the response surface associated with the dissipated energy.

**Keywords:** commingled composites, thermal degradation kinetics, multiple regression model, low velocity impact test

### 1. Introdução

A consolidação de compósitos termoplásticos do tipo *commingled* envolve um conjunto de parâmetros de processamento que, combinados às propriedades térmicas da matriz, afetam diretamente a capacidade de absorção de energia da estrutura em um evento de impacto<sup>[1]</sup>. Compreender o desempenho do material em absorver energia associado ao nível de degradação termo-oxidativa da matriz termoplástica durante a consolidação é um desafio complexo que requer o

desenvolvimento de métodos e modelos, de modo a otimizar o processamento do compósito.

A resistência a colisão, do inglês *crashworthiness*, lida com a segurança humana em um eventual acidente automotivo e relaciona-se com melhorias na absorção de energia dos materiais compósitos<sup>[2-4]</sup>. Essa capacidade avalia a absorção de energia por meio de mecanismos e modos de falha controlados<sup>[5]</sup>, que permitem a manutenção gradual no perfil de carga durante a absorção<sup>[6,7]</sup>. O interesse no uso de materiais compósitos estruturais em componentes para a indústria automobilística está aumentando consideravelmente nos últimos anos, motivado pela fabricação de veículos híbridos e elétricos<sup>[8,9]</sup>, os quais requerem redução de peso.

A complexidade dos mecanismos de falha que ocorrem no material compósito dificulta sua caracterização e a previsão de seu comportamento em uma eventual colisão. Materiais compósitos avançados usados em estruturas de veículos devem ser capazes de fornecer altos níveis de segurança contra acidentes, para que os requisitos de certificação de falhas sejam atendidos<sup>[10,11]</sup>. Portanto, entender os mecanismos de fratura e o comportamento de um material compósito em um evento de impacto<sup>[12,13]</sup> torna-se um importante campo de estudo<sup>[14]</sup>.

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de absorção de energia do material compósito *commingled* em função dos parâmetros de processamento, das propriedades da matriz e da cinética de degradação térmica. Finalmente, um modelo de regressão múltipla foi desenvolvido considerando a energia absorvida no teste de impacto de baixa velocidade.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

As fibras de carbono utilizadas na tecelagem foram fornecidas pela empresa

Toho-Tenax® e possuem a especificação técnica HTS40 T300 12k. A poliamida 6 foi fornecida pela empresa Concordia Manufacturing, em forma de fibra (Concordia Nylon 6 - 900/72), para permitir a tecelagem do tecido conjugado, o *commingled*. Por fim, o tecido *commingled* FC/PA6 usado neste estudo foi fabricado e fornecido pela empresa Texiglass Ltda.

### 2.2. Metodologia

O processamento por consolidação sob pressão foi realizado por meio da prensa hidráulica Solab SL-12/150 conforme revelada na Figura 1. Para tanto, os compósitos de 5 camadas [0/90]<sup>5</sup> foram fabricados com diferentes ciclos de processamento, em temperatura de patamar de 240°C, 250°C, 260°C, 270°C e 280°C, considerando 20 min de tempo de imersão, calculado por meio de equação de Darcy<sup>[15]</sup> (Equação 1).

$$t_{imp} = \frac{\eta D_p^2}{2KP} \quad (1)$$

Em que,  $t_{imp}$  é o tempo de impregnação,  $D_p$  é o comprimento de impregnação,  $K$  é o coeficiente de permeabilidade das fibras de reforço,  $\eta$  é a viscosidade do polímero e  $P$  é a pressão aplicada.

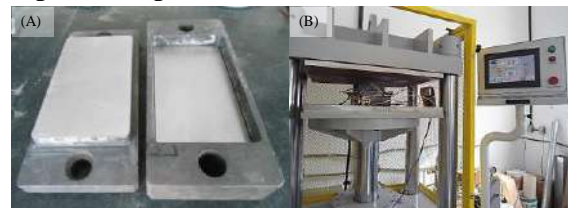


Fig. 1 – Sistemas utilizados no processamento do compósito FC/PA6. (A) Molde metálico plano retificado. (B) Dispositivo montado na prensa hidráulica.

O teste de impacto por queda livre de peso (*drop-weight impact test*) foi realizado de acordo com o método de teste padrão contido na norma ASTM D7136/D7136M. As amostras de 3mm de espessura foram usinadas com 152,4 mm de comprimento e 101,6 mm de largura. O equipamento Dynatup 9200 é um dispositivo de impacto que possui uma torre com mecanismo de guia de coluna dupla, no qual um punção é liberado de uma determinada altura e, em



queda livre, choca-se com a amostra ao final do trajeto. O teste foi realizado com punção esférico de 15,8mm de medida padrão e 0,45 kg de massa. A altura de queda livre ( $h=589$  mm) foi calculada de acordo com as especificações contidas na norma, a qual considera uma energia de impacto de 28,81J para esse tipo de material.

O modelo cinético isoconversional de Friedman foi escolhido para determinar os parâmetros cinéticos da reação de degradação, pois é o método mais comum para polímeros e fornece uma maneira direta de avaliar a energia de ativação efetiva em função da extensão da reação. O comportamento de degradação da matriz de PA foi estudado e caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), realizada em um equipamento Mettler Toledo AE 240 TG. A cinética de degradação em polímeros pode ser descrita pela Equação 2, em que  $\alpha$  representa o grau de degradação,  $t$  é o tempo,  $k(T)$  é a constante dependente de temperatura ( $T$ ) e  $f(\alpha)$  é o modelo de reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Para tanto, amostras de aproximadamente 10 mg de PA foram submetidas a ciclos de aquecimento de 0°C a 600°C em três diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15°C/min) em atmosfera oxidante (ar ambiente).

Por fim, o modelo de regressão múltipla foi desenvolvido por meio do software Rstudio® pelo método de seleção de variáveis do tipo *stepwise* e pela determinação da escolha do modelo pelo critério de Akaike.

### 3. Resultados e Discussões

Considerando que o objetivo do estudo de degradação apresentado é sugerir um ciclo térmico que assegure as propriedades finais do material, o limite de tolerância à degradação foi estabelecido como 5% e a previsão foi feita nesse grau, conforme apresentado na Figura 2, como consequência da aplicação do método isoconversional de Friedman.

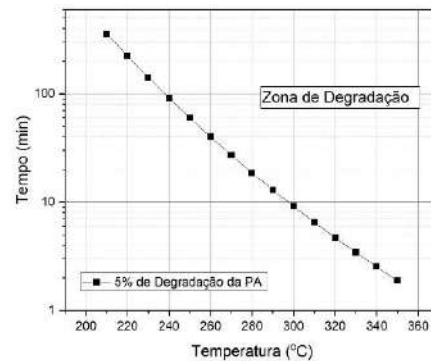


Fig. 2 – Previsão de tempo em função da temperatura para 5% de grau de degradação da matriz de PA.

A interpretação do gráfico sugere que o compósito FC/PA6 pode ser processado a partir de 220°C (temperatura de fusão aproximada para a matriz PA) à 350°C (temperatura de degradação aproximada para a matriz) sem atingir mais de 5% de degradação se o tempo de processamento está sob os limites da curva.

Os resultados do ensaio de impacto por queda livre de peso estão revelados na Figura 3. O gráfico representa a energia absorvida em função da deflexão do material, causado pelo contato do punção em queda livre sob a superfície da amostra.

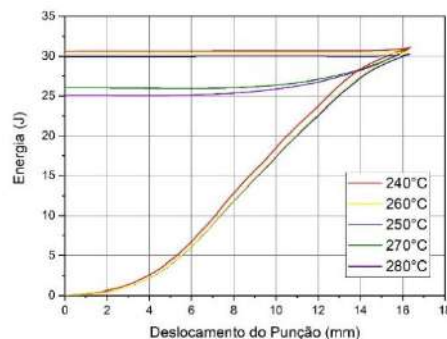


Fig. 3 – Energia dissipada versus deslocamento

O compósito *commingled* FC/PA6 apresentou redução na capacidade de absorver energia de impacto após a temperatura de 260°C em decorrência do efeito de degradação térmica da matriz.

A energia absorvida em um evento de impacto pode ser definida por meio da Equação 3, que considera o efeito da degradação térmica durante o aquecimento e das propriedades do material compósito:

$$AEI = \beta_0 + \beta_1 \left( \frac{-E_a}{\ln\left(\frac{\alpha}{A\alpha - t}\right)} \right) + \beta_2 \left( \frac{\eta D_p^2}{2KP} \right) \quad (3)$$

Em que,  $AEI$  é a absorção de energia de impacto e  $\beta$  os coeficientes da regressão. Os termos da Equação 3 foram definidos pela lei de Darcy e pela cinética de degradação térmica da PA6.

A Figura 4 revela a superfície de resposta gerada pelo modelo desenvolvido.

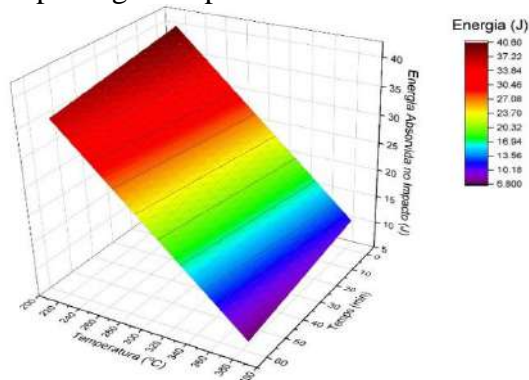


Fig. 4 – Absorção de energia determinada pelo ensaio de impacto.

#### 4. Conclusões

A degradação termo-oxidativa da matriz polimérica afeta a capacidade de absorção de energia do compósito termoplástico quando a temperatura de processamento excede os limites previstos no estudo de degradação.

A superfície de resposta gerada pelo modelo de regressão múltipla foi capaz de indicar a dissipação de energia do impacto em baixa velocidade, considerando parâmetros de processamento, propriedades e cinética de degradação da matriz. A principal descoberta deste trabalho está relacionada ao uso de um método de cinética de degradação térmica, às propriedades da matriz e aos parâmetros de processamento para criar uma alternativa para indicar a capacidade do material compósito em absorver energia e aumentar a capacidade de colisão.

#### Agradecimentos

FAPESP (projeto 2018/24964-2)  
FINEP (projeto 0.1.13.0169.00.)  
Texiglass Ltda.

#### Referências

[1] DI BENEDETTO, R. M. et al. Crashworthiness and Impact Energy Absorption Study Considering the CF/PA Commingled Composite Processing Optimization. *Mater Res.* 2017;20(2):792-799.

[2] HEIDE J. E-Coat Sustainable Long-Fibre Thermoplastic Composites for Structural Automotive Applications. In: *Conference on Innovative Developments for Lightweight Vehicle Structures*. Wolfsburg, Germany; 2009.

[3] KORICH, E. et al. Crashworthiness Analysis of Composite and Thermoplastic Foam Structure for Automotive Bumper Subsystem. In: *Advanced Composite Materials for Automotive Applications: Structural Integrity and Crashworthiness*. 2014:129-147.

[4] ZHANG, Z. et al. Crashworthiness of different composite tubes by experiments and simulations. *Compos Part B Eng.* 2018;143:86-95.

[5] REN, Y. et al. A progressive intraply material deterioration and delamination based failure model for the crashworthiness of fabric composite corrugated beam: Parameter sensitivity analysis. *Compos Part B Eng.* 2018;135:49-71.

[6] GARNER, D. M. et al. Test methods for composites crashworthiness: A review. *J Adv Mater.* 2008;40(4):5-26.

[7] THORNTON, P. H. Energy absorption in composite structures. *Compos Mater.* 1979;13(1):247.

[8] CARRUTHERS, J. J. et al. Energy Absorption Capability and Crashworthiness of Composite Material Structures: A Review. *Appl Mech Rev.* 1998;51(10):1-15.

[9] JACOB, G. C. et al. Energy Absorption in Polymer Composites for Automotive Crashworthiness. *J Compos Mater.* 2002;36(7):813-850.

[10] WADE B. Capturing the Energy Absorbing Mechanisms of Composite Structures under Crash Loading. 2014.

[11] BISAGNI C. Experimental investigation of the collapse modes and energy absorption characteristics of composite tubes. *Int J Crashworthiness.* 2009;14(4):365-378.

[12] DI BENEDETTO, R. M. et al. Impact Energy Absorption Capability of Thermoplastic Commingled Composites. *Compos Part B Eng.* 2019;176(1):1-29.

[13] DI BENEDETTO, R. M. et al. Energy absorption study considering crush test on carbon fiber/epoxy and carbon fiber/polyurethane structural composite beams. *Compos Struct.* 2018;203(1):242-253.

[14] HAMOUDA, A. M. S. et al. Testing of composite materials at high rates of strain: Advances and challenges. *J Mater Process Technol.* 1998;77(1):327-336.

[15] SASTRY, A. M. Impregnation and Consolidation Phenomena. *Compr Compos Mater.* 2000;2(1):609-622.



ESFERAS DE  
CARBONO/POLIPIRROL SOBRE  
FILTRO DE CARBONO ATIVADO  
PARA ELETRODOS DE  
SUPERCAPACITORES

M. G. C. Munhoz<sup>1</sup>; A. C. Rodrigues<sup>1</sup>; J. S.  
Marcuzzo<sup>2</sup>; G. F. B. Lenz e Silva<sup>3</sup>; Amaral-Labat, G.  
A.<sup>3</sup>; M. R. Baldan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE;

<sup>2</sup>Instituto Federal de São Paulo – IFSP; <sup>3</sup>Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo

\*mauricio.baldan@inpe.br

## Resumo

Materiais carbonosos com elevada área superficial têm sido extensivamente estudados para aumentar o desempenho de dispositivos de armazenamento de energia, especialmente os supercapacitores. Estes materiais podem apresentar características importantes quando combinados de forma tridimensional a outros materiais condutores. Neste trabalho esferas de carbono e polipirrol foram depositadas em um filtro de fibra de carbono ativado, formando uma estrutura tridimensional para serem avaliados como eletrodos de supercapacitores. A morfologia e estrutura química do composto ternário originado foram caracterizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da espectroscopia Raman, respectivamente. O material também foi caracterizado eletroquimicamente em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) apresentando elevados valores de capacitância.

**Palavras-chave:** Armazenamento de energia, Supercapacitores, Esferas de Carbono, Compósito Carbono-Polipirrol.



OBTENÇÃO DE NANOFIOS DE  
CARBONO A PARTIR DE  
COPOLÍMERO DE PAN  
ELETROFIADOS PARA ESTUDO  
DE APLICAÇÃO COMO  
SUPERCAPACITORES

H.M.S. Costa<sup>1\*</sup>; V.F. Rodrigues<sup>1</sup>; J.T. Matsushima<sup>1,2</sup>  
M.R. Baldan<sup>2</sup>; R.C.M. Sales<sup>1</sup>

<sup>1</sup> FATEC São José dos Campos; <sup>2</sup> INPE-CTE-LABAS-  
São José dos Campos

[\\*hugomoreiracosta@hotmail.com](mailto:hugomoreiracosta@hotmail.com)

### Resumo

Este trabalho apresenta os resultados obtidos do processo de carbonização de mantas eletrofiadas a partir de solução de PAN- Homopolímero) PAN 6%-Acrilato de Metila com dimetilformamida com o intuito de obter material para uso em supercapacitores. Após a carbonização a 900°C/ 5min, as mantas foram analisadas por MEV e apresentaram fibras de superfície lisa de tamanho nanométrico dispersas aleatoriamente. Para obtenção das características capacitivas foram realizados levantamento das curvas carga/ descarga por análise cronopotenciométrica, aonde foi possível observar as melhores características relacionadas a capacitância específica e estabilidade de ciclagem em baixas correntes aplicadas para as amostras de PAN 6% Acrilato de Metila. Os resultados obtidos demonstraram que o material apresentou grande potencial para aplicação proposta.

**Palavras-chave:** Armazenamento de energia, Supercapacitores, Esferas de Carbono, Compósito Carbono-Polipirrol.



## PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS DO COMPÓSITO DE GRAFITE-SILICONE NA BANDA X

P. I. G. Tenório\*; R. C. Portes M. L. M. Gomes; M. A. Amaral Júnior; B. H. K. Lopes; R. C. Toledo; S. L. Mineiro; M. R. Baldan  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
\*plinioivo@msn.com

### Resumo

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) têm objetivo é atenuar ou absorver a radiação incidente, dissipando-a em forma de calor. Esses materiais são aplicados em vários setores civis e militares. Dentre os compostos utilizados para essa aplicação o carbono tem se destacado pela sua alta perda dielétrica. Nesse estudo, o compósito silicone + grafite esfoliado (99:1 em massa) foi produzido com o objetivo de verificar suas propriedades eletromagnéticas para possível aplicação como MARE. O grafite esfoliado foi obtido a partir da reação química com  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$  e  $FeCl_2$ . Dois tratamentos térmicos foram realizados, com  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e com  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . As propriedades eletromagnéticas foram obtidas pelo método de guia de onda em analisador de rede vetorial (VNA) na faixa de frequência da banda X. Os resultados indicaram melhoria significativa na refletividade dos compósitos produzidos com grafite esfoliado em comparação com os compósitos reforçados com grafite.

**Palavras-chave:** Grafite, MARE, Grafite esfoliado, banda X.



## SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO AMINO FUNCIONALIZADOS POR REAÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS

L. De L. Ferreira<sup>1,2</sup>; M. L. M. Rocco<sup>3</sup>; H. D. R. Calado<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil <sup>2</sup>Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno - CTNano/UFMG, Belo Horizonte, Brasil <sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

\*hallendaniel@yahoo.com.br

### Resumo

A versatilidade de aplicação de nanotubos de carbono em diversos setores do mercado está, na maioria dos casos, em conflito com a tendência de aglomeração dos tubos. Uma alternativa para minimização deste efeito é a inserção de funcionalizações em sua superfície, que diminui a interação de van Der Waals entre eles. Neste trabalho, nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram oxidados, por meio de tratamento ácido, e posteriormente funcionalizados com aminas, DAP e TEPA, por reação assistida por micro-ondas. A eficiência de amino-funcionalização utilizando a nova rota de síntese pôde ser comprovada por meio de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, amino-funcionalização, micro-ondas.

### Agradecimentos

O apoio financeiro da Fapemig (TEC-APQ-02715-14), CNPQ/MCTI (457586/2014-1) e CAPES. À Amanda Garcez pelas discussões importantes.



## ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND: OPORTUNIDADES DE PESQUISA

R. A. S. Horta<sup>1</sup>, J. N. de Paula<sup>1</sup>; R. C. de  
Azevedo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>CEFET-MG

\* ricardocivil92@gmail.com

### Resumo

Nos últimos anos tem crescido o interesse da indústria da construção no desenvolvimento de materiais mais duráveis e de maior desempenho mecânico. Dentre estes materiais, destacam-se os compósitos de cimento reforçados com óxido de grafeno (GO). Com o objetivo de investigar as alterações nas propriedades de materiais cimentícios reforçados com GO, realizou-se, neste trabalho, uma revisão sistêmica da literatura com base na metodologia ProKnow-C, (Knowledge Development Process – Constructivist). Por meio desta metodologia, selecionou-se 13 artigos de relevância e reconhecimento científico a partir de uma amostra bruta de 954 artigos. O portfólio bibliográfico obtido foi analisado sob a ótica de sete lentes de pesquisa: técnicas de dispersão, meio de dispersão, testes de caracterização, teor ótimo de adição, relação água-cimento, comportamento reológico e propriedades mecânicas. Com este trabalho, busca-se incentivar o uso dos processos estruturados para a seleção e evidencição de artigos, criando referenciais teóricos consistentes para o suporte de pesquisas futuras.

**Palavras-chave:** Nanomateriais; Compósitos de cimento; Óxido de grafeno; Comportamento reológico; Propriedades mecânicas.



## RECICLAGEM DE FIBRAS DE CARBONO ORIUNDAS DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS DE MATRIZ EPÓXI POR PROCESSO TÉRMICO DE PIROLISE E APLICAÇÃO COMO MATERIAIS DE ELETRODO EM SUPERCAPACITORES

V.E. Rodrigues <sup>1\*</sup>; H.M.S. Costa<sup>1</sup>; M.R. Baldan<sup>2</sup>; R.C. M. Sales<sup>1</sup>; J.T. Matsushima<sup>2</sup>

<sup>1</sup>FATEC São José dos Campos; <sup>2</sup>INPE-CTE-LABAS

\*valdinei.rodrigues@fatec.sp.gov.br

### Resumo

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono tem uma utilização cada vez maior indústria aeronáutica, devido as suas excelentes propriedades: mecânica e baixa massa específica. A disposição final se dá em geral nos aterros sanitários ou incineração, portanto a reciclagem é necessária. No setor energético, fibras de carbono são bons materiais de armazenamento de energia, suas características condutoras e capacitivas a qualificam para eletrodo em supercapacitores. Neste trabalho, estudaram-se as oxidações termoquímicas e químicas da fibra de carbono afim de aplica-las. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica e curvas de carga e descarga, revelando que a oxidação termoquímica tem grandes vantagens em relação à química. E a caracterização morfológica foi realizada utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV, onde pode-se observar a presença de poros, justificando a melhor resposta da fibra oxidada termicamente em oposição a química.

Palavras-chave: Fibra de Carbono, Pirólise, Supercapacitores.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto PIBIC juntamente com Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), os quais permitiram o desenvolvimento do projeto, este com a estrutura física, laboratórios e equipamentos, já aquele com fornecimento da bolsa de iniciação científica a qual custeia o projeto (#5498/2016\_CPS e PIBIC\_CNPQ #143500/2019-8).





INVESTIGATION OF SUSTAINABLE  
POROUS CARBON AS RADAR  
ABSORBING MATERIAL

A. F. N. Boss<sup>1\*</sup>, H. R. Ferreira<sup>2</sup>, F. L. Braghiroli<sup>3,4</sup>,  
G. A. Amaral-Labat<sup>1</sup>, A. A. T. Souza<sup>5</sup>, H. Bouafif<sup>4</sup>,  
A. Koubaa<sup>3</sup>, M. R. Baldan<sup>5</sup>, G. F. B. Lenz e Silva<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Universidade de São Paulo; <sup>2</sup> Instituto Federal de  
São Paulo; <sup>3</sup> Université du Québec en Abitibi-  
Témiscamingue; <sup>4</sup> Centre Technologique des Résidus  
Industriels; <sup>5</sup> Instituto Nacional de Pesquisas  
Espaciais  
\*alan.boss@usp.br

**Abstract**

Radar Absorbing Materials (RAMs) are composite materials able to attenuate the reflection of an incident electromagnetic wave. Usually, RAMs are made of a polymeric matrix and an electromagnetic absorbent filler, such as silicon carbide or carbon black. Several materials have been investigated as potential fillers, aiming on the improvement of the reflection loss (RL) and its frequency broadening. In this paper, we investigate biochar as a potential filler. Biochar is a sustainable porous carbon made from biomass waste. We characterized five different composites, ranging from 1 wt.% to 5 wt.% of biochar in the silicone rubber. Although the RL did not present a significant result, biochar RAMs can be applied on a multilayer structure, that is able to attenuate the RL up to -32 dB at 8.2 GHz.

**Keywords:** Biochar, permittivity, RAM, sustainability, reflectivity

## MONITORING AGEING OF RESOL TYPE PHENOLIC RESIN BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Luiz C. Pardini<sup>1\*</sup>; A. Ferreira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ITA/DCTA; <sup>2</sup>IAE/DCTA

\*luizpardini@gmail.com

### Abstract

Phenolic resins are the most common matrix for carbon materials. They are available in various forms, i.e., from powder to liquid. As so, they can be processed by various means, such as autoclave molding or compression molding. As any other thermoset resin, shelf life is a key issue for processing because during curing the resulted component, in the form of a composite or bulk piece, can be prone to have undesirable pore volume that compromise properties. Many techniques can be used to monitor the advancement of crosslink, such as, calorimetric technique (DSC), spectrometric technique (FTIR), rheometric techniques, among others. In this work, the electrical properties, in the form of impedance spectroscopy, was used. The dielectric constant, loss factor  $\epsilon$  electrical conductivity were the main parameters to be measured as a function of ageing time.

**Key-words:** Phenolic resin, ageing, impedance spectroscopy.

**Palavras-chave:** Resina fenólica, envelhecimento, espectroscopia de impedância.

### 1. Introduction

Phenolic resol and novolak resins are commonly used for manufacturing of composite materials. Resol type is used as the wetting agent whilst novolak type is used as a binder. Resol is a liquid resin obtained in the reaction of phenol with formaldehyde in a alkaline medium by using excess of formaldehyde. Resol forms

a mixture which might be cured at elevated temperature. The main advantage of phenolic resins is their low price while the main disadvantage of these resins is their instability during storage. In the case of resol type resin, the ageing results in an increase of its viscosity that hinders uniform wetting of reinforcements in the form of fabrics or particles<sup>[1]</sup>.

In this work, it is proposed a reliable, simple and inexpensive technique used to evaluate the ageing of resol type phenolic resin, the impedance spectroscopy technique. Besides, this technique can be used as process control and quality control tool of finished product<sup>[2, 3]</sup>.

Electrical impedance was measured. Dielectric constant, loss factor and electrical conductivity were the parameters calculated from the measured impedance as a function of ageing time.

### 2. Materials e methodology

#### 2.1. Materials

A liquid phenolic resin, resol type CR2830, provided by *SI GroupCrios Resinas S.A.* The as received CR2830 resol phenolic resin has a molecular weight of 194 g/mol and dynamic viscosity of 165mPa.s at 25°C. The gel temperature of this resin is at 120°C. The density after curing is 1.22 g.cm<sup>-3</sup>.

#### 2.2. Methodology

The electrical quantity measured by impedance spectroscopy technique is electrical impedance that can be represented by impedance module  $|Z|$ , as well as by rectangular coordinates, the real

part of impedance ( $Z'$ ) and the imaginary part of impedance ( $Z''$ ), these are related to each other by equations (1) to (3) [4,5].

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (1)$$

$$Re(Z) = Z' = |Z| \cos\varphi \quad (2)$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z| \sin\varphi \quad (3)$$

Where

$\cos \varphi$  = cosine of phase angle

$\sin \varphi$  = sine of phase angle

The dielectric constant ( $\epsilon_r'$ ) and loss factor ( $\epsilon_r''$ ) of sample were calculated from measured impedance by equations (4) to (6) [4,5].

$$\epsilon_r' = -\frac{Z''}{2\pi f C_0 |Z|^2} \quad (4)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{Z'}{2\pi f C_0 |Z|^2} \quad (5)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (6)$$

Where:

$C_0$  is the geometric capacitance of empty sample holder, F;

$\epsilon_0$  is the vacuum permittivity ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m);

$A$  is the sample area in contact with guarded electrode,  $m^2$ ;

$d$  is the thickness of sample (distance between guarded and unguarded electrodes), m;

$f$  is the frequency of applied AC electric field, Hz.

The electrical conductivity ( $\sigma$ ) as a function of frequency of the applied AC electrical field is determined by using the equation (7) [4,5].

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' \quad (7)$$

In order to measure impedance as a function of ageing time, a sample holder was built. It was constructed by two printed circuit boards with welded terminals to form the guard, guarded and unguarded electrodes, figure 1 shows the two printed circuit boards and the electrodes with terminals. The size of each printed circuit board is 100 x 100 mm, dimension of guarded electrode is 49.5 x 60 mm and the insulation space between guarded and guard electrode is 4 mm, welded terminals are 50 mm long outside sample holder.

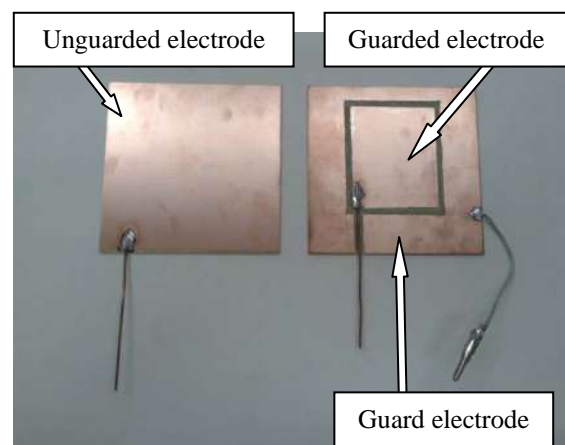


Fig. 1. Sample holder formed by two printed circuit boards

The figure 2 shows how the liquid resol type phenolic resin is poured into sample holder. A tacky tape was used as sealant and a cork spacer to keep the two printed circuit boards at a distance of 5 mm, which is the thickness of sample.



Fig. 2. Tacky tape was used as sealant and cork as spacer

Figure 3 shows the two printed circuit boards assembled with nylon cable ties forming the sample holder. The as received resin fills the sample holder and the first

impedance measurement was taken immediately. This first measure was the set point 0 day aged. The sample holder was kept at room temperature for impedance measurement, at the intervals shown in figure 5, until last impedance measurement at 1320 days of ageing.

Figure 3 also shows in details the sample holder installed in HP 16047C Test Fixture.



Fig. 3. Sample holder with resin installed in HP 16047C Test Fixture

Figure 4 shows the final measurement setup, the HP 16047C Test Fixture with sample holder installed on the HP 4192A LF Impedance Analyzer. The measurements were taken between 10 Hz and 13 MHz.



Fig. 4. HP 4192A LF Impedance Analyzer with HP 16047C Test Fixture and sample holder

In addition, a cured sample was prepared, according to manufacturer's instructions of curing, for comparison with electrical properties of the aged resin.

### 3. Results and Discussions

Figure 5 shows results for dielectric constant as a function of frequency for aged and cured samples. Increasing the ageing time leads to a decrease in dielectric constant values, the dielectric constant represents the induced electric dipoles in sample due to electric field [5, 6].

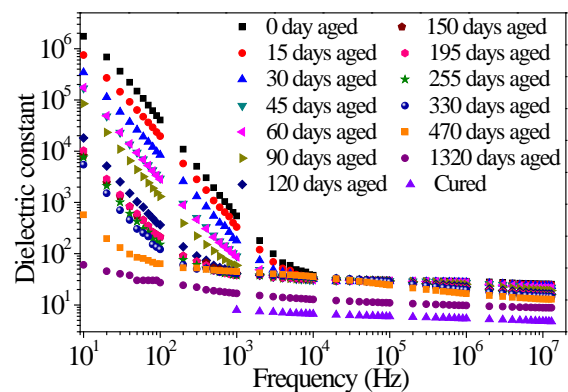


Fig. 5. Dielectric constant as a function of frequency for aged and cured samples

According to Strzemieska and coworkers<sup>[1]</sup> the ageing of resin results in increase of its viscosity, thus decrease in dielectric constant can be attributed to the increase of viscosity which makes intermolecular mobility difficult due to advancement of crosslink, thus decreases the formation of electric dipoles. In addition, dielectric constant of cured sample corroborates this postulation, dielectric constant of cured sample is in agreement with Hippel [6].

Due to the smaller cured sample size (32.5 x 25 x 8 mm) and its insulating behavior, the impedance analyzer has no resolution for impedance measurements at frequencies below 1 kHz.

Figure 6 shows results for loss factor as a function of frequency for aged and cured samples.

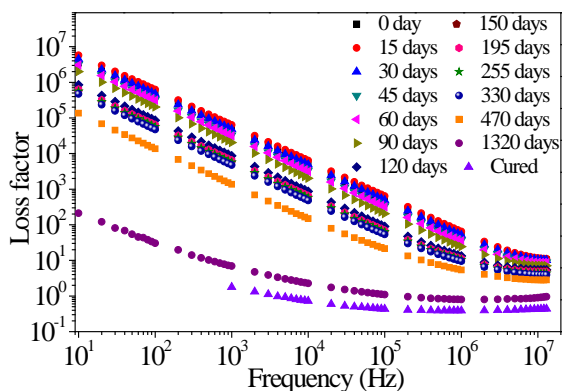


Fig. 6. Loss factor as a function of frequency for aged and cured samples

As shown in figure 6, increasing ageing time decreases loss factor values, loss factor can be attributed to the sum of two dissipative factors, the Joule effect that comes from heat generated when an electric current flows through a material and the friction effect of the electric dipoles movements generated by the alternating electric field [2].

Figure 7 shows results for conductivity as a function of frequency for aged and cured samples, increasing ageing time decreases conductivity. Conductivity derives from loss factor according to equation (7), thus takes into account both dissipative effects (Joule effect and heat generated by dipolar movements). Loss factor and conductivity of cured sample are also in agreement with Hippel [6].

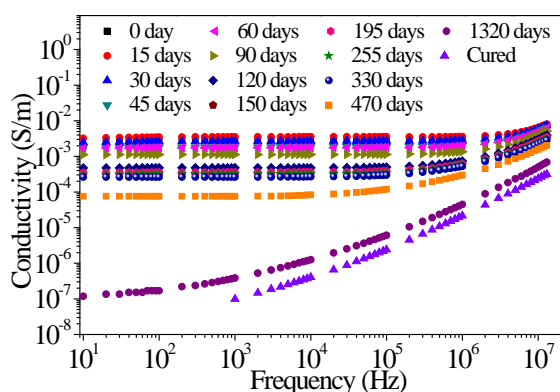


Fig. 7. Conductivity as a function of frequency for aged and cured samples

The decrease in loss factor and conductivity can also be attributed to the increased viscosity of aged sample which

hinders intermolecular mobility, thus decreasing the rotation of electric dipoles and movements of electric free charges that generate Joule effect.

#### 4. Conclusions

A resol type phenolic resin sample was stored at room temperature for ageing during 1320 days. Reson type phenolic resin is reasonable stable at room temperature for about six months. Impedance spectroscopy technique was used applied to evaluate ageing. The electrical properties are in accordance with ageing which implies in advancement of crosslink. Crosslinking hinders intermolecular mobility, decreasing the induction and movements of electric dipoles and movements of electric free charges.

#### References

- [1] STRZEMIECKA, B. *et al.* Examination of the chemical changes in cured phenol-formaldehyde resins during storage. **Journal of Chromatography A**, v. 1441, p. 106-115, 2016.
- [2] ALVES, S. C. N. *et al.* Manufacturing and characterization of hybrid carbon/sic matrix composites by in situ reaction of silicon and polymeric carbon. **Mater. Res. Express**, v. 5, n. 11, p. 1-8, 2018.
- [3] FAZZINO, P. D.; REIFSNIDER K. L.; MAJUMDAR, P. Impedance spectroscopy for progressive damage analysis in woven composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 11-12, p. 2008-2014, Sept. 2009.
- [4] 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.
- [5] ELIMAT, Z. M. *et al.* Dielectric properties of epoxy/short carbon fiber composites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 19, p. 5196-5203, Oct. 2010.
- [6] HIPPEL, A. V. Dielectric materials and application. Cambridge: Technology Press of MIT, 1995.



Alto potencial de absorção de  
compósitos a base de Ferrita MnZn e  
Xerogel de Carbono com Grafeno

B. H. K. Lopes<sup>1</sup>, R. C. Portes<sup>2</sup>, B. C. S. Fonseca<sup>1</sup>, B. S. Pinheiro<sup>3\*</sup>, G. T. M. Silva<sup>4</sup>, G. A. Amaral-Labat<sup>5</sup>,  
J. T. Matsushima<sup>6</sup>, S. F. Quirino<sup>2</sup>, M. R. Baldan<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>INPE; <sup>2</sup>ETEP faculdades; <sup>3</sup>UNIVAP; <sup>4</sup>Instituto  
Federal; <sup>5</sup>USP; <sup>6</sup>Fatec;  
*\*barbara.pinheiro@inpe.br*

## Resumo

Composite materials based on Manganese and Zinc Ferrite (FeMnZn), Carbon Xerogel (XC) and Carbon Xerogel with Graphene (XCG) were produced to characterize the influence of XCG absorbing electromagnetic material. The properties of electrical permittivity and magnetic permeability were calculated to study the electromagnetic behavior of the composites. The tangent of electric and magnetic loss was analyzed to evaluate the capacitive or dissipative system in each composition. The electromagnetic absorption potential was measured in the Reflection Loss method on X-Band range (8.2-12.4 GHz), due to its application in the Aerospace sector. The results showed a potential of -31dB ( $\approx 99.92\%$  absorption) at 12.4 GHz for a thickness of 1.9 mm. The XCG presented great applicability as a reinforcement to increase the electromagnetic absorption potential of composites based on FeMnZn.

**Palavras-chave:** Materiais compósitos, Ferrita MnZn, Xerogel de carbono, Grafeno, Banda X.

## POLIMERIZAÇÃO ESPONTÂNEA DE ANILINA SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA

A.F. Batista<sup>1,2\*</sup>; A.C. Rodrigues<sup>1</sup>, M.G.C. Munhoz<sup>1</sup>;  
A.P.S. de Oliveira<sup>1</sup>; J.S. Marcuzzo<sup>1</sup>; M.R. Baldan<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;

<sup>2</sup>Instituto de Aeronáutica e Espaço

\*alinefb.quimica@hotmail.com

### Resumo

A polianilina (PAni) é um material atraente para aplicações elétricas, como eletrodos para supercapacitores, devido à sua excelente capacidade de armazenamento de energia, alta condutividade elétrica, fácil síntese e baixo custo. A polimerização espontânea é um método prático de sintetizar polianilina, pois não necessita de agente oxidante ou fonte de tensão, como a polimerização química e a eletropolimerização. Este método envolve uma reação espontânea catalisada pela superfície do feltro de fibra de carbono ativada (FCA), devido aos heteroátomos presentes. O procedimento consiste na imersão de FCA em uma solução aquosa de anilina e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à temperatura ambiente por 15 dias. As amostras FCA e FCA/PAni foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

### Abstract

Polyaniline (PAni) is an attractive material for electrical applications such as supercapacitor electrodes due to its excellent energy storage capacity, high electrical conductivity, easy synthesis and low cost. Spontaneous polymerization is a practical method of synthesizing polyaniline as it doesn't require an oxidizing agent or potential source such as chemical polymerization and electropolymerization. This method involves a spontaneous reaction catalyzed by the surface of

activated carbon fiber felt (ACF) due to the present heteroatoms. The procedure consists of immersing ACF in an aqueous solution of aniline and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at room temperature for 15 days. The ACF and ACF/PAni samples were characterized by field emission scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

**Palavras-chave:** Polianilina e Fibra de Carbono Ativada.

### 1. Introdução

A polianilina (PAni), do grupo dos polímeros intrinsecamente condutores, têm sido largamente estudada devido à sua estabilidade química, fácil síntese e dopagem, baixo custo e condutividade elétrica controlável<sup>[1]</sup>. A PAni possui aplicações nas áreas eletrodos de supercapacitores<sup>[2,3]</sup>, blindagem de radiação eletromagnética<sup>[4]</sup>, entre outros<sup>[1]</sup>. A PAni possui várias estruturas que se diferenciam na quantidade de anel benzenóide e anel quinonóide. A estrutura que possui caráter condutor apresenta quantidades iguais de anel benzenóide e anel quinonóide, e é chamada de sal de esmeraldina<sup>[1]</sup>. A PAni por ser sintetizada por polimerização química e eletropolimerização. A polimerização química da anilina é geralmente realizada em meio ácido (pH ± 1), e a reação é iniciada pelo auxílio de um agente oxidante químico, como o persulfato de amônio<sup>[1]</sup>. Esse método é um meio fácil e barato de obter PANi em grandes quantidades, mas a desvantagem é que gera muito resíduo devido a dopagem e lavagem do polímero<sup>[1]</sup>. Na eletropolimerização, as

moléculas de anilina são oxidadas em um ânodo por um potencial aplicado, em solução ácida, e a PANi se forma sobre o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho geralmente é platina ou um metal nobre<sup>[3]</sup>, mas pode ser carbono vítreo ou fibra de carbono<sup>[2]</sup>.

8 No presente trabalho, apresentamos um novo método que se baseia na polimerização espontânea de anilina em solução ácida, sobre a superfície do feltro de fibra de carbono ativada. O procedimento é simples, barato e ambientalmente amigável.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Foram utilizados ácidos sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e nítrico ( $HNO_3$ ) de grau analítico. A anilina foi purificada por destilação. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

### 2.2. Metodologia

O FCA foi obtido em trabalhos anteriores<sup>[5]</sup>. O feltro de fibra de poliacrilonitrila têxtil oxidada (PANox) foi carbonizado a 900 °C, e ativado com  $CO_2$  e  $H_2O$  a 1000 °C. O FCA foi imerso em  $HNO_3$  (10%) e colocado em banho de ultrassom por 15 min, depois enxaguado com água deionizada e secado em estufa a 100 °C por 4 h. Na polimerização espontânea, o FCA foi imerso em uma solução aquosa de anilina (0,5 M) e  $H_2SO_4$  (1,0 M) à temperatura ambiente por 15 dias, em frasco aberto exposto ao ar. Depois o FCA foi lavado com água deionizada e secado em estufa a 50 °C por 6 h. Foi realizada uma polimerização eletroquímica da anilina a fim de comparar com a PANi formada pela polimerização espontânea. Neste caso utilizou-se uma célula eletroquímica, tendo uma folha de platina como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e outra folha de platina como contra-eletrodo. A eletropolimerização foi realizada com

potencial constante no eletrodo de trabalho de  $\pm 0,75$  V vs. Ag/AgCl por 30 min, em uma solução aquosa de anilina (0,5 M) e  $H_2SO_4$  (1,0 M) à temperatura ambiente. O filme de PANi foi então lavado com água deionizada, retirado da platina e colocado para secar em estufa a 50 °C por 24 h.

A morfologia das amostras foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo MIRA3 da marca TESCAN, com tensão de aceleração de 5 e 10 kV. Os espectros de Raman foram realizados por espectroscopia de espalhamento micro-Raman (Horiba LabRAM HR Evolutio) com laser de 514,5 nm. O estudo da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada pelo espectrômetro Kratos Axis Ultra XPS utilizando uma radiação de raios X monocromática Al-K $\alpha$  (1.486,5 eV) a 15 kV e a 150 W.

## 3. Resultados e Discussões

Primeiramente, foram avaliadas as imagens do FCA e PANi, a fim de analisar a morfologia destes materiais isoladamente. A Figura 1 mostra as imagens microscópicas do FCA (a) e da PANi (b). O FCA mostra uma morfologia com formato tubular e superfície com pequenas ranhuras. Apresenta pequenos poros devido à ativação, e alguns poucos grânulos da própria PANox devido ao tratamento térmico. No caso da PANi é observada uma morfologia na forma de globos aglomerados, com vários diâmetros diferentes. Na morfologia do FCA/PANi foi possível observar detalhes tais como aderência e homogeneidade da PANi. A Figura 1 (c) mostra a imagem do FCA/PANi, onde verifica-se que o FCA está completamente revestido por camadas de polianilina e que existe a formação de pequenos aglomerados de PANi.



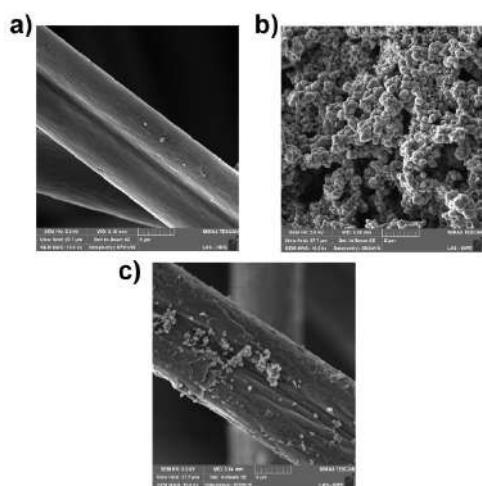


Fig. 1. Imagens obtidas por MEV-FEG de FCA (a), PANi (b) e FCA/PANI (c).

A espectroscopia Raman é uma técnica útil para caracterizar PANi. Ela permite obter informações sobre a estrutura e o estado de oxidação do polímero<sup>[6]</sup>. As amostras de FCA (a), FCA/PANI (b) e PANi (c) foram caracterizadas por espectroscopia Raman, como mostra a Figura 2.

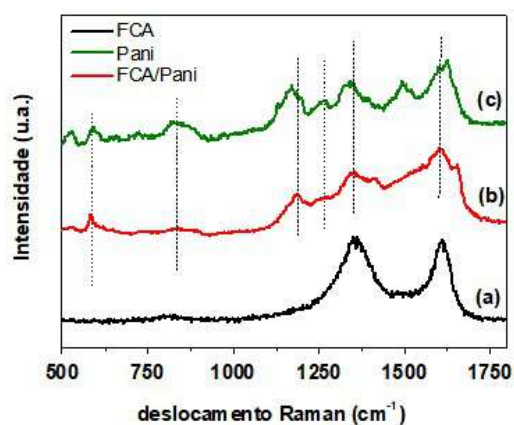


Fig. 2. Espectro Raman de FCA (a), FCA/PANI (b) e PANi (c).

Pela análise do espectro do FCA é possível observar a banda D em torno de 1356 cm<sup>-1</sup>, relacionada à desorganização na estrutura cristalina, e a banda G em torno de 1578 cm<sup>-1</sup>, referente à organização estrutural, ambas atribuídas às ligações sp<sup>2</sup> da estrutura de carbono<sup>[2]</sup>. Comparando os espectros, no FCA/PANI as bandas do FCA foram mascaradas, pois os espectros mostraram um perfil predominante PANi, indicando um bom revestimento do

polímero condutor nas fibras de carbono. No entanto, houve modificações nas posições e intensidades das bandas relacionadas à polianilina, indicando que existe uma interação química entre o FCA e a PANi. De acordo com a avaliação dos espectros, a PANi e o FCA/PANI exibem as bandas características de espécies condutoras de PANi. Os espectros apresentam bandas em torno de 1170 e 1186 cm<sup>-1</sup>, as quais estão relacionadas à vibração de flexão do C-H. Essa banda caracteriza o alto grau de oxidação da PANi, relacionada aos C-H dos anéis semiquinonóides. A banda em torno de 1260 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações de alongamento C-N de várias formas benzenóide, quinonóide e deformações do anel benzênico. Os picos localizados em 1342 e 1352 cm<sup>-1</sup> estão associados à vibração de alongamento C-N<sup>+</sup>, radical da semiquinona característico do sal de esmeraldina. As bandas largas em torno de 1607 cm<sup>-1</sup> e 1626 cm<sup>-1</sup> representam os alongamentos C-C que podem ser atribuídos à estrutura quinona, fenil e semiquinona. As bandas em 585 cm<sup>-1</sup> estão associadas à deformação de ligações cruzadas com uma configuração de fenazina, e as bandas em torno de 835 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às deformações do anel de benzênico<sup>[6]</sup>.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X permitiu verificar os grupos funcionais de superfícies no FCA. O espectro estendido do FCA na Figura 3 (a), apresenta um pico mais intenso em 285 eV referente ao carbono 1s (C1s), um pico em 400 eV referente aos grupos nitrogenados 1s (N1s), e outro pico em 533 eV que se refere ao grupos oxigenados 1s (O1s). Segundo a tabela inserida no gráfico, foram detectados 89,55% de carbono, 7,81% de oxigênio e 2,64% de nitrogênio. Esses heteroátomos provêm do precursor utilizado para obtenção da fibra, a poliácridonitrila. Para identificar os grupos funcionais dos heteroátomos presente na fibra realizou-se a deconvolução do pico de C1s, como mostrado na Figura 3 (b). Segundo a literatura<sup>[7]</sup> foram identificados os seguintes grupos funcionais:

- 1 carbonos gráficos,  $-C=O$ ,  $-O-C=O$ ,  $-C=O$ ,  $-C-N$ ,  $-C-C$  e  $-C-H$ .

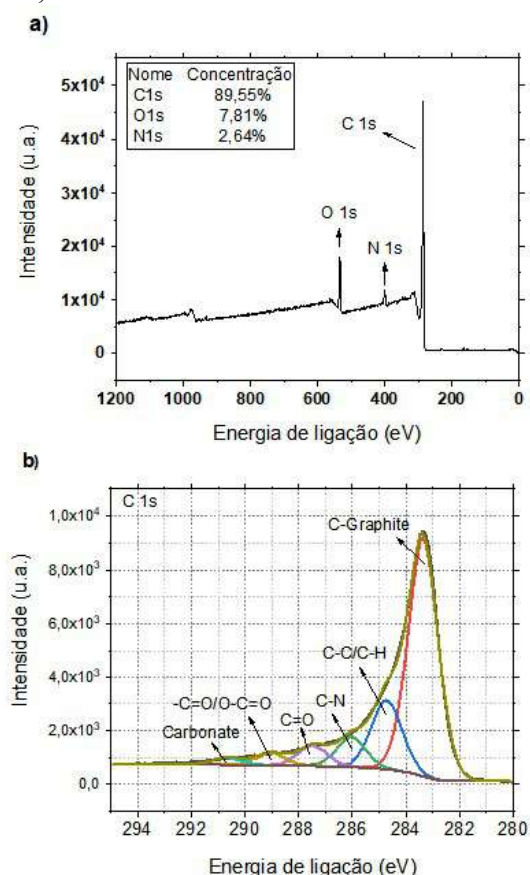


Fig. 3. Espectro de XPS do FCA estendido (a) e de nível central C1s (b).

Foi verificado pelos espectros Raman que a PANi sintetizada eletroquimicamente e espontaneamente são semelhantes, e estão na forma condutora. Portanto o processo de polimerização possivelmente é semelhante. Na síntese eletroquímica, a aplicação de potencial inicia a polimerização<sup>[1]</sup>. Na síntese espontânea, embora a polimerização da anilina seja termodinamicamente viável na solução em questão, essa reação não começa sem o início catalítico de algum substrato<sup>[1]</sup>. Sendo assim, provavelmente os heteroátomos na superfície do FCA ocasionam o início da polimerização da anilina.

#### 4. Conclusões

A polimerização espontânea constitui um método simples para obter filmes PANi em substratos de FCA. Essa PANi é

quimicamente semelhante a PANi obtido por polimerização eletroquímica. Esse método é ambientalmente amigável, pois não produz resíduos como a polimerização química, e é barato, pois não necessita de uma fonte de tensão. A influência da superfície do FCA será investigada mais profundamente a fim de identificar o mecanismo de reação.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

#### Referências

- [1] MATTOSO, L. H. C. Polianalinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388-399, 1996.
- [2] YU, P. et al. Graphene-wrapped polyaniline nanowire arrays on nitrogen-doped carbon fabric as novel flexible hybrid electrode materials for high-performance supercapacitor. **Langmuir**, v. 30, n. 18, p. 5306–5313, 2014.
- [3] PETROVSKI, A. et al. Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 185, p. 83–90, 2017.
- [4] TANTAWY, H. R. et al. Comparison of electromagnetic shielding with polyaniline nanopowders produced in solvent-limited conditions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4648–4658, 2013.
- [5] MARCUZZO, J. S. et al. Microporous activated carbon fiber felt from brazilian textile pan fiber: preparation, characterization and application as supercapacitor electrode. **Revista Brasileira Aplicações de Vácuo**, v. 35, p. 42–54, 2019.
- [6] MAŽEIKIENE, R. et al. In situ raman spectroelectrochemical study of self-doped polyaniline degradation kinetics. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 7, p. 1082–1086, 2006.
- [7] LA surface XPS. Disponível em: <<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>> . Acesso em 28 ago. 2019.



## ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEOS BRASILEIROS

M. L. Barbosa\*; P.A. Andrade, M. C. C. Pinto, L. F.

B. de Brito, M. L. M. Pereira, I. Petri Jr.

*Departamento de Engenharia - UFLA*

*\* myhloudes@gmail.com*

### **Resumo**

O petróleo é uma mistura de substâncias de suma relevância, que apresenta várias aplicações. Durante o processo de extração do mesmo, qualquer falha pode acarretar graves acidentes, portanto é de interesse do engenheiro conhecer as propriedades físico-químicas do cascalho, fluido de perfuração e petróleo. No estudo, foram avaliados petróleos crus provindos de três poços distintos, um fluido de perfuração base olefina e o cascalho de perfuração provindo de poços offshore. Para o petróleo, foram feitas caracterizações como o grau API e viscosidade dinâmica. Para o fluido de perfuração, foram verificados os teores de água, óleo e cascalho, viscosidade e densidade. Para o cascalho de perfuração, foram realizados os testes de teores, medidas da densidade real e densidade bulk. Os testes foram executados seguindo a metodologia própria utilizada pela Petrobrás S.A. e os resultados gerados foram satisfatórios, apresentando boa concordância com as análises feitas por laboratórios credenciados pela ANP.

Palavras-chave: Especificação, Fluido de perfuração, parâmetros físicos.

## **Resumo**

Com o crescimento da indústria do automóvel, a produção de gasolina aumentou consideravelmente, e, conseqüentemente, houve gradual desenvolvimento de suas especificações para atender o melhor desempenho dos motores e legislações ambientais. A gasolina, sendo uma fração de hidrocarbonetos do petróleo, pode ser classificada em tipo A, que é entregue às distribuidoras, e tipo C, que é a gasolina comercializada ao consumidor final, a qual ocorre adição de álcool etílico anidro. De acordo com a ANP, a porcentagem do álcool anidro para ser adicionado à gasolina deve ser de 27% com tolerância de 1%. Contudo, muito se tem visto sobre a adulteração da gasolina automotiva, principalmente, fraudes relacionadas à adição de álcool etílico anidro em quantidade superior ao especificado. O objetivo deste estudo foi a determinação do teor de álcool etílico anidro combustível na gasolina de diferentes postos de abastecimento da cidade de Lavras, visando maior informação à comunidade.

**Palavras-chave:** Especificação, Etanol, Postos, Adustível.