



**ISSN 2527-2586**



# **CARBONO** **2021**

**Anais do 9º Congresso Brasileiro de  
Carbono**

São Paulo – SP

2021



ISSN 2527-2586

**Anais do 9º Congresso Brasileiro de Carbono**



São Paulo – SP  
2021  
Volume I – Dez/2021

**© 2021 Associação Brasileira de Carbono – ABCarb**

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

A publicação inclui os trabalhos apresentados no 9º Congresso Brasileiro de Carbono, 10 – 12 de novembro de 2021.

**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](http://www.abcarb.org.br)

**Editores:**

Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan

Dra. Gisele A. Amaral-Labat

Dra. Patricia de Almeida Mattos

Dr. Alan Fernando Ney Boss

Me. Leonardo Iusuti de Medeiros

Me. Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros

Me. Manuella Gobbo de Castro Munhoz

Me. Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

**Capa:**

Me. Manuella Gobbo de Castro Munhoz/ Dr. Alan Fernando Ney Boss

Anais do Congresso Brasileiro de Carbono  
Vol. 1 (dez/2021) – São Paulo, ABCarb, 2021

Bienal  
ISSN 2527-2586

Inclui: Anais do 9º Congresso Brasileiro de Carbono  
ABCarb, 10 – 12 de novembro de 2021

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

**Carbono 2021**

**Anais do 9º Congresso Brasileiro de Carbono**

São Paulo – SP  
2021

## **Associação Brasileira de Carbono – ABCarb**

### **Comissão Organizadora**

Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva (USP) – Chair

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan (INPE) – Co-chair

Dr. Luiz Claudio Pardini (ABCarb)

Dr. Rodrigo Labat Marcos (Uninove)

Dr. Rafael Duarte Coelho Dos Santos (INPE)

Dr. Christian F. A. Von Dollinger (IAE)

Dra. Gisele A. Amaral-Labat (INPE)

Dra. Patricia de Almeida Mattos (USP)

Dr. Alan F. N. Boss (USP)

Me. Leonardo Iusuti de Medeiros (INPE)

Me. Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros (INPE)

Me. Manuella Gobbo de Castro Munhoz (USP)

Me. Beatriz Carvalho da Silva Fonseca (INPE)

### **Comissão Científica**

Dr. Jair Carlos Checon de Freitas (UFES)

Dra. Honoria de Fátima Gorgulho (UFSJ)

Dr. Marco Antônio Schiavon (UFSJ)

Dra. Ésoly Madeleine Bento dos Santos (UFF)

Dra. Jenny Sayaka Komatsu (UFABC)

Dr. César Yuji Narita (IPT)

Dra. Adriana Maria da Silva (INPE)

Dr. Hueliton Kido (Uninove)

Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris (UNIPAMPA)

Dr. Sérgio Humberto Domingues (Mackenzie)

Dra. Elen Almeida Leal da Silva (UDELAR)

Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva (FURB)

Dra. Rita de Cássia Mendonça Sales Contini (FATEC)

Dra. Maria Souza (IAE)

Dra. Neila de Almeida Braga (UFAM)

Dr. Jorge Tadao Matsushima (FATEC)

Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza (UFGD)

Dr. Fábio Augusto de Souza Ferreira (MGgrafeno)

Dr. Felipe de Moura Souza (USP – São Carlos)

Dra. Clascídia Aparecida Furtado (CDTN)

Dr. Mauro Coelho dos Santos (UFABC)

Dra. Célia de Fraga Malfatti (UFRGS)

Dra. Maria Rita Ortega Vega (UFRGS)

Dr. Rodrigo Gabas Amaro de Lima (IEAv)

## Realização



## Apoio



# Sumário

<b>Editorial</b> .....	12
<b>O evento</b> .....	13
<b>Apresentações Orais</b> .....	15
<b>Aplicações espaciais e aeroespaciais</b> .....	17
DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE EXTINÇÃO EM CARBONO PIROLÍTICO POR MICROSCOPIA ÓPTICA E ANÁLISE DE IMAGENS.....	18
GROWTH AND CHARACTERIZATION OF POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND FILMS OBTAINED BY MWPACVD AT HIGH POWER 2,45GHz MICROWAVE DISCHARGE.....	22
INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METANO NA ESTRUTURA E NA MORFOLOGIA DE DIAMANTE CVD MONOCRISTALINO.....	23
MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA UTILIZANDO CARBONO POROSO SUSTENTÁVEL E NANOTUBO DE CARBONO .....	24
MONITORAMENTO DO ENVELHECIMENTO DE RESINA FENÓLICA DO TIPO RESOL POR REOMETRIA DE PLACA PARALELA.....	25
UMA ROTA SUSTENTÁVEL NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	30
<b>Carbono para aplicações médicas e biológicas</b> .....	31
DESENVOLVIMENTO DE TINTA CONDUTIVA A BASE DE NEGRO DE FUMO.....	32
ESTUDO DA APLICABILIDADE DE CARVÃO ATIVADO DA CASCA DO COCO LICURI COMO CARREADOR DE DROGAS AMORFAS .....	33
ESTUDO EXPERIMENTAL DO USO DE MATERIAL DE CARBONO IMPREGNADO COM PRATA NO PROCESSO DE REPARO ÓSSEO E CONTROLE DE INFECÇÃO.....	38
FILTRO E TECIDO DE FIBRA DE CARBONO ATIVADO: CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS BIOLÓGICOS <i>IN VITRO</i> - <i>ESTUDO PILOTO</i> .....	39
FUNCTIONALIZATION OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES BY PECVD FOR CANCER TREATMENT .....	43
<b>Aplicações eletroquímicas</b> .....	48
CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE FOR USE AS AN INSULATING LAYER IN RESISTIVE MEMORY .....	49
DETERMINATION OF COPPER AND IRON IN REAL SAMPLE OF WATER AND ETHANOL USING SQUARE WAVE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY WITH A MICRO/NANO BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE .....	50

EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE CARBONO NA PERFORMANCE ELECTROQUÍMICA E ELÉTRICA EM PLACAS NEGATIVAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO.....	51
INFLUÊNCIA DO TEMPO DE OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES CAPACITIVAS DE COMPÓSITOS FC/NTC .....	52
INVESTIGAÇÕES ELETROQUÍMICOS EM BASE DE CARBONO NA CONSTRUÇÃO DE GENOSSENSORES.....	57
MODIFICAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL DE ELETRODOS FLEXÍVEIS PARA SUPERCAPACITORES: IMPACTO NA CONTRIBUIÇÃO DE ÍONS.....	61
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES DE Fe <sub>2</sub> P SUPORTADOS EM UM BIOCÁRVÃO ATIVADO PARA A REH. ....	62
PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PELA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES .....	67
THE MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF SELF-SUPPORTED CARBON NANOMATERIALS PAPERS FOR AN ELECTRIC DOUBLE LAYERS CAPACITOR ELECTRODES CONCEPT .....	71
<b>Fibras de carbono e compósitos .....</b>	<b>72</b>
ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DA PIEZORESISTIVIDADE EM COMPÓSITO CIMENTÍCIO AUTOSSENSÍVEL COM GRAFITE, POR MEIO DO MÉTODO DE PEARSON .....	73
AVALIAÇÃO DE ADSORVENTE À BASE DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA PARA A REMOÇÃO DE LARANJA SAFRANINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS.....	74
CO <sub>2</sub> SELECTIVITY IN CO <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> MIXTURES ON CARBON MICROFIBERS: EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE.....	78
COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS AUTOSSENSÍVEIS BASEADOS EM MATERIAIS CARBONOSOS .....	82
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO SALICÍLICO UTILIZANDO O COMPÓSITO Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /XEROGEL DE CARBONO COMO CATALISADOR..	86
EFEITO DA DOSAGEM DE XEROGEL DE CARBONO/ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	91
AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE PRÉ-IMPREGNADO DE FIBRAS DE CARBONO E RESINA EPOXÍDICA À TEMPERATURA AMBIENTE POR ABSORÇÃO ELETROMAGNÉTICA .....	95
EFEITOS DA ESTABILIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA FIBRA DE CARBONO ORIUNDA DO PICHE MESOFÁSICO DE PETRÓLEO .....	99
PREVISÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITO FC-C/SiC DE FIBRAS CURTAS .....	100
REMOÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR MEIO DE ADSORVENTE MAGNÉTICO À BASE DE FIBRA DE	

CARBONO ATIVADA PRODUZIDA A PARTIR DE FIBRA DE POLIACRILONITRILA (PAN) TÊXTEL .....	104
<b>Nanomateriais de carbono</b> .....	108
ADSORÇÃO DE TETRACICLINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS .....	109
BRAZILIAN SCIENTIFIC PAPERS PRODUCTION ON CARBON: AN EXPLORATORY STUDY (2010–2021) .....	114
BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO TRATADOS A PLASMA COM SUPERHIDROFOBICIDADE E BAIXA REFLECTÂNCIA .....	115
ANÁLISES TÉRMICA DE COMPÓSITOS EXTRUDADOS DE PEAD E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR ANÁLISE MULTIVARIADA .....	120
COMPARAÇÃO ENTRE ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS VIA MICROONDAS EM DIFERENTES POTÊNCIAS .....	121
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL SOB LUZ SOLAR E VISÍVEL UTILIZANDO O COMPÓSITO CdS/ZnO/XEROGEL DE CARBONO COMO CATALISADOR .....	122
EFEITO DA SALINIDADE E DO pH NA FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE XEROGEL DE CARBONO E BISMUTO.....	123
ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THERMALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE BASED POLYMER COMPOSITE .....	127
ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM MECÂNICA SOB MWCNTS.....	131
ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO CORONENO COM DEFEITO TOPOLÓGICO .....	132
ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS TOPOLÓGICOS NO ÓXIDO DE GRAFENO: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS .....	136
FACILE, ACID-FREE AND LOW-COST HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF GRAPHENE QUANTUM DOTS .....	140
LABORATORY SIMULATION OF TALC AND GRAPHITE GEOLOGICAL HETEROSTRUCTURES BY END-LOADED PISTON-CYLINDER APPARATUS .....	144
MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON PLA GRAPHENE NANOPATELETS FOR 3D PRINTING APPLICATION .....	145
PONTOS DE CARBONO LUMINESCENTES E SUAS APLICAÇÕES COMO SENSORES PARA ÍONS METÁLICOS.....	150
PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITO CONDUTOR DE ELETRICIDADE DE POLIMETACRILATO DE METILA E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR RADIAÇÃO SOLAR .....	154
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE $\alpha$ -GRAFENO NÃO TRADICIONAIS .....	155

SÍNTESE DE NANOMATERIAS ESTRUTURADOS DE CARBONO VIA TOCHA DE PLASMA DE MICRO-ONDAS .....	156
SÍNTESE DE ÓXIDOS DE GRAFENO FUNCIONALIZADOS COM FÓSFORO .....	157
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO PARA INIBIÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO.....	161
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE GRAFITE E ESPUMA DE CARBONO PARA USO COMO MATERIAIS ADITIVOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	166
STUDY OF THE EFFECT OF NITROGEN ON CORROSION, WEAR AND ADHESION PROPERTIES OF THE DLC FILM ON AISI 321H.....	167
STUDY OF SYNTHESIS PARAMETERS FOR OBTAINING DIFFERENT CARBON NANOSTRUCTURES BY PECVD. ....	168
STUDY OF THIN FILMS OF ALUMINA / MWCNTS NANOCOMPOSITES FOR OPTICAL APPLICATIONS .....	169
SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS BY THERMAL PLASMA: A BRIEF REVIEW.....	170
<b>Sustentabilidade e meio ambiente .....</b>	<b>171</b>
ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E VERDE MALAQUITA EM BIOCARVÃO DE CASCA DE COCO.....	172
BISPHENOL-A REMOVAL ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM MANGROVE'S PLANT LITTER PREPARED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND PHOSPHORIC ACID ACTIVATION.....	173
CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DA CASCA DE CACAU E OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	179
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE.....	183
CARVÕES SULFONADOS COMO CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS .....	187
DESIDRATAÇÃO ULTRARRÁPIDA E SELETIVA DA FRUTOSE PROMOVIDA POR CARVÕES SULFONADOS DE LIGNINA KRAFT.....	192
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO NA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/GRAFENO A PARTIR DA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE DE PILHAS .....	197
ESTUDO DA IMPREGNAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM CARVÃO ATIVADO PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....	201
SÍNTESE DE BIOCARVÕES DE PALHA DE CAFÉ COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL .....	205

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOB LUZ SOLAR APLICADA PARA A DEGRADAÇÃO DE SULFAMERAZINA UTILIZANDO FOTOCATALISADOR COMPÓSITO DE ÓXIDO DE ZINCO/XEROGEL DE CARBONO .....	209
FOTODEGRADAÇÃO DE 4-CLOROFENOL UTILIZANDO CATALISADOR COMPÓSITO DE ZnO/XEROGEL DE CARBONO PRODUZIDO POR ROTA DE SÍNTESE ÁCIDA.....	213
IDENTIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DE BAIXA MASSA MOLAR NO EXTRATO DE BIOCARVÃO UTILIZANDO A RMN DE <sup>1</sup> H.....	217
MATERIAL CARBONOSO ORIUNDO DO LICOR NEGRO COMO SUPORTE DE CATALISADOR DE COBRE .....	218
PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS CONTENDO COMPOSTOS DE FERRO E SUA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO .....	219
CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA CLÁSSICA NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU.....	223
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO UM FORNO DE DUPLO TAMBOR .....	227
SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO CAROÇO DA SERIGUELA ( <i>SPONDIAS PURPUREA</i> ) E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE PARACETAMOL.....	232
UMA PROPOSTA PARA SE AGREGAR VALOR ENERGÉTICO A RESÍDUOS SÓLIDOS DE QUALQUER TIPO DE MADEIRA .....	236
USO DE SENSORIAMENTO REMOTO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DE ESTOQUE DE CARBONO NO SOLO .....	237

## **Editorial**

Caros leitores, participantes, palestrantes e membros de comitês: conseguimos!

A realização do 9º Congresso Brasileiro de Carbono foi desafiadora em todos os momentos. Em 2019, o plano era que o congresso fosse realizado em São Paulo, capital, em um esforço conjunto de pesquisadores da Universidade de São Paulo e do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Porém, no começo de 2020, a pandemia do coronavírus se tornou realidade no Brasil.

Pouco se sabia o quão grave era a situação. Pouco se sabia o quanto a pandemia iria durar. Pouco se sabia quando voltaríamos a ter a nossa vida normal, quando poderíamos fazer o congresso presencial. Durante 2020, mesmo com a crise pandêmica, estávamos otimistas e imaginando que tudo estaria sob controle até novembro de 2021. Ledo engano. As variantes, uma delas criada aqui, no Brasil, adiaram cada vez mais o nosso sonho de retorno à normalidade.

Em 2021 estávamos conscientes de que era melhor se preparar para realizar o congresso de forma on-line. Foi assim que o 9º Congresso Brasileiro de Carbono se tornou o primeiro congresso virtual da ABCarb. E, por mais que houvesse membros no comitê organizador com experiência na organização do congresso, nenhum tinha experiência em organizar um congresso virtual. De fato, poucas pessoas e associações no mundo tinham experiência com isto.

Mas, conseguimos! Conseguimos realizar o congresso de forma satisfatória. Conseguimos palestrantes de altíssimo nível. Conseguimos atrair alunos para apresentar trabalhos interessantíssimos. Conseguimos conectar pesquisadores de todas as regiões do Brasil. Conseguimos uma edição especial na revista *Materials Research*. E, acima de tudo, conseguimos tudo isso sem financiamento e mantendo os gastos sob controle.

Essa experiência enriquecedora cria, agora, oportunidades. Todos anseiam pela volta de congressos presenciais, mas sabemos que isso pode limitar a participação de pesquisadores de regiões distantes. Não mais! Agora, a associação possui pesquisadores com experiência na organização de congressos presenciais e virtuais, abrindo caminho para que as próximas edições do Congresso Brasileiro de Carbono sejam híbridas.

Em números, o 9º Congresso Brasileiro de Carbono teve 13 palestras de 30 minutos, 6 plenárias de 1 hora e 1 mesa redonda de 1 hora e 30 minutos, todas realizadas por doutores do Brasil, Uruguai e Índia. Foram 74 trabalhos, apresentados em formato de pôster, por alunos de graduação, pós-graduação e pesquisadores. Destes, 26 devem ser convertidos para artigos científicos. Durante as 14 horas de apresentações, divididas entre os dias 10 e 12 de novembro, tivemos 156 participantes, chegando a ter 100 participantes simultaneamente na sala virtual.

A todos que participaram e contribuíram para a realização deste evento, nossos mais sinceros agradecimentos!

Comissão Organizadora do 9º Congresso Brasileiro de Carbono

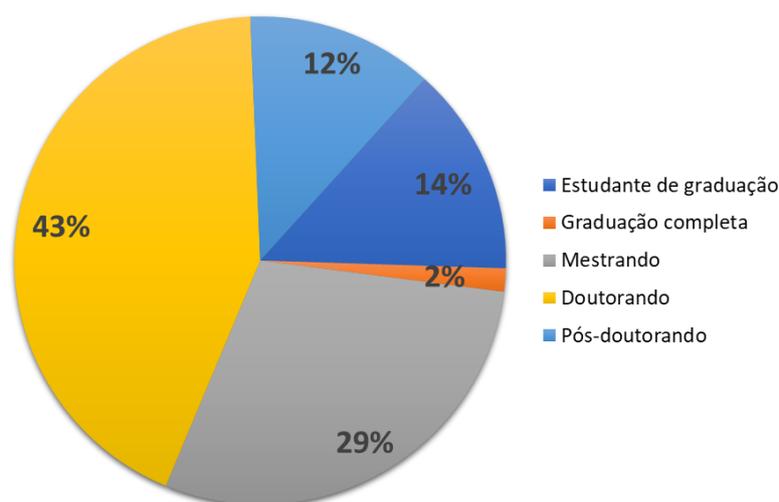
## O evento

A 9ª edição do Congresso Brasileiro de Carbono ocorreu, pela primeira vez, de forma virtual entre os dias 10 e 12 de novembro de 2021. Notava-se, em edições anteriores, uma baixa adesão de pesquisadores de outras regiões e, já que esta edição seria virtual, o comitê organizador se dedicou a divulgar e convidar pesquisadores de todas as regiões do Brasil.

Com uma abordagem diferente dos congressos anteriores, as apresentações orais foram feitas somente por doutores que atuam na área da pesquisa e da indústria. As apresentações dos alunos de graduação e pós-graduação foram feitas exclusivamente através da submissão de trabalhos no formato de resumo expandido e pôster. Foram 19 apresentações orais de pesquisadores doutores, 74 trabalhos em formato de pôster e 1 mesa redonda com 5 pesquisadores doutores, cada um de uma região do país.

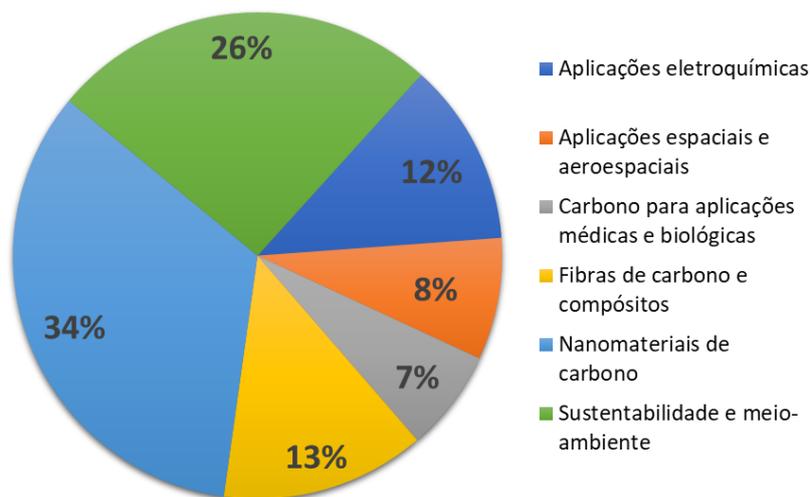
O comitê organizador também firmou uma parceria com a revista *Materials Research* para a publicação de uma edição especial. A *Materials Research* é um periódico internacional *open access* com fator de impacto 1,524 (2020). Por ser um periódico aberto, há uma taxa de publicação a ser paga quando o artigo é aceito. Para incentivar o envio de trabalhos, o congresso ofereceu descontos para os autores dos melhores trabalhos avaliados pelo comitê científico. Dos 74 trabalhos enviados, foram selecionados 23 trabalhos para receber o desconto, além de outros 3 trabalhos cujos autores demonstraram interesse publicar pagando o valor completo. Também foi dada a opção de não publicar o resumo expandido nos anais dos congressos. Assim, para respeitar a vontade de alguns autores em não divulgar seus resultados e para evitar que os autores selecionados para a edição especial cometam autoplágio, muitos trabalhos aqui aparecem como resumos simples.

Destes 74 trabalhos, 43% foram submetidos por doutorandos, 29% por mestrandos e 14% por estudantes de graduação, conforme a Figura 1.



**Figura 1** – Nível de formação dos autores que apresentaram trabalhos em formato de pôster.

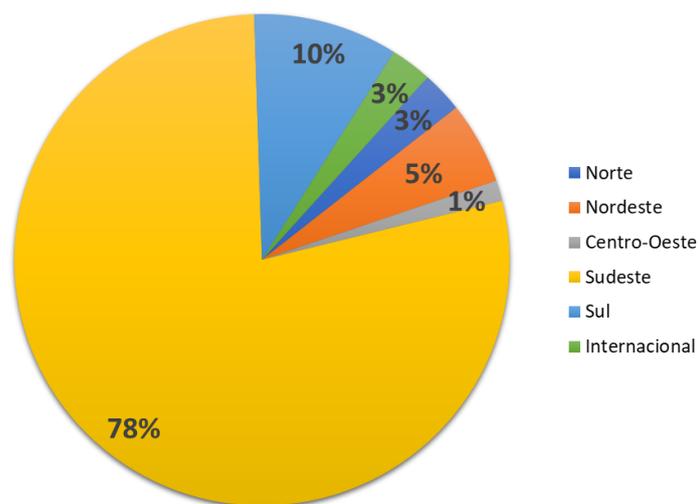
As áreas de submissão do congresso foram: aplicações eletroquímicas; aplicações espaciais e aeroespaciais; carbono para aplicações médicas e biológicas; fibras de carbono e compósitos; nanomateriais de carbono e; sustentabilidade e meio-ambiente. A Figura 2 mostra a proporção de trabalhos submetido em cada área.



**Figura 2** – Proporção de trabalhos submetidos em cada área do congresso.

A maior parte dos trabalhos vieram da região Sudeste, seguidos das regiões Sul, Nordeste, Norte e Centro-Oeste, Figura 3. Isto mostra a importância da discussão feita na mesa redonda “Carbono do Oiapoque ao Chuí”, onde foram abordados os tópicos:

1. Como é a pesquisa de carbono em cada região, considerando grupos, áreas e linhas de pesquisa relevantes;
2. Quais são os desafios enfrentados para realizar pesquisa de carbono em cada região;
3. O que pode ser feito para aumentar a interação e colaboração entre pesquisadores de regiões diferentes.



**Figura 3** – Proporção de trabalhos submetidos por autores de cada região do Brasil. Também houve a submissão de trabalhos por autores do Uruguai.

A comissão organizadora espera que a 9ª edição deste congresso possa ter contribuído de forma significativa para alunos e pesquisadores de todo o Brasil.

**Uma breve história do carbono**

*Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva (USP)*

**20 anos de estudos de grafites e grafenos no laboratório de espectroscopia Raman da UFMG**

*Dr. Marcos A. Pimenta (UFMG/INCT)*

**Novos carbonos**

*Dr. Pierre Mothé Esteves (UFRJ)*

**Graphene based systems from simple raw materials**

*Dr. José Eduardo Padilha de Sousa (UFPR)*

**Sustentabilidade e Inovação: do grafite ao nanocarbono**

*Dra. Fernanda Vieira (Nanos)*

**Carbon-based aerogels and their great technological potential**

*Dr. Fábio Augusto de Souza Ferreira*

**Oportunidades em Materiais de Carbono para Aplicações Espaciais e Ambientais**

*Dr. Evaldo Jose Corat (INPE)*

**Materiais Super duros de Carbono, Diamante-CVD e DLC: Uma Rota de Inovação**

*Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi (INPE)*

**Filmes finos para aplicações biomédicas**

*Dra. Fernanda Roberta Marciano (UFPI)*

**Biomateriais sustentáveis de carbono como substituto ósseo**

*Dr. Rodrigo Labat Marcos (Uninove)*

**Graphene-based Composites: Materials with Multifunctional Applications**

*Dr. M. S. Santosh (CSIR - Central Institute of Mining and Fuel Research)*

**Dispositivos de grafeno sob a luz da nano-óptica**

*Dr. Ado Jorio de Vasconcelos (UFMG)*

**Produção de carvões a partir de resíduos e subprodutos de biomassa numa perspectiva da Economia Circular**

*Dr. Wagner A. Carvalho (UFABC)*

**Como fazer para sua pesquisa sair da bancada e ir para o mercado**

*Dra. Jenny Komatsu (UFABC)*

**Hidrocarbonização: desafios para aplicações em processos adsortivos**

*Dra. Maria Angelica Simoes Dornellas de Barros (UEM)*

**Eletrodos de carbono para Supercapacitores e Baterias**

*Dr. Hudson G. Zanin (UNICAMP)*

**Biocarvões para eletrodos de dispositivos eletroquímicos na área de energia**

*Dr. Andrés Cuña Suárez (Universidad de la República – Uruguai)*

**Carbono - Uso em Degradação de Poluentes Orgânicos por meio de Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada**

*Dr. Mauro Coelho dos Santos (UFABC)*

**Técnicas Avançadas de Caracterização de Grafenos**

*Dr. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado (UFMG)*

**Mesa Redonda: Carbono do Oiapoque ao Chuí**

*Dra. Neila de Almeida Braga (UFAM)*

*Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris (UNIPAMPA)*

*Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza (UFGD)*

*Dr. Daniel Cunha Elias (Mackenzie)*

*Dr. Antonio Gomes Souza Filho (UFC)*

**Encerramento**

*Dr. Luiz Claudio Pardini (ABCARB)*

## **Resumos simples e expandidos**

## **Aplicações espaciais e aeroespaciais**

## DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE EXTINÇÃO EM CARBONO PIROLÍTICO POR MICROSCOPIA ÓPTICA E ANÁLISE DE IMAGENS

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

<sup>1</sup> Instituto de Aeronáutica e espaço – Divisão de Materiais (IAE/AMR) ;<sup>2</sup> Instituto tecnológico da Aeronáutica (ITA)

\*Christian.dcta@gmail.com

### Resumo

As propriedades ópticas, especialmente a anisotropia do carbono e grafite, são normalmente utilizadas para caracterizar estes materiais, devido sua alta birrefringência em comprimentos de onda visíveis. No presente estudo é apresentada uma metodologia para a determinação do ângulo de extinção (Ae) em carbonos pirolíticos (PyC), por microscopia óptica e análise de imagens. Foi analisada a seção transversal de uma garganta de tubeira de um veículo de sondagem pertencente ao IAE. O valor determinado para o Ae foi  $\approx (21 \pm 1)^\circ$ , o que permitiu classificar o pirocarbono como Laminar Rugoso (DL), tendendo fortemente a regenerativo laminar (ReL). A análise de imagens contribuiu significativamente para diminuir as incertezas da medição do Ae.

**Palavras-chave:** carbono pirolítico, ângulo de extinção, microscopia óptica, análise de imagens.

### 1. Introdução

Os materiais utilizados em sistemas de tubeiras de veículos lançadores a propelente sólido estão sujeitos a solicitações térmicas e mecânicas críticas. Assim, requerem uma combinação de características como capacidade de isolamento térmico, baixa massa específica, desgaste controlado, dissipação térmica controlada e baixo coeficiente de expansão volumétrica. Usualmente, tais componentes são manufaturados a partir de uma estrutura de reforço com arranjo multidirecional, conhecido por preforma, apresentando uma porosidade inerente. O conjunto é então submetido a processo de preenchimento com material de carbono. O processo de preenchimento é denominado densificação, que se repete por meio de vários ciclos intermitentes, denominado de CVD/CVI (*Chemical Vapour Deposition/ Chemical Vapour Infiltration*). Nesse processo um precursor gasoso é decomposto sobre o leito de fibras, formando depósitos em camadas justapostas cônicas concêntricas, gerando assim o compósito de Carbono Reforçado com Fibras de Carbono (CRFC). Posteriormente, por meio de tratamentos térmicos a temperaturas acima de 2500 °C, os depósitos de carbono de baixa cristalinidade são gradativamente ordenados (grafitizados), de modo a se obter propriedades termomecânicas finais desejadas. Esses depósitos são denominados carbonos pirolíticos ou pirocarbonos PyC (do grego *pyros*, que significa *cone in cone*) [1].

As propriedades ópticas, especialmente a anisotropia do carbono e grafite, são normalmente utilizadas para caracterizar os pirocarbonos, devido sua alta birrefringência em comprimentos de onda visíveis. Quando a seção transversal de uma região que contenha fibras de carbono recoberta com matriz de PyC é observada no microscópio óptico com polarizadores Nicols cruzados, uma cruz de Malta característica pode ser observada. Quando o analisador é rotacionado no sentido anti-horário (ângulo  $\theta$ ), o quadrante extingue-se formando a imagem geométrica que se assemelha a uma gravata borboleta (Fig. 1). O valor do ângulo onde ocorre a extinção máxima é denominado o ângulo de extinção Ae, expresso em graus [2-4]. Assim, o ângulo de extinção é utilizado para identificar as características morfológicas do depósito de PyC. O feixe de luz polarizada incidente P é refletido ao longo de duas direções cristalográficas do grafite **yo** (ordinária), paralela ao plano basal da célula unitária do grafite e **ye** (extraordinária), paralelo ao eixo c. Essas ondas refletidas sofrem interferência no plano do analisador A, quando o mesmo é rotacionado em um ângulo  $\theta = Ae$  medido a partir da posição dos polarizadores cruzados, o quadrante extingue [2,3].

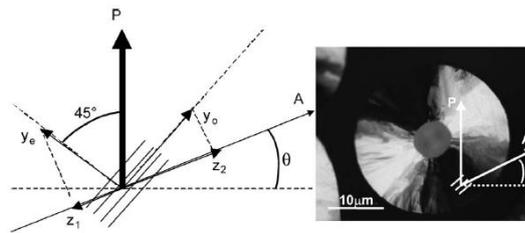


Fig. 1. Ângulo de extinção. **P** feixe de luz polarizada, **y<sub>o</sub>** (direção ordinária) paralela ao plano basal da célula unitária do grafite e **y<sub>e</sub>**(direção extraordinária), paralela ao eixo c.  $\theta$  ângulo de rotação do analisador [2].

Portanto, o ângulo de extinção  $A_e$  é uma técnica microscópica rápida que permite distinguir e classificar os pirocarbonos baseado em sua anisotropia óptica. Considerando as medidas do  $A_e$ , as texturas dos pirocarbonos podem ser classificadas como: isotrópico (ISO)  $A_e < 4^\circ$ ; laminar escuro (DL),  $4^\circ \leq A_e < 12^\circ$ ; laminar liso (SL),  $12^\circ \leq A_e < 18^\circ$ ; laminar rugoso (RL),  $A_e \geq 18$  e laminar regenerativa, com uma extinção suave da cruz de malta e elevada anisotropia ( $A_e \approx 22^\circ$ ) [2-4]. Até o presente momento, a precisão do método é ainda limitada por duas razões principais: os mínimos de intensidade são difíceis de determinar para o olho humano e os índices de refração dos materiais carbonosos não são constantes em toda a gama visível. Os resultados obtidos são ainda afetados pelo tipo de iluminação como lâmpada fria (xenônio) ou uma lâmpada quente(halógena) [4].

Outras técnicas como difração de Raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão até o momento são utilizadas para um estudo mais completo das características microestruturais e anisotropia dos pirocarbonos. Assim, a microscopia óptica pode se aliar a essas técnicas por ser um método simples, rápido e de baixo custo para o estudo da morfologia dos pirocarbonos, principalmente em etapas de produção e controle de qualidade. Cabe destacar também que a literatura é sobre esse tema é vasta[1-4].

No presente trabalho, o uso de análise de imagem foi utilizado para auxiliar a determinação do  $A_e$ , gerar resultados reprodutíveis e diminuir os erros associados à determinação de  $A_e$  por observação direta utilizando microscopia óptica [4].

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Seção de garganta de tubeira de um veículo lançador a propelente sólido.

### 2.2. Metodologia

Uma amostra de uma garganta de tubeira pertencente a um veículo de sondagem, de propriedade do IAE foi preparada para exame metalográfico, conforme preconiza a norma ASTM E3 [5]. Foi escolhida uma seção perpendicular ao fluxo de calor do veículo. A amostra foi embutida a frio, submetida a processo de lixamento com granulação 600 e polida com diamante  $1 \mu\text{m}$  e sílica coloidal  $0,06 \mu\text{m}$ . Para a captura de imagens foi utilizado um microscópio Zeiss AxioImager A2m com polarizador e analisador com filtro  $\lambda$ , com uma câmera ICc3 (3Mp). A amostra foi posicionada na mesa do microscópio, orientada de modo que a extinção ocorresse no 1º quadrante e o analisador ajustado para o ângulo de  $90^\circ$ , obtendo-se a imagem característica da cruz de malta. Foram capturadas imagens, com intervalos de  $1^\circ$ ,

antes e após 90°. O ângulo de extinção foi determinado por análise qualitativa e quantitativa das imagens utilizando o aplicativo ImageJ [6].

### 3. Resultados e Discussões

Um aspecto geral da microestrutura da tubeira é apresentado na Fig.2. Observa-se um CRFC com varetas de fibras de carbono orientadas em multi-direções e matriz de carbono pirolítico.

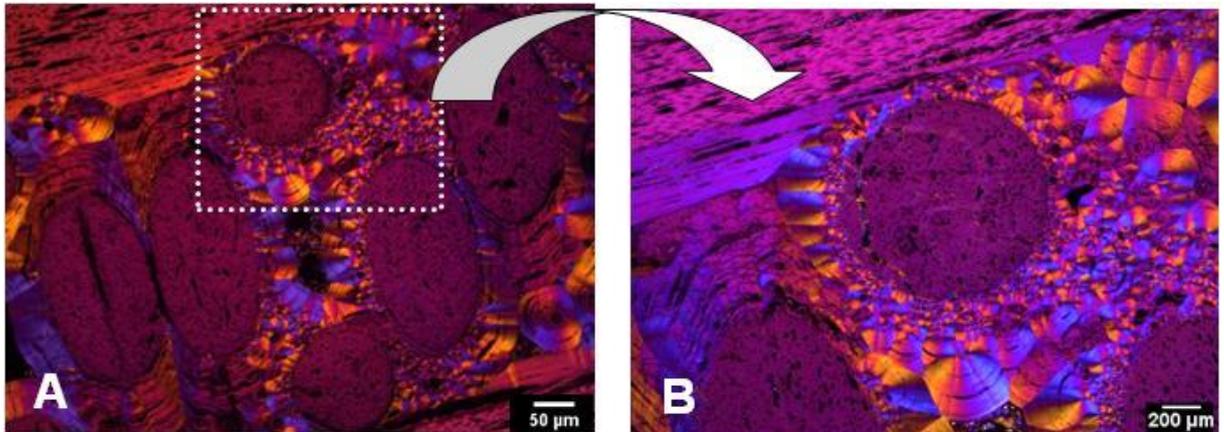


Fig. 2. Micrografias do compósito CRFC observadas com baixo aumento. Observa-se: (a) CRFC com uma matriz de carbono pirolítico (PyC) reforçado com fibras de C e (b) detalhes da matriz. Nota-se que o C pirolítico cresce a partir das interfaces com das fibras.

Foi selecionada uma região da amostra com a presença de um depósito de PyC, com uma cruz de malta característica (Fig. 3). Nessa Figura são apresentados também pontos de extinção, com a imagem característica do formato de gravata borboleta.

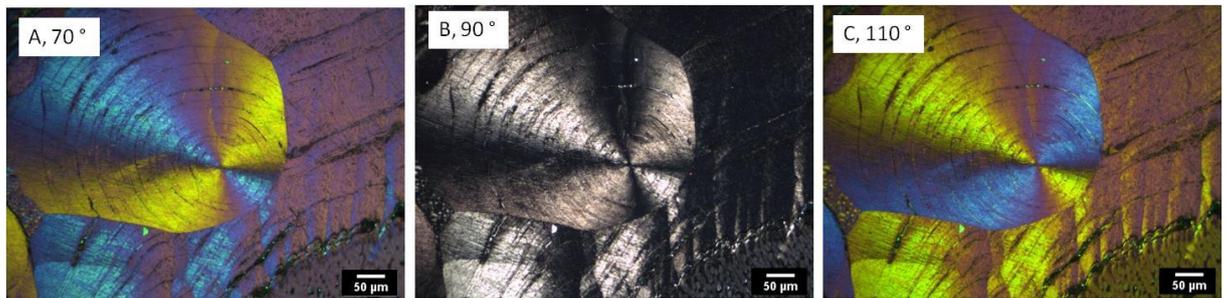


Fig. 3. Micrografias da tubeira nas posições do analisador ajustado nos ângulos 70°, 90° e 110°. Observa-se uma mudança no sinal da polarização (azul para amarelo).

Na Fig. 3 observa-se que a intensidade mínima (brilho) da imagem ocorreu para os polarizadores cruzados ( $\theta = 90^\circ$ ). Essa posição marca uma mudança no sinal da polarização da imagem de azul (interação máxima) para amarelo (interação mínima) e vice versa [7].

Devido à inversão de polarização observada na Fig. 3, optou-se por adotar a estratégia de decompor as imagens nos canais R (vermelho), G(verde) e B(azul). Para a determinação do Ae foi utilizado apenas o canal azul (B). Foi definida uma região de interesse (ROI) localizada na bissetriz entre os braços da cruz de malta. A função *measure stack* do software imageJ foi utilizada e retornou uma tabela com a posição da imagem na pilha, o tom médio e seus respectivos desvios padrão a partir dos quais foi construído um gráfico de intensidade em função do ângulo de rotação do analisador ( $\theta$ ), apresentado na Fig.4. A construção mecânica

do analisador do microscópio é de tal forma que ao girar o mesmo no sentido anti-horário a medida em graus aumenta. Na Fig. 4 pode se observar que a intensidade (tom) da imagem é máxima (255) até 83°. A partir desse ponto percebe-se uma queda acentuada da intensidade, até o mínimo em 103°. Pela análise dessa imagem o valor de  $A_e \approx (21 \pm 1)^\circ$ .

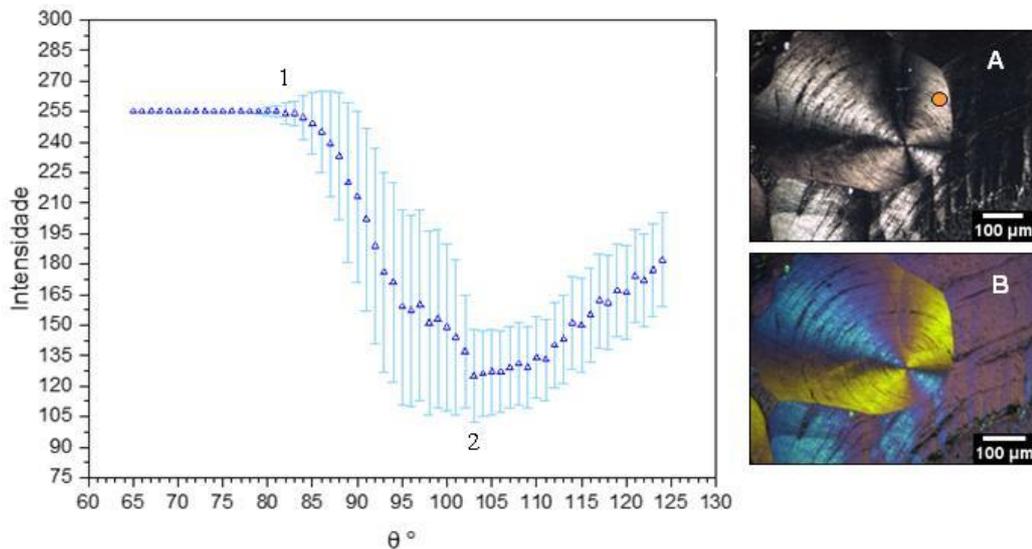


Fig.4. Intensidade em função da rotação do analisador obtida pela função *measure stack* (a) e aspectos da cruz de malta na posição de polarizadores cruzados (b) e posição de extinção (c). O círculo laranja em (A) indica a região onde foram realizadas as medidas.

#### 4. Conclusões

- O método proposto foi eficaz para a determinação do ângulo de extinção em carbonos pirolíticos, com incerteza aproximada de  $\pm 1^\circ$ .
- O valor de  $A_e$  encontrado permitiu classificar a morfologia do carbono pirolítico da amostra estudada como regenerativo laminar (ReL). Esse resultado é compatível com o aspecto microestrutural observado para o pirocarbono, quando comparado com a literatura[2-4].

#### Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Materialografia do IAE pela utilização dos equipamentos.

#### Referências

- [1] FITZER, E.; MANOCHA, L. M. **Carbon reinforcements and carbon/carbon composites**. Berlin: Springer, 1998.
- [2] BOURRAT, X. Pyrocarbon performances and characterization. *In: Annual World Conference on Carbon*, 9th, 2009. Biarritz. **Proceedings** [...]. Biarritz: Groupe Francais d'etude des Carnones, 2009, ID 792.
- [3] VALLEROT, J.-M.; XAVIER, B. Pyrocarbon optical properties in reflected light. **Carbon**, v. 44, n. 8, p. 1565-1571, July 2006.
- [4] MIAO-LING, L. et al. Measurement of the extinction angle about laminar pyrocarbons by image analysis in reflection polarized light. **Materials Science and Engineering A**, v. 448, n. 1-2, p. 80-87, Mar. 2007.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-11**: standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken, PA : ASMT International, 2017.
- [6] SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671-675, July 2012. DOI: 10.1038/nmeth.2089. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5554542/pdf/nihms876304.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2021.
- [7] FORREST, R. A.; MARSH, H. Reflection interference colours in optical microscopy of carbon. **Carbon**, v. 15, n. 5, p. 348-349, 1977.

## GROWTH AND CHARACTERIZATION OF POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND FILMS OBTAINED BY MWPCVD AT HIGH POWER 2,45GHz MICROWAVE DISCHARGE

J. V. Silva Neto<sup>1\*</sup>; J. S. Gómez<sup>1</sup>, E.J. Corat<sup>1</sup>, V. J. Trava-Airoldi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*

\**jvneto.ifsp@gmail.com*

### **Abstract**

Among all the allotropic forms of carbon, diamond has attracted a wide scientific and technological interest for its extreme and unique properties rarely matched by other materials in nature. In a rapid rise from a technological point of view, much has been achieved in the study of obtaining this material through CVD. This work presents an analysis focused on obtaining CVD diamond films through the microwave plasma activation method (MWPCVD) in a high applied power regime using a modified substrate holder. The films were characterized using Raman scattering spectroscopy and scanning electron microscopy. The results point to optimized conditions for depositing films with growth rates of up to 8  $\mu\text{m}/\text{h}$  with good structural quality and uniform microcrystalline morphology along the deposition surface.

**Palavras-chave:** CVD diamond, Raman spectroscopy, MWPCVD, Plasma, Characterization.

## INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METANO NA ESTRUTURA E NA MORFOLOGIA DE DIAMANTE CVD MONOCRISTALINO

J. Sierra Gómez<sup>1\*</sup>; J. Vieira<sup>1</sup>, E. José Corat<sup>1</sup>, V. J. Trava-Airoldi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório Associado de Sensores e Materiais-LABAS

\*javiersierra25@gmail.com

### Resumo

As propriedades óticas do diamante-CVD monocristalino (SCD - *do inglês Single Crystal Diamond*) são influenciadas pelas condições de crescimento, pureza dos gases e substratos, dando origem aos defeitos tais como: discordâncias, falhas de empilhamento, complexos de vacâncias de nitrogênio e algumas impurezas de N, Si e C. Filmes de SCD foram crescidos com sucesso via a técnica MWPACVD (*do inglês Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) em 2,45 GHz e concentração de CH<sub>4</sub> em hidrogênio variando de 2 a 12%, mantendo constante a temperatura em 1060 °C, a pressão em 150 Torr e potência incidente em 3,6 kW. O controle da temperatura foi feito com ajuda de um servo motor e monitorada com um pirômetro infravermelho de alta resolução (0,1 °C) de duas cores. Foram avaliados a qualidade estrutural e morfologia do SCD altamente orientado no plano cristalino (400), usando-se as técnicas Espectroscopia de Espalhamento Raman e MEV. A novidade deste trabalho foi a avaliação dos filmes a nível estrutural e morfológico para diferentes concentrações de CH<sub>4</sub>, visando aplicações óticas de amplo espectro de radiação de alta potência.

### Abstract

The optical properties of Single Crystal Diamond (SCD) are influenced for growth conditions, purity of gases and substrate, giving rise to defects such as: dislocations, Stacking fault, nitrogen vacancy complex, and some N, Si, and C impurities. SCD films were successfully grown via the MWPACVD technique at 2.45 GHz and methane in hydrogen concentration ranging from 2 to 12% keeping the temperature at 1060 °C, the pressure at 150 Torr and incident power at 3.6 kW constants. Temperature control was done with the help of a servo motor and monitored with a high resolution (0.1 °C) two-color infrared pyrometer. The structural quality and morphology of the highly oriented SCD in the crystalline plane (400) were evaluated using the techniques Raman scattering spectroscopy and SEM. The novelty of this work was the evaluation of the films at the structural and morphological level for different concentrations of CH<sub>4</sub> aiming optical applications of broad spectrum of high-power radiation.

**Keywords:** Single Crystal Diamond, Microwave Plasma CVD, Chemical Vapor Deposition, Defects, Homoepitaxial growth.

## MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA UTILIZANDO CARBONO POROSO SUSTENTÁVEL E NANOTUBO DE CARBONO

L.I. Medeiros<sup>1,2\*</sup>; N.C.F.L. Medeiros<sup>1,2</sup>; G.F.B. Lenz e Silva<sup>3</sup>; G.A. Amaral-Labat<sup>1</sup>; A.F.N. Boss<sup>3</sup>; M.R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – PG-EET; <sup>2</sup> Universidade Estadual de Santa Cruz – DCET;

<sup>3</sup> Universidade de São Paulo – Escola Politécnica

\*limedeiros@uesc.br

### Resumo

O licor negro, um subproduto da indústria de celulose, foi utilizado para produzir uma espuma de carbono de origem sustentável e baixo custo, como alternativa para produção de materiais absorvedores de radiação eletromagnética. As propriedades de absorção de micro-ondas da espuma foram avaliadas na faixa de frequência entre 12,4 e 18 GHz. A espuma foi separada em dois grupos: partículas  $\leq 105 \mu\text{m}$  e partículas  $>105 \mu\text{m}$  e  $\leq 500 \mu\text{m}$ . Foram analisadas amostras com espuma pura na concentração de 15% em massa dispersa em matriz de silicone, e espuma na mesma concentração com adição de 0,1 e 0,2% em massa de nanotubo de carbono. Os resultados revelam absorção superior a 90 % para espuma com partículas  $>105 \mu\text{m}$ , enquanto o nanotubo participou na sintonização da faixa de frequência da resposta de absorção para todas as amostras. Na espuma de partículas  $<105 \mu\text{m}$  o nanotubo elevou a absorção das micro-ondas.

**Palavras-chave:** Espuma de Carbono, Material absorvedor, NTC, Refletividade, Banda Ku

## MONITORAMENTO DO ENVELHECIMENTO DE RESINA FENÓLICA DO TIPO RESOL POR REOMETRIA DE PLACA PARALELA

N. S. Evangelista<sup>1\*</sup>; L. C. Pardini<sup>2</sup>

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

\*natalianse@fab.mil.br

### Resumo

Resinas fenólicas do tipo resol são geralmente utilizadas como precursores poliméricos de carbono para obtenção de diversos tipos de materiais compósitos. Seu armazenamento, entretanto, requer alguns cuidados para evitar a formação de ligações cruzadas e seu consequente aumento de viscosidade, podendo ocasionar a cura indesejada da resina. Neste trabalho, o envelhecimento de uma resina fenólica do tipo resol foi monitorado através de reometria de placas paralelas. Esse monitoramento foi realizado através da avaliação de parâmetros como viscosidade, módulo de armazenagem ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) em função do tempo em que a resina foi armazenada em temperatura ambiente. Após 300 dias de armazenagem, a resina apresentou um perfil de fluido não-newtoniano com viscosidade próxima 20 Pa.s (1 Hz) e foi observado seu ponto de gelificação, sendo este o tempo limite de utilização da resina armazenada em temperatura ambiente.

**Palavras-chave:** Resina fenólica, envelhecimento, reometria.

### Abstract

Resole-type phenolic resins are generally used as polymeric carbon precursors to obtain different types of composite materials. Their storage, however, requires caution in order to avoid cross-links formation and their consequent increase in viscosity, which may cause unwanted resin curing. In this work, the aging of a resole-type phenolic resin was monitored through parallel plate rheometry. This monitoring was carried out by evaluating parameters such as viscosity, elastic modulus ( $G'$ ) and viscous modulus ( $G''$ ) according to the resin storage time at room temperature. After 300 days of storage, the resin got a non-newtonian fluid profile having a viscosity near 20 Pa.s (1 Hz) and its gelation point, which is the limit time for using the resin that was stored at room temperature, was observed.

**Keywords:** Phenolic resin, aging, rheometry.

## 1. Introdução

Resinas fenólicas do tipo resol são comumente utilizadas na fabricação de produtos abrasivos e compósitos, atuando de forma geral como agente umectante. Tais resinas são produzidas basicamente pela reação de fenol com formaldeído. Dependendo das condições de processo, as resinas do tipo resol são líquidas, obtidas em um meio básico e com excesso de formaldeído. Via de regra as resinas do tipo resol são formadas por uma mistura de oligômeros. Sob ação de altas temperaturas (180 °C), onde ocorre formação de ligações cruzadas, e assim, levadas ao estado termorrígido[1,2]. As resinas fenólicas tem uso consolidado no processamento de compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC). A principal vantagem das resinas fenólicas é seu baixo custo em relação aos demais polímeros e facilidade de processamento, enquanto sua principal desvantagem é sua instabilidade no armazenamento. Nesse caso, o envelhecimento resulta em um aumento da viscosidade, resultante da formação prematura de ligações cruzadas de curta distância, que impede a manipulação, resultando em um prazo de armazenagem limitado[3]. Além disso, o levantamento de parâmetros reológicos possibilita controle e monitoramento de processo.

Neste trabalho, foram analisados os aspectos reológicos da resina fenólica do tipo resol em função do tempo de envelhecimento, tendo como parâmetros a viscosidade, o módulo de armazenagem ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ). As medidas foram executadas em períodos pré-determinados de tempo e em função do aumento da frequência de ensaio (taxa de cisalhamento).

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Neste trabalho, foi utilizada a resina fenólica líquida do tipo resol CR2830, fornecida pela Crios Resinas Sintéticas S.A., com massa molar de 194 g/mol e viscosidade dinâmica inicial correspondente a 165 mPa.s a 25 °C. A temperatura de início de cura em modo dinâmico de aquecimento para essa resina é próxima a 120 °C e sua massa específica após a cura é 1,22 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.2. Metodologia

Para avaliar o envelhecimento da resina fenólica do tipo resol, foi realizada a amostragem da resina em intervalos de tempo pré-estabelecidos, por um período de 430 dias. As amostras foram submetidas ao ensaio oscilatório no reômetro de placas paralelas HAAKE RheoWin MARS 40, em temperatura ambiente (25 °C), e os dados de módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade ( $\eta$ ) foram obtidos em função de uma frequência variante entre 0,1 Hz e 100 Hz. O reômetro de placas paralelas foi operado sob tensão controlada (1 Pa).

Para o reômetro de placas paralelas, o módulo de armazenamento ( $G'$ ), o módulo de perda ( $G''$ ) e a viscosidade complexa são obtidos conforme equações (1), (2) e (3), respectivamente.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \quad (1)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{cos} \delta \quad (2)$$

$$|\eta^*| = \sqrt{\frac{(G')^2 + (G'')^2}{\omega}} \quad (3)$$

onde  $\sigma_0$  = tensão de cisalhamento,  $\gamma_0$  = deformação em cisalhamento,  $\omega$  = frequência de ensaio

## 3. Resultados e Discussões

A Fig. 1 mostra os valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência de oscilação para amostras com diferentes tempos de envelhecimento. O valor de  $G'$  aumenta em função do tempo de envelhecimento e em função da frequência, evidenciando o aumento do comportamento elástico da resina em função do tempo de envelhecimento da resina. A formação de ligações cruzadas é contínua e aleatória, e à medida que esse fenômeno ocorre, o comportamento elástico vai se sobrepondo ao comportamento viscoso na componente da viscosidade. Os valores de  $G''$  (Fig. 2) mostram padrão similar aos valores de  $G'$ , ou seja, aumento do valor de módulo de perda em função do aumento do tempo de envelhecimento. O valor individual relativo a cada medida em função da frequência de varredura também aumenta em função e do tempo de envelhecimento (Fig. 2), revelando que, da mesma forma, a componente elástica da viscosidade aumenta com o tempo de envelhecimento. O aumento na frequência de oscilação resulta em maior cisalhamento molecular, resultando em maiores valores de  $G'$  e  $G''$ .

A viscosidade aumenta continuamente em função do tempo de envelhecimento, conforme mostra a Fig. 3. Esse aumento da viscosidade é relacionado ao aumento de ligações cruzadas. Além disso, a linearidade da curva de viscosidade em função da frequência (taxa de cisalhamento) denota a característica de líquido newtoniano. Na Fig. 3 o comportamento newtoniano é observado até aproximadamente 300 dias, onde a viscosidade se iguala a 0,1 Pa.s,

e quando as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento desviam da linearidade, configurando como líquidos não-newtonianos. Esse fato é constatado pelo gráfico da viscosidade em função do tempo de envelhecimento, Fig. 4, onde são obtidas medidas para frequência de 1 Hz. A faixa de viscoelasticidade linear, onde  $G'$  e  $G''$  apresentam a mesma taxa de variação, aumenta com o tempo de envelhecimento. Para tempo de envelhecimento menor que 300 dias, a faixa de viscoelasticidade linear abrange frequências de até 1 Hz, enquanto envelhecimentos superiores a 330 dias possuem a faixa de viscoelasticidade linear na região de frequências até 10 Hz.

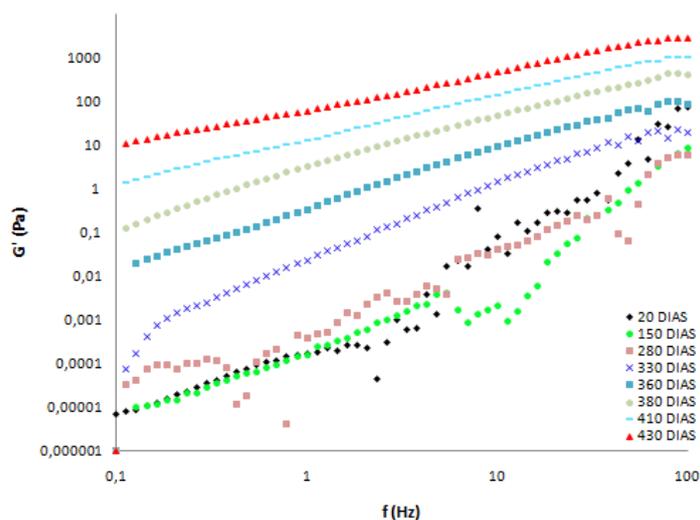


Fig. 1. Módulo elástico em função da frequência para diferentes tempos de envelhecimento.

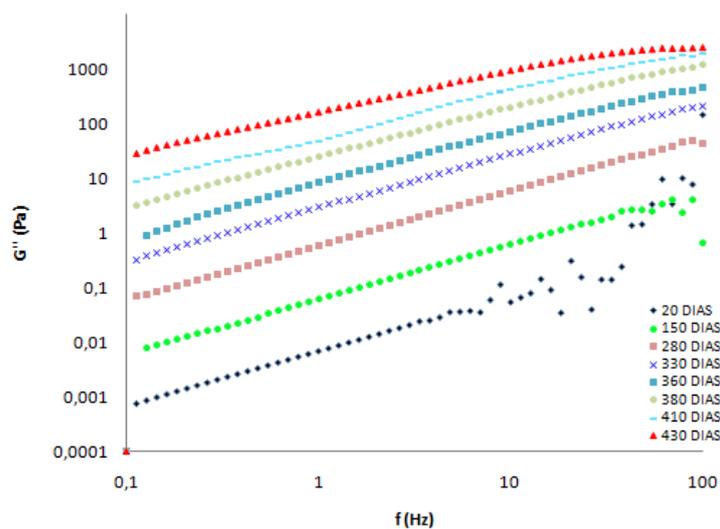


Fig. 2. Módulo viscoso em função da frequência para diferentes tempos de envelhecimento.

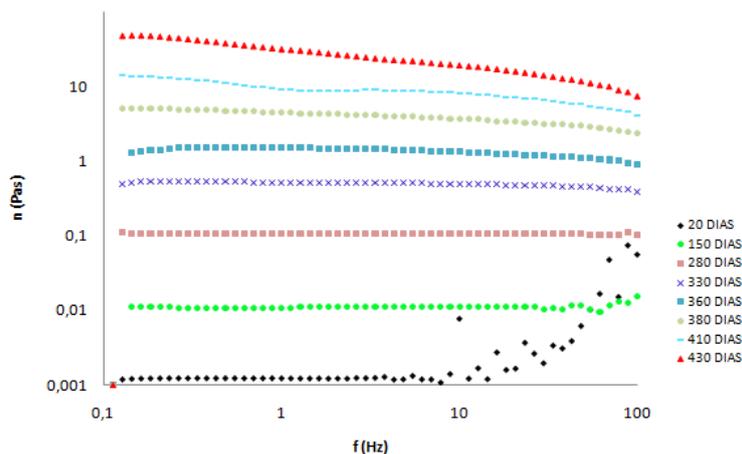


Fig.3. Viscosidade em função da frequência para diferentes tempos de envelhecimento.

A Fig. 4 ilustra a variação da viscosidade complexa com o tempo de envelhecimento correspondente, obtida na frequência fixa de 1 Hz. Observa-se o início do aumento da viscosidade após um envelhecimento de 330 dias. Como as ligações cruzadas são formadas continuamente, a mudança de inflexão na curva de viscosidade deve ser considerado o ponto de gelificação na temperatura de 25 °C, ou seja, o limite de utilização da resina fenólica, armazenada em temperatura ambiente. O fabricante da resina CR2830 resina fenólica recomenda tempo de validade de 6 meses para uso do material. Entretanto, com a determinação do ponto de gelificação, essa validade pode ser estendida para 300 dias.

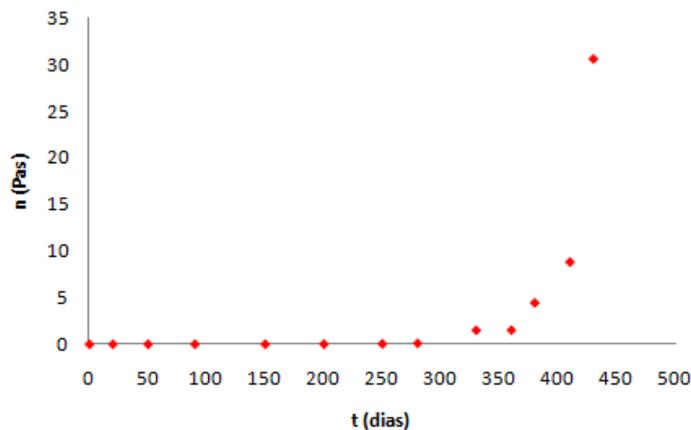


Fig. 4. Viscosidade em função do tempo de envelhecimento para frequência de 1 Hz.

#### 4. Conclusões

O envelhecimento da resina fenólica em temperatura ambiente foi analisado neste trabalho. O aumento de ligações cruzadas durante o tempo de medida gerou modificações no comportamento viscoelástico da resina fenólica. Tanto o módulo de armazenagem ( $G'$ ) quanto o módulo de perda ( $G''$ ) aumentam continuamente em função do tempo, e também em função da taxa de cisalhamento. O aumento da viscosidade tem impacto em processos de moldagem de compósitos. Ainda que o tempo de validade da resina estabelecido pelo fabricante seja de 6 meses, o tempo de armazenagem até o ponto de gel foi medido em 300 dias. Isso significa que a resina apresenta valores trabalháveis de viscosidade por um período superior ao indicado pelo fabricante, garantindo um melhor aproveitamento da resina e evitando desperdícios.

## **Referências**

- [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, Mar. 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. **Materials Research Express**, v. 5, n. 11, p. 1-8, Sep. 2018.
- [3] PARDINI, L. C.; FERREIRA, A. Monitoring ageing of resol type phenolic resin by impedance spectroscopy. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, São João del Rei, 2019.

## UMA ROTA SUSTENTÁVEL NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

N.C.F.L. Medeiros<sup>1,2\*</sup>; L.I. Medeiros<sup>1,2</sup>, G.F.B. Lenz e Silva<sup>3</sup>, A.F.N. Boss<sup>3</sup>, G.A. Amaral-Labat<sup>1</sup>, M.R. Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – PG-EET; <sup>2</sup> Universidade Estadual de Santa Cruz – DCET;

<sup>3</sup> Universidade de São Paulo – Escola Politécnica.

\*ncflmedeiros@uesc.br

### Abstract

Porous carbon materials are used in the production of Radar Absorbing Materials (RAMs). However, the production of sustainable RAMs is still a great challenge. In this sense, a sustainable route in the production of RAMs is performed by a mixture of carbon xerogels (CX), synthesized from a natural polyphenolic, tannin and commercial carbon nanotubes (CNT). Carbon additives were embedded in silicon matrix in 10 and 15 wt% CX and 0.1 wt% CNT proportions. The morphological and structural characteristics of CX and CNT particles were evaluated by scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy. A Vector Network Analyzer (VNA) was used to evaluate the composite's electromagnetic properties in the Ku band (12.4-18 GHz). The results demonstrated that increasing the concentration of CX on the composite improvement reflection loss reaching -43.19 dB at 13.7 GHz.

**Keywords:** Carbon Xerogel, Carbon Nanotube, Sustainability, Reflectivity, RAM.

## **Resumos simples e expandidos**

### **Carbono para aplicações médicas e biológicas**

## DESENVOLVIMENTO DE TINTA CONDUTIVA A BASE DE NEGRO DE FUMO

S. K. M. S. OLiveira<sup>1\*</sup>; V. D. Mateus<sup>1</sup>, A. S. Cunha<sup>1</sup>, A. C. G. B. Brasil<sup>1</sup>, M. V. N. Coutinho<sup>1</sup>, C. C. Silva<sup>1</sup>, R. L. Serudo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Amazonas - Departamento de Engenharia Química;

\*skmso.eng@uea.edu.br

### Resumo

A cada ano, uma das invenções que ganha espaço são as tintas condutivas, devido ao avanço das tecnologias na área de eletrônicos. Neste contexto, desenvolveu-se uma tinta condutiva para aplicação na confecção de sistemas de análises químicas. Utilizou-se Negro de Fumo (NF) como material condutor primário, solventes, aglutinante, dispersante e PEDOT como agente condutor secundário. Analisaram-se as proporções de NF e demais reagentes para a melhor composição da tinta, além das condutividades e morfologia via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Avaliou-se também a relação da condutividade e quantidade de camadas em comparação a uma tinta condutiva comercial (Dupont®). A partir de testes de condutividade observou-se duas formulações com desempenhos superiores ao encontrado no mercado na ordem de Ohms (análise por multímetro). Sendo assim, a tinta desenvolvida mostrou uma boa perspectiva de aplicação eletroquímica para formação de trilhas em eletrodo impresso.

### Abstract

Conductive inks stand out every year among several other inventions, due to technological advances on the electronics sector. In this context, a conductive ink was developed for application on chemical analysis systems. Carbon Black (NF) was used as primary conductor, solvents, binder, dispersant and PEDOT as secondary conductive agent. The proportions for NF and other reagents were investigated in order to achieve the best composition for the paint, in addition to the conductivities and morphology via SEM (Scanning Electron Microscopy). Furthermore, the relationship between conductivity and number of painted layers was analyzed, after that, performance comparisons were made with a commercial conductive ink (Dupont®). From conductivity tests, two formulations were observed with better performance than found on the market in the order of Ohms (analysis by multimeter). Thus, the developed conductive ink shows great perspective of electrochemical application for the formation of tracks on printed circuit electrodes.

**Palavras-chave:** Negro de Fumo, Tinta condutiva, Eletroquímica.

## ESTUDO DA APLICABILIDADE DE CARVÃO ATIVADO DA CASCA DO COCO LICURI COMO CARREADOR DE DROGAS AMORFAS

L. S. O. Mota\*<sup>1</sup>, B. S. Peixoto<sup>2</sup>, G. A. Romeiro<sup>2</sup>, M. C. Moraes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFF-Faculdade de Farmácia; <sup>2</sup>UFF-Instituto de Química-Programa de Pós-Graduação em Química;

\*larissa\_mota@id.uff.br

### Resumo

O carvão ativado pode ser utilizado como carreador das formas amorfas de fármacos, aumentando assim sua estabilidade e garantindo a biodisponibilidade de fármacos pouco solúveis. Dessa forma, esse projeto almeja avaliar o desempenho de carvão obtido a partir da pirólise lenta da casca do coco licuri ativado quimicamente com hidróxido de potássio como carreador do ibuprofeno. O carvão ativado que será utilizado nesse estudo foi previamente caracterizado por análise textural, titulação de Boehm e ponto de carga zero. O carregamento do material será feito por sua inserção em uma solução saturada de ibuprofeno com tempo de contato e pH otimizados e, em seguida, a eficiência do processo será analisada. A superfície do complexo fármaco/carreador será analisada por adsorção de nitrogênio, sua estabilidade por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios-X em pó e o perfil de liberação do fármaco por ensaio de dissolução.

### Abstract

Activated carbon can be used as a carrier for amorphous forms of drugs, increasing their stability and ensuring the bioavailability of poorly soluble drugs. This project aims to evaluate the performance of charcoal produced from the slow pyrolysis of coconut licuri shell chemically activated with potassium hydroxide as a carrier for ibuprofen. The activated carbon that will be used in this study was advanced by textural analysis, Boehm titration and zero charge point. The material will be loaded by inserting it into a saturated ibuprofen solution with optimized contact time and pH, and then the process efficiency will be analyzed. The surface of the drug/carrier complex will be analyzed by nitrogen adsorption, its stability by Fourier transform infra-red spectroscopy and powdered X-ray diffraction and the drug release profile by dissolution assay.

**Palavras-chave:** Liberação de fármaco amorfo, Carvão ativado, Licuri, Ibuprofeno.

### 1. Introdução

O desenvolvimento de novos medicamentos não depende apenas da descoberta de novos fármacos, uma vez que é necessário seu transporte até local apropriado para que estes possam exercer os efeitos terapêuticos. Inclusive, a atividade biológica de fármacos pode variar como consequência de sua biodisponibilidade, sendo esta dependente da taxa de dissolução e da solubilidade do fármaco [1]. No entanto, muitos insumos farmacêuticos ativos apresentam baixa solubilidade, como o ibuprofeno, que é classificado como classe II segundo o Sistema de Classificação Biofarmacêutica [2].

Dessa forma, é essencial a busca por técnicas que objetivem melhora da biodisponibilidade de fármacos. Uma estratégia para este fim é a conversão de um fármaco cristalino em um sistema amorfo, pois a ausência de ordem molecular permite maior movimentação das moléculas, o que resulta em maior solubilidade. No entanto, as formas amorfas possuem pouca estabilidade, podendo ocorrer sua conversão novamente em formas cristalinas [1]. Tal problema pode ser contornado com o uso de materiais porosos como carreadores, pois a adsorção do fármaco pelo material e seus pequenos poros restringem a cristalização do insumo farmacêutico ativo [3].

Há diversos tipos de materiais que podem ser utilizados para este fim, no entanto, ainda existem limitações quanto a sua aplicabilidade, como baixa eficiência, alto custo, difícil produção e toxicidade. Dessa forma, é imprescindível a busca por materiais porosos alternativos. O carvão ativado surge como uma possibilidade devido a sua segurança, elevada estrutura porosa e baixo custo [3].

Sendo assim, este projeto almeja avaliar a aplicabilidade de um carvão quimicamente ativado com hidróxido de potássio obtido a partir da pirólise lenta da casca do coco licuri como carreador de fármacos amorfos, utilizando o ibuprofeno como modelo.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Casca do coco licuri (*Syagrus coronata*), gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), hidróxido de potássio (KOH), ácido clorídrico (HCl), bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de potássio (KCl), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), pó de ibuprofeno cristalino (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>), alaranjado de metila e solução salina tamponada com fosfato.

### 2.2. Metodologia

#### 2.2.1. Obtenção do carvão ativado

O carvão que será utilizado neste estudo foi obtido a partir da pirólise lenta das cascas do fruto do licuri em um reator do tipo batelada sob fluxo de 500 mL min<sup>-1</sup> de nitrogênio. A temperatura do sistema elevou-se a uma taxa de 12 °C min<sup>-1</sup> até atingir 400 °C, temperatura que foi mantida por 90 min. O carvão retido no reator foi coletado após o resfriamento do sistema e os outros produtos formados na pirólise foram coletados e utilizados em outras linhas de pesquisa.

O carvão obtido foi submetido a um processo de ativação com hidróxido de potássio (KOH) para melhorar sua capacidade adsorviva. Cada 1 g de carvão foi triturado com 3 g de KOH e a mistura sólida foi transferida para um recipiente fechado de aço inoxidável e aquecido até 500 °C por 2 h. O sólido resultante foi, então, lavado com uma solução de ácido clorídrico 3 mol L<sup>-1</sup> e, em seguida, com água ultrapura até atingir a neutralidade.

#### 2.2.2. Caracterização do carvão ativado

A caracterização textural e de porosidade do carvão foi feita através da adsorção de nitrogênio usando um analisador de área superficial Micromeritics ASAP 2020. Neste projeto, essa análise também será feita para o complexo fármaco/carreador.

Utilizou-se a titulação de Boehm para quantificação de grupos oxigenados e o ponto de carga zero (PZC) para determinação da acidez do material.

#### 2.2.3. Determinação do tempo de equilíbrio da adsorção

Os ensaios para avaliação da cinética de adsorção serão realizados em triplicata, com amostras de 10,0 mg de carvão ativado que serão colocadas em frascos preenchidos com 10,0 mL de solução de ibuprofeno, cuja concentração dependerá da curva analítica obtida. As misturas serão agitadas em um banho Dubnoff a 150 rpm por diferentes tempos. Em seguida, as soluções contendo carvão serão filtradas e a concentração final da amostra será determinada a partir da leitura no espectrofotômetro. Com este dado experimental, é possível calcular o valor de **q**, isto é, a quantidade de ibuprofeno adsorvido em miligramas por grama de adsorvente, através da Eq. (1) indicada a seguir:

$$q = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

sendo  $m$  (g) a massa de adsorvente utilizada;  $V$  (mL) o volume da solução de ibuprofeno;  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração inicial de ibuprofeno e  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração de ibuprofeno após o tempo determinado. Esses ensaios serão feitos até que o tempo de agitação necessário para o sistema atingir o equilíbrio seja determinado.

#### 2.2.4. Determinação do pH ótimo de adsorção

Os ensaios para avaliação da influência do pH no processo de adsorção serão realizados em triplicata, com amostras de 10,0 mg de carvão que serão colocados em frascos preenchidos com 10,0 mL de solução de ibuprofeno de pH variando entre 2 e 12, cuja concentração dependerá da curva analítica obtida. As misturas serão agitadas a 150 rpm em um banho Dubnoff pelo tempo de equilíbrio determinado no experimento anterior. Em seguida, as amostras serão filtradas e lidas no espectrofotômetro.

#### 2.2.5. Preparo do carvão ativado carregado com fármaco e determinação da eficiência do processo

Primeiramente, o ibuprofeno será dissolvido em 10 mL de etanol para obtenção de uma solução saturada do fármaco e o pH será ajustado ao que permitiu melhor adsorção no experimento anterior. Em seguida, será adicionado 1,0 g de carvão ativado à solução do fármaco, que será agitada a 150 rpm em um banho Dubnoff pelo tempo de equilíbrio anteriormente determinado, a temperatura ambiente. A dispersão será centrifugada e o sobrenadante será recolhido para análise posterior no espectrofotômetro. O sedimento será seco em estufa a 40°C por 24h.

A eficiência do carregamento do fármaco será determinada por espectrofotometria no UV-Vis, sendo calculada através da Eq. (2) a seguir:

$$\text{Eficiência do carregamento (\%)} = \frac{\text{peso do fármaco no complexo} \times 100}{\text{peso total do complexo}} \quad (2)$$

#### 2.2.6. Estabilidade do complexo

É possível que ocorra recristalização do medicamento depositado na superfície externa do carvão durante o armazenamento. Sendo assim, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier será utilizada para detectar qualquer partícula do fármaco descarregado ou depositada na superfície do carvão. Para isso, serão analisados o ibuprofeno puro, o carvão ativado puro, o carvão ativado carregado com ibuprofeno e a mistura física de carvão ativado e ibuprofeno. A análise de difração de raios-X em pó também será feita nessas mesmas amostras

#### 2.2.7. Estudo da liberação do fármaco

A liberação do fármaco do complexo será estudada com um aparelho de dissolução usando fármaco cristalino puro (equivalente à quantidade de fármaco no complexo) como controle. Tampão de fosfato de sódio a pH 7,2 será utilizado como meio de dissolução. A dissolução será realizada a 37 ° C com velocidade de agitação da pá de 100 rpm. As amostras serão retiradas em intervalos de tempo específicos e substituídas por meio de dissolução fresco. Em seguida, elas serão filtradas e analisadas no espectrofotômetro.

### 3. Resultados e Discussões

A incorporação do fármaco no material será realizada pela inserção da matriz em uma solução altamente concentrada do fármaco e subsequente secagem. Sendo assim, a superfície é o fator mais determinante para a quantidade de droga adsorvida, sendo conveniente a adsorção de grandes quantidades, ou que ao menos haja essa possibilidade [4]. A análise textural do carvão ativado que será utilizado neste estudo revelou que o material possui elevada área superficial, de  $1006 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dessa forma, fica evidente a potencial aplicabilidade do material como carreador de drogas.

Além disso, busca-se aumento das interações da droga com a superfície do material [4]. A titulação de Boehm do carvão ativado mostrou que ele possui altas quantidades de grupos oxigenados, particularmente de grupos lactônicos, fenólicos e carboxílicos, que juntos podem favorecer a adsorção do ibuprofeno.

Outra caracterização realizada foi o ponto de carga zero (PCZ), que é o pH em que o carvão se encontra em equilíbrio de cargas. Quando o pH é maior que o PCZ a superfície do material está carregada negativamente e adsorção de cátions é favorecida; e quando o pH é menor que o PCZ a superfície do material está carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions [5]

O PCZ do carvão ativado é 1,63 e o pKa do ibuprofeno é 4,5 [2]. Conseqüentemente, espera-se que um meio ácido (entre 1,63 e 4,5) seja ideal para o carregamento, pois o ibuprofeno estará neutro, enquanto o carvão ativado estará com carga negativa. No entanto, no pH ligeiramente alcalino do intestino delgado, a expectativa é que ambos estejam carregados negativamente, ocorrendo repulsão entre adsorvato e adsorvente e liberação do fármaco.

### 4. Conclusões

Dessa forma, pretende-se propor o uso de carvão ativado como carreador de fármacos amorfos de baixa solubilidade, melhorando a sua biodisponibilidade. O carvão ativado apresenta-se como uma estratégia promissora em relação a outros materiais, pois ele possui baixo custo, alta eficiência na adsorção de fármacos e segurança.

Além disso, pretende-se utilizar um resíduo agroindustrial para este fim, colaborando ainda mais com a diminuição de custos do processo. O projeto também contribui ambientalmente ao dar um destino para resíduos sólidos abundantemente produzidos na região semiárida do Brasil, impedindo que eles desencadeiem problemas ambientais.

### Agradecimentos

Os resultados apresentados foram obtidos com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001; da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) - N° do processo E-26/200.584/2021 e E-26/200.285/2019.

### Referências

- [1] ALLEN JR., L.V.; POPOVICH, N. G.; ANSEL, H. C. *Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos*. 9 ed. Porto Alegre: Artmed, 2013.
- [2] ANDRIOLI, A. et al. *Caracterização do insumo ibuprofeno e a correlação com propriedades de dissolução e de fluxo*. Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences Rev Ciênc Farm Básica Apl, v. 35, n. 3, p. 401–411, 2014.
- [3] MIRIYALA, N. et al. *Activated carbon as a carrier for amorphous drug delivery: Effect of drug characteristics and carrier wettability*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 115, p. 197–205, 1 jun. 2017.

[4] VALLET-REGÍ, M.; BALAS, F.; ARCOS, D. *Mesoporous materials for drug delivery*. Angewandte Chemie - International Edition, 2007.

[5] NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 307 p.

## ESTUDO EXPERIMENTAL DO USO DE MATERIAL DE CARBONO IMPREGNADO COM PRATA NO PROCESSO DE REPARO ÓSSEO E CONTROLE DE INFECÇÃO

P.H. Assirati<sup>1</sup>; P.A. Mattos<sup>2</sup>; A.F. Rodrigues<sup>1\*</sup>; H. Kido<sup>1</sup>; R.A. Prates<sup>1</sup>; D.C. Pereira<sup>1</sup>; M.L.S. Del Bel<sup>1</sup>; G.F. Lenz<sup>2</sup>; G.A. Labat<sup>3</sup>; R.L. Marcos<sup>1</sup>

1. *Universidade Nove de Julho, Departamento de Biofotônica Aplicada às Ciências da Saúde*

2. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*

3. *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)*

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

### Resumo

O Objetivo deste trabalho foi de avaliar o efeito do biomaterial de carbono impregnado com prata no reparo tecidual em modelo experimental de lesão óssea. Metodologia: Ratos Wistar machos foram anestesiados e foi induzido o defeito ósseo. Posteriormente foram distribuídos em 4 grupos: (I) lesão não tratado (NT), (II) lesão tratado com material carbonoso puro (CM) ou (III) impregnado com nanop prata (CM+NS) e (IV) grupo Controle. Trinta dias após a lesão, foi realizada eutanásia e coletado tibia e sangue para análises bioquímicas, histológicas e biomecânicas. Resultados: Grupos CM, CM+NS apresentaram aumento de ALP. Grupo CM+NS apresentou aumento de Fmax, comparado ao grupo NT. Todos os tratamentos apresentaram melhora histológica comparada ao grupo NT. Conclusão: Material carbonoso impregnado por prata auxiliou no reparo ósseo, além de permitir o controle da infecção.

**Palavras-chave:** Reparo ósseo. Material de carbono. Nanoprata. Propriedades mecânicas. Substituto ósseo.

## FELTRO E TECIDO DE FIBRA DE CARBONO ATIVADO: CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS BIOLÓGICOS *IN VITRO* - ESTUDO PILOTO

L.C. Torquato<sup>1\*</sup>, C.C.M. Maciel<sup>1</sup>, K.A. Pereira<sup>1</sup>, L.A.R. dos Santos<sup>1</sup>, N.M. Freitas<sup>1</sup>, F.M. Araujo-Moreira<sup>2</sup>,  
E.J.de Arruda<sup>3</sup>, L.M.R. de Vasconcelos<sup>4</sup>, J.S. Marcuzzo<sup>5</sup>, A.C. De Marco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos - Departamento Diagnóstico de Cirurgia;  
<sup>2</sup> Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Física; <sup>3</sup> Universidade Federal da Grande Dourados -  
Faculdades de Ciências Exatas e Tecnologia/Química (FACET), <sup>4</sup> Instituto de Ciência e Tecnologia de São José  
dos Campos - Departamento de Biociências e Diagnóstico Bucal, <sup>5</sup> JMHP – Consultoria em Materiais Ltda  
\*leticia.torquato@unesp.br

### Resumo

O presente estudo tem como objetivo avaliar a fibra de carbono obtida da fibra PAN têxtil e fibra de algodão, nas formas de: feltro fibra de carbono não ativado (FFCNA), feltro fibra carbono ativado (FFCA), feltro fibra carbono ativado com prata (FFCAA<sub>g</sub>) e tecido fibra carbono ativado (TFCA), com vistas à obtenção de *scaffolds* como potencial material de enxerto ósseo sintético. Foram avaliados: molhabilidade da superfície, propriedades de tensão da FCA por meio do ensaio de tração, citotoxicidade, conteúdo de proteína total, fosfatase alcalina e formação de nódulos de mineralização. Nos ensaios *in vitro*, o grupo FFCNA e TFCA apresentaram resultados promissores de viabilidade celular e cálcio. Conclui-se que o feltro fibra de carbono não ativado e o tecido fibra de carbono ativado, apesar de se apresentarem hidrofóbicos, apresentaram maior resistência a tração, além de boa viabilidade celular e quantificação de cálcio.

**Palavras-chave:** Fibra de Carbono. Regeneração Óssea. Materiais Biocompatíveis. Engenharia Tecidual.

### Abstract

The present study aims to evaluate the carbon fiber obtained from PAN textile fiber and cotton fiber in the forms of: non-activated carbon fiber felt (FFCNA), activated carbon fiber felt (FFCA), and activated carbon fiber felt with silver (FFCAA<sub>g</sub>) and activated carbon fiber fabric (TFCA), with a view to obtaining scaffolds as a potential synthetic bone graft material. The following were evaluated: surface wettability, FCA stress properties by tensile assay, cytotoxicity, total protein content, alkaline phosphatase and formation of mineralization nodules. On *in vitro* assay, the FFCNA and TFCA group showed promising results of cell viability and calcium. It was concluded that the non-activated carbon fiber felt and the activated carbon fiber fabric, despite being hydrophobic, presented greater tensile strength, in addition to good cell viability and calcium quantification.

**Key words:** Carbon fiber. Bone Regeneration. Biocompatible Materials Tissue Engineering.

## 1. Introdução

Materiais com estruturas nanométricas a base de carbono tem sido utilizados em várias áreas por serem quimicamente estáveis, mecanicamente fortes, acessíveis economicamente e biologicamente compatíveis; esse material chamou a atenção como material de arcabouço para a engenharia de tecido ósseo [1]. Quando comparados aos enxertos ósseos tradicionais, os arcabouços a base de carbono produzidos possuem certas vantagens, como maior vida útil, facilidade de esterilização, baixa chance de infecção e menor custo [1]. Além disso, as fibras de carbono têm demonstrado biocompatibilidade tanto *in vitro* quanto *in vivo* [2].

A fibra de carbono ativado (FCA) proporciona uma capacidade alta e rápida de adsorção para componentes específicos íons, metais ou componentes orgânicos, devido ao fato desses componentes possuírem diâmetro na ordem de microns e pela FCA ter estruturas de poros bem definidas [3, 4]. Devido à sua estrutura e arquitetura serem formados diretamente na superfície por uma grande quantidade de micro poros, a FCA tem elevada cinética de adsorção e menos energético, principalmente para gases [5]. Deste modo, a fibra PAN têxtil oxidada foi desenvolvida e transformada em feltro de fibra PAN oxidada, que em seguida passou pelos processos de carbonização e ativação para resultar no feltro fibra de carbono ativado (FFCA) [6].

A fibra de poliácridonitrila carbonizada (cPAN) é um isomorfo de carbono que pode ser facilmente processado para a utilização em arcabouços 3D. Suas propriedades biológicas para o uso na engenharia tecidual não estão totalmente elucidadas, mas há estudos otimistas sobre sua ação osteoindutora e sobre sua biocompatibilidade. Comparada a outros materiais, como estruturas nanométricas, a cPAN apresentou melhor biocompatibilidade e viabilidade celular [7]. Os feltros de fibra de carbono ativado (FFCA), são produzidos a partir de fibra PAN Têxtil, que após serem oxidadas termicamente podem ser utilizadas como matéria prima para a produção de feltro, resultando no feltro de fibra PAN oxidada [6], acrescentando prata (Ag) se obtém o feltro de fibra carbono ativado com prata (FFCAAg). Devido à suas propriedades antimicrobianas, a prata vem sendo incorporada e utilizada na área médica, porém, estudos envolvendo a prata no campo da regeneração óssea são relativamente recentes [8]. As nanopartículas de prata em meio de cultura demonstraram potencial osteogênico em células-tronco de humanos influenciando na expressão gênica de marcadores osteogênicos [9].

Outra forma de se apresentar a fibra de carbono ativada é por meio do tecido fibra carbono ativado (TFCA) a diferença é a matéria prima utilizada para sua confecção, o TFCA é gerado a partir do algodão, enquanto o feltro é obtido da fibra de poliácridonitrila, uma matéria prima sintética. Atualmente, há pouca literatura na área biológica relacionada à confecção de biomateriais com matéria prima vegetal, mesmo sendo um material acessível e ecológico. Deste modo, o presente estudo tem como objetivo avaliar a fibra de carbono, nas suas diferentes formas, com vistas à obtenção de *scaffolds* como potencial material de enxerto ósseo sintético.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

O feltro de carbono utilizado vem sendo desenvolvido e estudado pela JMHP Consultoria em Materiais e Informática Ltda. A sua confecção é baseada no processo de oxidação térmica de fibras PAN têxtil, seguida pela carbonização, e quando cabível, imersão em solução de íons metálicos para deposição de partículas nanométricas. A Fibra de Carbono está sendo avaliada nas seguintes formas: FFCNA: feltro de fibra de carbono não ativado; FFCA: feltro de fibra de carbono ativado; FFCAAg: feltro fibra carbono ativado com prata; TFCA: tecido fibra carbono ativado.

### 2.2. Metodologia

#### Molhabilidade (ângulo de contato)

A superfície do biomaterial foi avaliada por meio das medidas do ângulo de contato ( $\theta$ ). Os corpos de prova foram pulverizados em 2 $\mu$ L de água destilada, utilizando um medidor de ângulo de contato (goniômetro: Krüss, modelo DAS 100).

#### Avaliação das propriedades de tensão da fibra de carbono ativado – Ensaio de tração

As amostras de fibra de carbono foram testadas utilizando a máquina de teste EMIC DL-1000 com uma célula de carga de 10 Kg. Preparadas em formato de tiras, de 40 mm de comprimento por 15 mm de largura. Cinco amostras de cada grupo foram testadas e os valores obtidos foram colocados na fórmula abaixo para obtenção da tração:

$$\sigma_t = \frac{F_{\max}}{S_0}$$

$F_m$  = força máxima atingida no ensaio  
 $S_0$  = área inicial da secção transversal

### **Cultura celular**

O projeto de pesquisa foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa de Animais do ICT/Unesp (16/2020). As células mesenquimais foram obtidas dos fêmures de três ratos logo após as eutanásias, e foram cultivadas em frascos para cultura celular em meio de cultura essencial mínimo alfa MEM suplementado com 10% Soro Fetal Bovino (SBF) e gentamicina (500 µg/mL). Para os testes, as células foram distribuídas nos poços das placas de 96 poços (10.000 células/poço) com amostra de 4mm de diâmetro do material de cada respectivo grupo. Para cada grupo foram utilizados dois meios de cultura, um o meio de cultura suplementado (MTS) citado acima (n=5) e o outro um meio osteogênico (MTS-O) (n=5), contendo 5mg/mL de ácido ascórbico e 2,16g de beta glicerofosfato. O grupo controle corresponde ao plaqueamento sem material.

Ao quinto dia, foi realizado o teste de citotoxicidade utilizando o corante MTT [brometo de 3-4,5-dimetiltiazol], a análise foi realizada em leitor de microplaca por meio da absorbância. No sétimo dia, foram avaliados o conteúdo de proteína total, seguindo a metodologia de Lowry [10] e a atividade de fosfatase alcalina; ambos foram avaliados pelo cálculo da curva-padrão e expressos em µg/ml. Após 9 dias, as células foram fixadas e coradas com vermelho de Alizarina e foram fotografados em microscopia de luz. Em seguida, os nódulos foram extraídos e quantificados pelo leitor de microplaca por meio da absorbância.

### 2.3 Análise Estatística

A análise estatística descritiva consistiu no cálculo de médias e desvio padrão. A estatística foi realizada inicialmente pelo teste de Shapiro-Wilk para verificar normalidade dos dados, para as variáveis de citotoxicidade e cálcio foi utilizado o ANOVA seguido pelo teste de Tukey, para conteúdo de proteína total e atividade de fosfatase alcalina foi utilizado o teste de Kruskal-Wallis, seguido pelo teste de Dunn e sinais de postos de Wilcoxon, com o nível de significância convencional de 5%.

### **3. Resultados e Discussões**

No teste de molhabilidade as amostras de FFCAAg e FFCA se apresentaram hidrofílicas (<90°), enquanto as amostras de FFCNA e TFCA se apresentaram hidrofóbicas com ângulos de contato de 124° e 114° respectivamente. O teste de tração mostrou que o TFCA se apresentou mais resistente (5,63N), seguido da FFCNA (5,19N), depois a FFCA (4,99N) e com menos resistência a FFCAAg (4,35N).

Na cultura celular com MTS, o FFCNA apresentou diferença estatística em relação aos grupos FFCA ( $p=0,0224$ ) e FFCAAg ( $p=0,0119$ ). Em MTS-O, o TFCA e o FCNA apresentaram diferença estatística em relação aos outros grupos. Entre os meios de cultura, os grupos no MTS-O apresentaram diferença estatística em relação ao MTS, com exceção do grupo FFCAAg que se mostrou semelhante ( $p=0,1115$ ). Os dados sugerem que quando cultivadas em meio osteogênico, as células podem apresentar maior atividade celular, dentro dos grupos de tratamento, os grupos FFCNA (MTS e MTS-O) e TFCA (MTS-O) apresentaram resultados promissores (Figura 1A).

Com relação a proteína total, houve diferença estatística significativa apenas entre os grupos FFCA e FFCAAg ( $p=0.047$ ) no MTS. No teste de fosfatase alcalina, o grupo controle apresentou maior atividade de fosfatase alcalina e diferença estatística significativa com os grupos FFCA ( $p=0.0043$ ) e FFCAAg ( $p=0.0094$ ) no MTS, dentro do MTS-O não houve diferença entre os grupos.

Após a aquisição das imagens dos nódulos de mineralização (Figura 1B), o cálcio foi quantificado, o grupo controle foi o que apresentou menor resultado. Em MTS, houve diferença

estatística entre o grupo TFCA e FFCNA ( $p=0,0148$ ). Enquanto no MTS-O não houve diferença entre os materiais. Não houve diferença na presença de cálcio entre os grupos que receberam MTS e MTS-O, esses dados sugerem a possibilidade das células se diferenciarem mesmo em meio não osteogênico. Os ensaios *in vitro* serão realizados em triplicata.

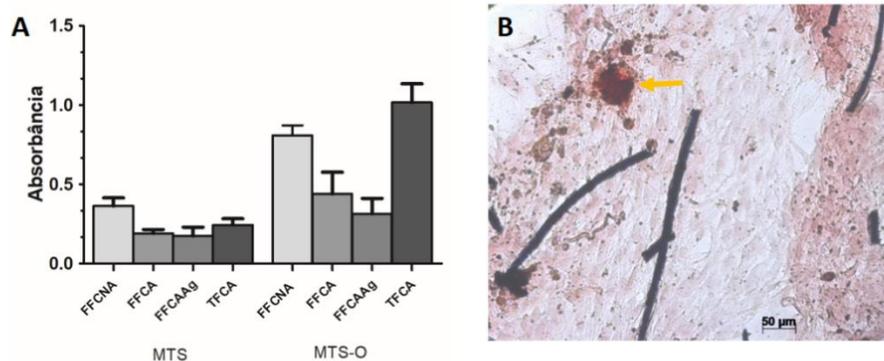


Fig. 1. A) Gráfico viabilidade celular, média e desvio padrão; B) Fotomicrografia representativa de nódulos de mineralização após coloração com vermelho de Alizarina (setas amarelas) no FFCAAg – MTS (x10).

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados pelos testes piloto, pode-se concluir que o feltro de fibra de carbono não ativado e o tecido da fibra de carbono ativado, apesar de se apresentarem hidrofóbicos, apresentaram maior resistência a tração, além de boa viabilidade celular e quantificação de cálcio.

#### Agradecimentos

PIBIC ensino médio- CNPq- 2322.

#### Referências

- [1] PENG Z, ZHAO T, ZHOU Y, LI S, LI J, LEBLANC RM. Bone Tissue Engineering via Carbon-Based Nanomaterials. **Adv Healthc Mater.** 2020;9(5):1–30. doi: 10.1002/adhm.201901495.
- [2] DENG Z, HAN H, YANG J, LI Y, DU S, MA J. Fabrication and Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Nano-Hydroxyapatite/Polyamide46 Biocomposite for Bone Substitute. **Med Sci Monit.** 2017 May 24;23:2479-2487. doi: 10.12659/msm.903768.
- [3] MARSH H, REINOSO FR. Sciences of carbon materials. Universidad de Alicante, Secretariado de Publications, Spain, 673. 2000.
- [4] BOTANNI EJ, TASCÓN JMD. Adsorption by Carbons. 1st Edition. Elsevier Science. May 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044464-2.X5001-9>.
- [5] MOCHIDA I, KORAI Y, SHIRAHAMA M, KAWANO S, HADA T, SEO Y, et al. Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers. **Carbon N Y.** 2000;38(2):227–39.
- [6] MARCUZZO JS, CUÑA A, TANCREDI N, MENDEZ E, BERNARDI HH. Microporus activated carbon fiber felt from Brazilian textile PAN fiber: preparation, characterization and application as super capacitor electrode. **Rev Bras Apl Vácuo.** 2016;35(2):58–63. doi: 10.17563/rbav.v35i2.1022.
- [7] RYU S, LEE C, PARK J, et al. Three-dimensional scaffolds of carbonized polyacrylonitrile for bone tissue regeneration. **Angew Chem Int Ed Engl.** 2014;53(35):9213-9217. doi:10.1002/anie.201403794.
- [8] GLENSKE K, DONKIEWICZ P, KÖWITSCH A, et al.. Applications of Metals for Bone Regeneration. **Int. J. Mol. Sci.** 2018, 19, 826; doi:10.3390/ijms19030826.
- [9] QIN H, ZHU C, AN Z, JIANG Y, et al.. Silver nanoparticles promote osteogenic differentiation of human urine-derived stem cells at noncytotoxic concentrations. **Int J Nanomedicine.** 2014 May 20;9:2469-78. doi: 10.2147/IJN.S59753. eCollection 2014.
- [10] LOWRY OH, ROSEBROUGH NJ, FARR AL, RANDALL RJ. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **J Biol Chem.** 1951 Nov;193(1):265-75. PubMed PMID: 14907713.

## FUNCTIONALIZATION OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES BY PECVD FOR CANCER TREATMENT

G. S. Ivanof<sup>1\*</sup>, L. S. Almeida<sup>1</sup>, B. O. de Souza<sup>1</sup>, L. H. Costa<sup>3</sup>, K. G. Hersegel<sup>1</sup>, G. G. Nascimento<sup>1</sup>, M. D. Manfrinato<sup>1,2</sup>, L. S. Rossino<sup>1,2</sup>, E. C. de Oliveira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba- <sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR Campus Sorocaba – <sup>3</sup>Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP  
gabriellyivanof@gmail.com

### Abstract

Carbon nanotubes (CNT) show exceptional properties such as high mechanical resistance and electrical conductivity, which make them very attractive for use in many applications. Among these possible applications of drug delivery for cancer therapies. CNTs tend to form aggregates due to their hydrophobic character, but functionalization can modify this aspect. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) is a widely accepted technique used for thin film deposition on the surface of different materials. This work aimed to functionalize CNT by PECVD and evaluate their internalization by tumor cells. The parameters of functionalization of CNTs were defined by the PECVD method. Exposure to plasma of 30 and 60 seconds improved the nanoparticle's dispersion in water or buffer. The structural analysis was performed using Raman spectroscopy, which showed changes in the peak intensities of its structure. The internalization capacity of these particles was proven by confocal microscopy and flow cytometry in B16F10 lineage cells.

**Keywords:** *Nanotechnology, Functionalization, Tumor cell, PECVD.*

### 1. Introduction

Carbon nanotubes (CNT) show exceptional properties such as high mechanical resistance and electrical conductivity, which make them very attractive for use in many applications such as biology and medicine. Many reports have demonstrated the promise of these CNTs for a variety of biomedical areas ranging from biosensors, tissue engineering, diagnostics tools, to cancer treatment and drug delivery [1]. In the last decades, news strategies for the treatment of cancer have been considered how drug delivery using carbon nanotubes. Due to their small size, nanotubes can cross the cell membrane carrying the drug directly to the target tissue.

However, the issue of the hydrophobic character of CNTs has been the main problem that inviably their use in biomedical devices, tissue engineering, and drug delivery [1]. If CNTs are introduced into the body, the aggregates could be captured by macrophages of the reticuloendothelial system and trigger inflammatory processes [2].

Functionalization is a process that modifies the surface of nanotubes making them more hydrophilic nanoparticles. Successful functionalization should maintain the integrity of CNT's mechanical, electrical, and chemical properties as well as the activity of the biological species being attached. The use of ultrasound and strong acids can damage the structure of the CNTs turning them into amorphous carbon. Others technologies already can be used for CNTs functionalization, such as polyethylene glycol, doping, and plasma treatment [3].

Currently, the plasma methodology has been used in several applications to modify the surface of materials without damaging them. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) is a versatile technique for the fabrication of surface films in several kinds of materials.

In this work, we are used PECVD to modify the surface of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) for use in drug delivery systems. MWCNTs functionalized were tested about their dispersion in water and phosphate saline buffer, as well their uptake capability by murine melanoma tumor cell (B16F10) in vitro.

### 2. Materials and methods

## 2.1. Multi-walled carbono nanotubes

The pristine MWCNTs were purchased from HELIX Material Solutions (Texas, USA) for present studies. Kit PKH-26 was purchase from Sigma-Aldrich Pvt. Ltd. (St. Louis, MO).

## 2.2. Methods

For functionalization by PECVD, MWCNTs powder (2mg) was put in a reactor on a copper plate. Different parameters were tested to obtain better results, as shown in figure 1. After the functionalization process, the MWCNT was diluted in phosphate saline buffer and placed in the ultrasonic bath for 30 minutes. However, during the process, it was observed that only the upper layer of the CNTs was reached by the plasma. Therefore, we decided to repeat the treatment on the CNTs that showed better dispersion in PBS. However, to reach the nanoparticles that were below the surface, we turned the material before the second exposure with the same parameters. The integrity of the samples was analyzed by Raman spectroscopy compared to non-functionalized MWCNT. The time these nanoparticles remained in suspension was also evaluated. For in vitro assays, the murine melanoma tumor lineage B16F10 was used. For the internalization assay, MWCNT was stained with the non-toxic dye PKH-26 Sigma-Aldrich and incubated with B16F10 for 24 hours, and analyzed by confocal microscopy and flow cytometry.

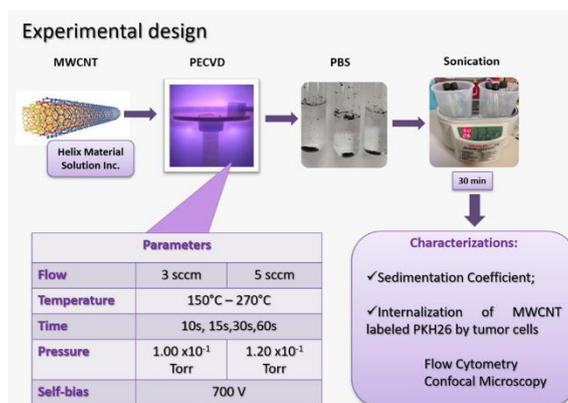


Fig. 1. Schematic figure about MWCNT functionalization by PECVD.

## 3. Results and Discuss

According to the datasheet, MWCNTs have the following characteristics: external diameter: 10-30 nm; length: 0.5-40  $\mu$ m; and purity: N95%. To confirm the information provided by the manufacturer, the MWCNTs were analyzed by Transmission Electron Microscopy (TEM), while the chemical composition was evaluated by the Raman spectrum. Figures 2A and 2B show characteristic images of multilayer nanotubes (TEM), and 2C shows characteristic spectra of MWCNTs such as D band (1340  $\text{cm}^{-1}$ ), G band (1580  $\text{cm}^{-1}$ ), and G' band (2700  $\text{cm}^{-1}$ ).

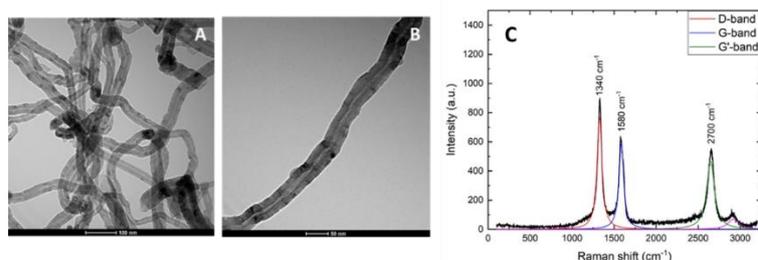


Fig. 2. (A, B) TEM image of carbon nanotubes produced by Helix Material Solutions. (C) Raman Spectroscopy demonstrates the characteristic peaks of MWCNTs.

Among the different parameters, exposure of MWCNT to PECVD for 30 and 60 seconds (MWCNT-F-30s and MWCNT-F-60s) showed better dispersion in water when compared to non-functionalized nanotubes (MWCNT-0) (Figure 3A). However, the results were even better when we made a second exposure to PECVD right after the first treatment [5]. In addition to these data, we observed that treated MWCNTs also remained in suspension longer. The second graph represents the partial sedimentation time of MWCNTs after functionalization, dispersion in phosphate saline buffer (PBS), and ultrasonic bath (Figure 3B).

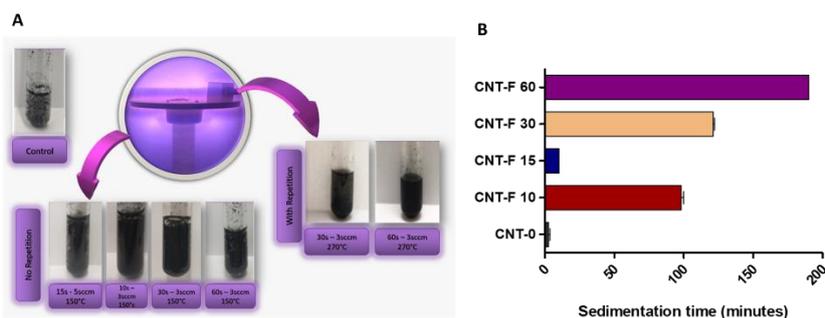


Fig. 3. (A) Different parameters such as time, pressure, and temperature were used to modify the surface of MWCNTs by the PECVD system. (B) Sedimentation time test of plasma functionalized MWCNTs.

The evaluation of the Raman spectrum showed that the treatment of nanotubes with plasma did not produce structural damage to the MWCNTs 30s and 60s when compared to untreated nanotubes. The analysis of the G (1500 a 1600 cm<sup>-1</sup>), D (1600 – 1639 cm<sup>-1</sup>), and G' (~2700 cm<sup>-1</sup>) bands of the plasma-treated nanotubes with repetition for 30s (blue line) and 60s (red line) showed no structural differences when compared to non-plasma-treated nanotubes (NTC-0 black line) (Figure 4).

Figure 5 showed PECVD treatment improved the dispersion of MWCNTs and their uptake by tumor cells B16F10 in vitro when compared with MWCNT non-functionalized.

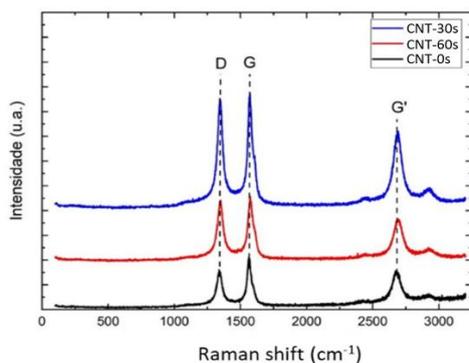


Fig. 4. Raman spectrum of carbon nanotubes after functionalization by the PECVD system. Comparison between CNT-F-30s (blue line), CNT-F-60s (red line), and CNT-0 (black line).

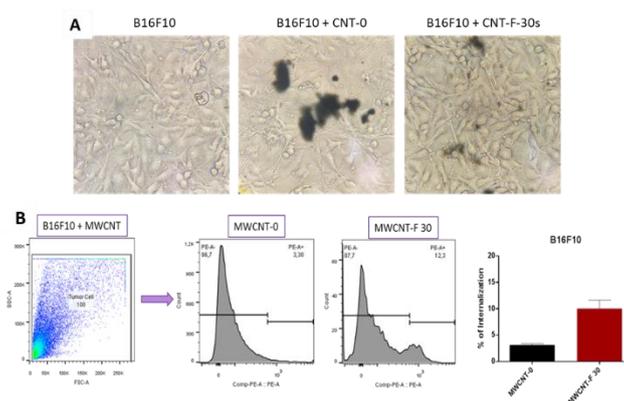


Fig. 5. (A) Optical microscopy of the dispersion of CNT-0 and CNT-30s on the B16F10 tumor lineage. (B) Flow cytometry of MWCNTs-F 30s and MWCNT-0 labeled with PKH26.

#### 4. Conclusion

PECVD systems modified the surface of carbon nanotubes and improved their dispersion in water. Functionalized MWCNTs (30 seconds) by PECVD was uptake by tumor cells. These results showed that PECVD can be a good alternative for the functionalization of the carbon nanoparticles for use in drug delivery.

#### Acknowledgments

We would like to thank Centro Paula Souza and FAPESP for granting the scholarship.

#### Referências

- [1] PRATO M, et al. Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery. **Acc Chem Res.** 2008 Jan;41(1):60-8.
- [2] GRECCO, A. C. et al. Up-regulation of T lymphocyte and antibody production by inflammatory cytokines released by macrophage exposure to multi-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology.** 2011 Jul 1;22(26):265103.
- [3] PAULA, R. F. O. et al. Reduced graphene oxide, but not carbon nanotubes, slows urine melanoma after thermal ablation using LED light in B16F10 lineage cells. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine.** v. 28, pp. 10-22, 2020.
- [4] ABDUL RAHIM, Z. et al. Electrochemical measurements of multiwalled carbon nanotubes under different plasma treatments. **Materials (Basel).** 2018 OCT 7;11(10).

[5] ALMEIDA, L. S. DE et al. Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti 6 Al 4 V. **Rev. Bras. Apl. Vac.**, v. 39, p. 42–55, 2020.

## **Resumos simples e expandidos**

### **Aplicações eletroquímicas**

## CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE FOR USE AS AN INSULATING LAYER IN RESISTIVE MEMORY

M. Sparvoli<sup>1\*</sup>; F.O.V. Sousa<sup>1</sup>, G.F.B. Lenz e Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do ABC – Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas;

<sup>2</sup> Universidade de São Paulo – Escola politécnica

\*marinsparvoli@yahoo.com.br

### Abstract

Graphene oxide (GO) is a material with optical, thermal and mechanical properties similar to graphene. However, unlike graphene, GO is an insulator. In recent years, data traffic has grown exponentially, driven by the growing mobile communications market. Thus, researchers face a strong demand in search of obtaining data storage devices with greater capacity, longer useful life and less energy consumption, which is the case of ReRAMs (Resistive Random Access Memory). ReRAMs are based on the voltage-dependent resistance change of an oxide material sandwiched between two metal electrodes, comprising a Metal-Insulator-Metal (MIM) structure. In this work, the deposition via dip coating of GO thin film with 4 layers on a glass substrate was carried out. A study was made of the optical and structural properties of this material, in order to be applied as an insulator in resistive memories. For characterization, structural analysis of Raman and optical measurements of UV – Vis were performed. A memory device was obtained by depositing 4 layers of GO on the glass between two contacts: aluminum and ITON (indium tin oxynitride) annealed in a conventional oven at 600 °C. ReRAM was characterized for its electrical properties using a picoammeter. The resistive memory showed a specific threshold switching behavior: its multiple changes of state were abrupt. An application as artificial neurotransmitter would be possible due to this non-linear behavior.

**Palavras-chave:** Graphene Oxide, ITON, ReRAM.

## DETERMINATION OF COPPER AND IRON IN REAL SAMPLE OF WATER AND ETHANOL USING SQUARE WAVE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY WITH A MICRO/NANO BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE

A.C.S. Ibernorn<sup>1\*</sup>; N.G. Ferreira<sup>2</sup>; N.A. Braga<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Universidade Federal do Amazonas – Departamento de Química*; <sup>2</sup> *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório de Sensores e Materiais*

\**anaibernom@ufam.edu.br*

### **Abstract**

Currently, searching for a more cost-effective alternative with adequate selectivity, sensitivity, and reproducibility in the determination of metallic ions, proves to be important to develop reliable methodologies in the determination of these contaminants. This paper presents the internal validation of the Square Wave Anodic Stripping Voltammetry using a micro/nano boron-doped diamond electrode for copper and iron analysis in aqueous and ethanolic environments. The methodology was submitted to validation: selectivity, linearity, precision (interdia test), accuracy (percentage of recovery) and limits of detection and quantification. The results indicated that this type of electrode presented a good response to the determinations in both aqueous and ethanolic environments, with good selectivity, linearity, accuracy (recovery between 70% and 110%) and precision, presenting the best detection limits and quantification for the aqueous. The methodology using a boron-doped diamond electrode micro/nano was suitable for determination of the copper and iron metals in both matrices.

**Keywords:** Boron-doped Diamond, methodology, metals detection, validation.

## EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE CARBONO NA PERFORMANCE ELECTROQUÍMICA E ELÉTRICA EM PLACAS NEGATIVAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO

Mariana Silva Morán<sup>1\*</sup>; Natanael Batista David<sup>2</sup>, <sup>3</sup>Rubens Nunes de Faria Junior, <sup>4</sup>Jossano Saldanha Marcuzzo, Andrés Cuña<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidad de la República – Facultad de Ingeniería, Instituto de Ensayo de Materiales, Departamento de Metales, Uruguay; <sup>2</sup>Baterias Automotivas Ltda, PR, Brasil; <sup>3</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Brasil; <sup>4</sup>JMHP Consultoria em Materiais Ltda; <sup>5</sup>Universidad de la República-Facultad de Química, DETEMA, Área Fisicoquímica, Uruguay.

\* msilva@fing.edu.uy

### Resumo

Nos últimos anos, em vários trabalhos científicos foram reportados que a adição de materiais de carbono ao eletrodo negativo em baterias de chumbo-ácido pode melhorar o desempenho elétrico desses acumuladores de energia. Neste trabalho, foi estudado o efeito da adição de uma fibra de carbono ativada (FC) de origem brasileira na placa negativa de uma bateria de chumbo-ácido. Foram comparadas as propriedades físico-químicas, eletroquímicas e elétricas de uma placa negativa com adição de 0,1 (wt %) de FC e da mesma placa sem adição de FC. Os testes elétricos das baterias contendo FC mostraram um aumento no número de ciclos de carga, até 15,66 % maior, em comparação com a bateria sem FC. Esta melhoria estaria relacionada a um aprimoramento das propriedades eletroquímicas (maior capacidade de carga e menor resistência) e texturais (maior área de superfície específica) causadas pela adição da fibra.

**Palavras-chave:** Fibra de carbono, Acumuladores de energia, Bateria de chumbo-ácido, Eletrodo negativo.

## INFLUÊNCIA DO TEMPO DE OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES CAPACITIVAS DE COMPOSTOS FC/NTC

C.A. Escanio<sup>1\*</sup>; M. L. M. G. Santos<sup>1</sup>; E.F. Antunes<sup>1</sup>, V. J. Trava-Airoldi<sup>1</sup>, E. J. Corat<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico.

\*camilaescanio@gmail.com

### Resumo

Compostos de Fibra de carbono (FC) e Nanotubos de Carbono (NTC) foram obtidos através do processo de deposição química na fase vapor, utilizando catalisador flutuante composto por 16% de ferroceno e 84% de cânfora à uma temperatura de 850 °C. O material obtido (FC/NTC) foi submetido a um processo oxidativo utilizando vapor d'água e CO<sub>2</sub> com duplo objetivo: a ativação da FC e a modificação superficial dos NTCs, favorecendo, assim, sua interação com eletrólitos ácidos. Diferentes tempos de tratamento (15, 30 e 45 min) foram empregados para identificar sua correlação com as propriedades capacitivas das amostras. Os compostos FC/NTC foram caracterizados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) e estruturalmente por Espectroscopia Raman. O comportamento eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica e cronopotenciometria. Os resultados demonstraram que menores tempos de tratamento favorecem as propriedades capacitivas das amostras, uma vez que a amostra tratada com 15 min apresentou a maior capacitância específica dentre as demais (150 F/g).

**Palavras-chave:** *Nanotubos de Carbono, Fibra de Carbono, oxidação, Supercapacitores*

### Abstract

Carbon Fiber (CF) and Carbon Nanotubes composites were obtained through chemical vapor deposition technic, using a floating catalyst composed of 16% ferrocene and 84% camphor at a temperature of 850 °C. The FC/NTC was submitted to an oxidative process using steam and CO<sub>2</sub> aiming two objectives: the activation of the FC and the surface modification of the NTCs, thus favoring their interaction with acidic electrolytes. Different treatment times (15, 30, and 45 min) were used to identify its correlation with the capacitive properties of the samples. The FC/NTC composites were characterized morphologically by Scanning Electron Microscopy (SEM-FEG) and structurally by Raman Spectroscopy. The electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The results showed that shorter treatment times favor the capacitive properties of the samples since the sample treated with 15 min had the highest specific capacitance among the others (150 F/g).

**Keywords:** *Carbon Nanotubes, Carbon Fiber, oxidation, supercapacitors.*

## 1. Introdução

Materiais contendo carbono são uma alternativa promissora no desenvolvimento de novas tecnologias aplicáveis em supercapacitores e em dispositivos de armazenamento de energia [1]. Dentre esses materiais, as Fibras de Carbono (FC) apresentam uma excelente aplicação como eletrodo base em células eletroquímicas devido a sua flexibilidade e alta resistência mecânica [2]. Todavia, a baixa condutividade elétrica deste material torna sua aplicação individual limitada. Neste contexto, a utilização de filmes de Nanotubos de Carbono (NTC) depositados sobre fibras de carbono são uma alternativa promissora para a confecção de um eletrodo composto que pode ser utilizado em supercapacitores e baterias. A alta condutividade elétrica, resistência a eletrólitos ácidos e alta área de superfície específica dos NTCs em conjunto com as propriedades da FC tende a promover um composto com propriedades únicas. Contudo, materiais gráfiticos são super-hidrofóbicos e requerem tratamentos de superfície para melhorar sua molhabilidade e, conseqüentemente, sua interação com os eletrólitos à base de água. Dessa forma, esse trabalho teve por objetivo estudar modificação superficial do composto FC/NTC através de um processo oxidativo utilizando vapor d'água e gás carbônico em alta temperatura. Diferentes tempos de tratamento foram empregados a fim de avaliar sua correlação com as propriedades capacitivas do composto.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Cânfora em pó (Puríssima) 95% fabricada pela empresa Vetec Química Fina e Ferroceno 98% produzido pela empresa Sigma-Aldrich. Além disso, utilizou-se também Hexano P.A-ACS 98,5% e Ácido Sulfúrico P.A-ACS 95% ambos fabricados pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

### 2.2. Metodologia

Os filmes de NTCs foram obtidos através da técnica de deposição química em fase vapor (CVD), empregando método de catalisador flutuante. Como fonte de carbono, utilizou-se 84% de cânfora ( $C_{10}H_{16}O$ ) e como catalisador 16% de ferroceno ( $Fe(C_5H_5)_2$ ). Uma mistura sólida contendo 12,5 g dos precursores foi diluída em 50 mL de hexano e evaporada durante 15 min a 200 °C. O vapor produzido foi arrastado para a zona de reação que se encontrava a 850 °C através de um fluxo de 200 sccm de argônio.

A modificação superficial das amostras FC/NTC foi realizada utilizando vapor d'água e gás carbônico ( $CO_2/50$  sccm) simultaneamente. Peças de 1,5 cm x 1,5 cm de FC/NTC foram inseridas no interior de um reator tubular de quartzo e submetidas à região termicamente ativa a 850 °C. Então, os gases utilizados como agentes de ativação foram inseridos e diluídos por um fluxo de 200 sccm de argônio. O tempo de tratamento foi variado em 15, 30 e 45 min, obtendo as amostras FC/NTC15, FC/NTC30 e FC/NTC45, respectivamente

A análise morfológica das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) (TESCAN MIRA 3). As modificações estruturais foram avaliadas por Espectroscopia Raman (HORIBA LabRAM HR Evolution) utilizando laser com excitação de 514,5 nm. Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e curvas de carga e descarga (CD) foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB da Metrohm. Utilizou-se uma célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina (área de 4cm<sup>2</sup>). Os testes foram realizados em meio ácido de  $H_2SO_4$  1,0 M. A massa dos eletrodos foram 0,0063g ; 0,0073g; 0,0078g e 0,0160g para as amostras FC/NTC45, FC/NTC30, FC/NTC15 e FC/NTC respectivamente.

## 3. Resultados e Discussões

Através das micrografias exibidas na Fig.1 é possível perceber que os NTCs não sofreram uma mudança morfológica significativa após os processos oxidativos. No entanto, nota-se que algumas partículas de ferro foram expostas após os tratamentos, isso é um indício da remoção de carbono amorfo que advém do processo de deposição dos NTCs. Os Espectros Raman (Fig. 2) demonstraram que os NTCs sofreram uma leve mudança estrutural, isso é observado pelo aumento da banda D e o ligeiro alargamento da banda G nas amostras oxidadas.

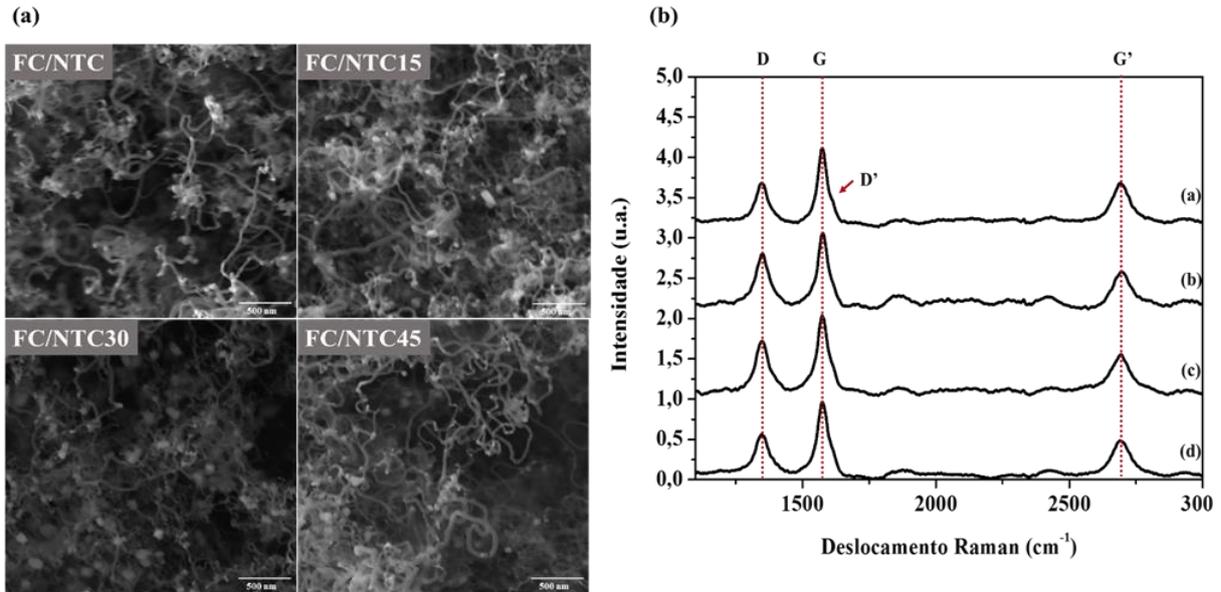


Fig. 1. (a) Micrografias e (b) Espectros Raman das amostras antes e após os processos oxidativos.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica exibidas na Fig.2a foram realizadas a uma velocidade de varredura de 0,01 V/s usando uma janela de potencial de -0,35V a 0,80V. As amostras ativadas apresentaram picos redox bem definidos no intervalo de 0,4 a 0,5V. Esses picos correspondem aos processos de oxidação e redução das partículas de ferro oriundas do catalisador utilizado na deposição dos NTCs. A corrente capacitiva aumentou à medida que os tempos de oxidação foram reduzidos, isso demonstra que menores tempos de tratamento favorecem o comportamento capacitivo do compósito. As amostras também foram submetidas a ensaios cronopotenciometricos (Fig. 2b) utilizando uma janela de potencial de 0 a 0,8V e aplicando uma corrente de 5mA.

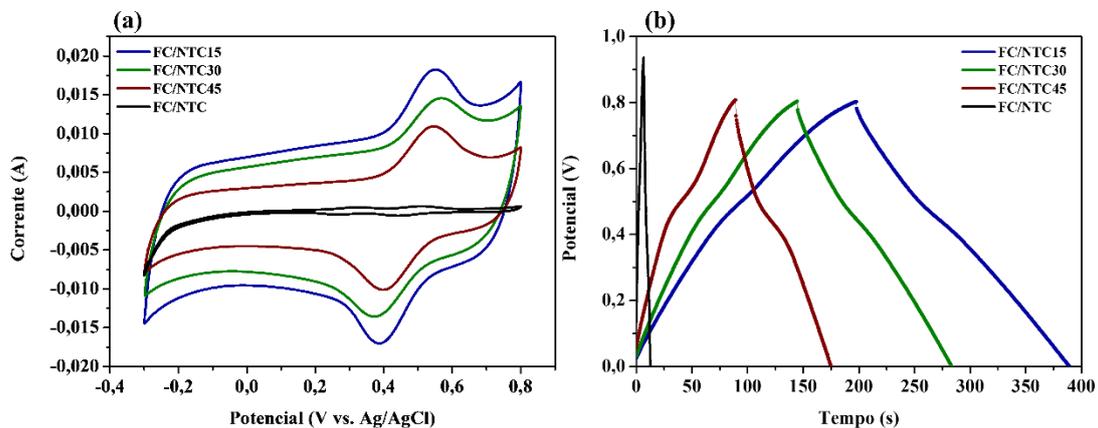


Fig. 2. (a) Voltamogramas e (b) curvas de carga e descarga das amostras FC/NTC antes e após o processo oxidativo.

As capacitâncias específicas foram calculadas a partir da Eq.1 e são exibidas na Tab.1.

$$C_s = I \left[ m \left( \frac{dV}{dt} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

Onde  $C_s$  é a capacitância específica (F/g),  $I$  a corrente (A),  $m$  a massa da amostra (g) e  $dV/dt$  o coeficiente linear da curva de descarga. É válido ressaltar que o cálculo da capacitância foi

realizado considerando o coeficiente linear de toda a curva de descarga. A amostra sem tratamento apresentou baixa capacitância específica devido ao seu caráter hidrofóbico que limita o acesso dos íons à superfície do eletrodo. A mudança da superfície dos eletrodos provocada pela oxidação promove o aumento da interação com eletrólito permitindo maior acúmulo de carga. Isso é observado pelo aumento substancial dos valores de capacitância específica das amostras após os tratamentos.

Além disso, também foi avaliada a influência do processo oxidativo na morfologia da FC. Para isso, uma quantidade de NTCs foi removida da FC com o auxílio de uma pinça. Na Fig.3, é possível perceber a presença de poros na superfície do monofilamento. Isso indica que os gases penetram nos vazios presentes entre os NTCs atingindo a FC. Dessa forma, os altos valores de capacitância encontrados são consequência da ativação conjunta da FC e dos NTCs.

Tab. 1. Valores de capacitância das amostras FC/NTC, FC/NTC15, FC/NTC30 e FC/NTC45.

Amostras	Capacitância Específica (F/g)
FC/NTC	2,68
FC/NTC15	150,88
FC/NTC30	130,265
FC/NTC45	94,145

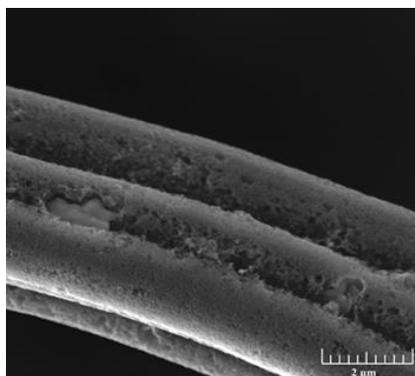


Fig. 3. Superfície exposta de um monofilamento da FC após tratamento de ativação da amostra FC/NTC15.

#### 4. Conclusões

Os processos de oxidação dos filmes de NTCs se mostraram eficientes no que tange a sua modificação superficial de hidrofóbica para hidrofílica. Além disso, verificou-se que menores tempos de tratamento favoreceram as propriedades capacitivas do composto FC/NTC. Notou-se que a modificação superficial não se limitou apenas aos NTCs. Durante o processo, a FC também é ativada, isso foi verificado pela presença de porosidade na sua superfície após os tratamentos oxidativos. Dessa forma, os altos valores de capacitância encontrados são uma consequência da ativação conjunta da FC e dos NTCs.

#### Agradecimentos

À FAPESP projeto nº 2019/08473-1 pelo apoio financeiro e ao INPE pela infraestrutura disponibilizada.

## **Referências**

- [1] BORCHARDT, L.; LEISTENSCHNEIDER, D.; HAASE, J.; DVOYASHKIN, M. Revising the Concept of Pore Hierarchy for Ionic Transport in Carbon Materials for Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, [S. l.], v. 8, n. 24, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1002/aenm.201800892.
- [2] XIE, S.; LIU, S.; CHENG, F.; LU, X. Recent Advances toward Achieving High-Performance Carbon-Fiber Materials for Supercapacitors. **ChemElectroChem**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 571–582, 2018. DOI: 10.1002/celec.201701020.

## INVESTIGAÇÕES ELETROQUÍMICAS EM BASE DE CARBONO NA CONSTRUÇÃO DE GENOSENSORES

B.R. Martins<sup>1\*</sup>; A.K.S.R. Faria<sup>2</sup>, J.C. F. Perez<sup>2</sup>, R.P. Alves-Balvedi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro – Programa de Pós-Graduação em Ciências Fisiológicas;

<sup>2</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro – Curso de Ciências biológicas

\*biaroma\_95@hotmail.com

### Resumo

A facilidade de manuseio e praticidade de trabalho em carbono destaca os eletrodos de trabalho nos processos de detecções de partículas biológicas. O presente trabalho demonstra o comportamento eletroquímico de oligonucleotídeos (20mer) em plataformas de carbono. As análises almejam identificar como sondas e alvos miméticos aos DNA dos vírus HTLV e Mayaro, comportam-se em leituras de voltametrias em eletrodos (DRP-110/DropSens), em eletrólito suporte  $K_3[Fe(CN)_6]$  /  $K_4[Fe(CN)_6]$  e KCl. Os resultados que demonstram não somente a eficiência na detecção como também se observou diferenças pois a sonda Mayaro apresentou queda de corrente em 50% e a detecção com queda em 40%. Na sonda HTLV observou-se menor queda de corrente, 80% e maior detecção da sonda, com queda de corrente em 25%. Assim, propomos um processo comparativo de duas sondas que fizeram parte da construção de dois distintos genossensores, com relevante diferença de resultados devido a diferença proporcional de suas bases nitrogenadas.

**Palavras-chave:** Carbono, HTLV, Mayaro, Genossensores, Detecção Eletroquímica.

### 1. Introdução

A criação de soluções que resolvam problemas de saúde pública são uma necessidade crescente. As doenças virais causam grande preocupação nos sistemas de saúde, uma vez que, esses organismos, por vezes possuem mecanismos de escape e prejuízos importantes até para pacientes imunocompetentes.

No final da década de 1950, um novo arbovírus era descrito e ressaltava-se sinais de alerta no que o envolvia [1]. O Brasil, obteve as primeiras associações e relatos de caso de Mayaro (MAY) em humanos, descritos na região Norte e Nordeste do país. A sintomatologia dessa doença é muito semelhante a já descrita em outras arboviroses, sendo assim, o enfermo comumente apresenta febre, dores em articulações e erupções cutâneas. Como o diagnóstico clínico é dificultado em regiões de sobreposição endêmica, e, o tratamento do paciente pode ser moroso. Com a mesma dificuldade de detecção, em meados de 1980, o vírus linfotrópico de células T humanas (HTLV) foi descrito. A estirpe I parece estar associada com um maior número de doenças e causa grandes danos em células LTCD4+, assim mais patológica e mortal ao ser humano [2-4].

No Brasil, testes sorológicos integrados a bancos de sangue e processos que envolvem a fertilização in vitro, atuam na tentativa de diminuir a transmissão desses vírus na população [2]. Sinalizado em pesquisas, que a descoberta precoce de doenças é capaz de gerar tratamentos mais eficientes e menos angustiantes a população [5], oportunizaram o uso dos genossensores eletroquímicos para promoverem diagnóstico e monitoramento destas doenças virais. Estes são dispositivos diagnósticos tecnológicos, precisos e eficientes de doenças alvo, desde que tenha uma sonda definida e específica. O uso da bioinformática permite que o estudo do material genético viral sinalize possíveis áreas para desenvolvimento destas sondas no reconhecimento do patógeno mais assertiva.

Importa dizer que, os biossensores baseados em estruturas de carbono possuem alto potencial de detecção, pois aumenta a versatilidade e espectro de utilização deste dispositivo [6]. Diante disso, neste trabalho apresenta como prova de conceito como sondas de oligonucleotídeos com menos número de bases nitrogenadas, comporta-se de forma individual durante análises voltamétricas em eletrodos de carbono.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais. Soluções e Equipamentos

Os eletrodos de carbono DRP-110- DropSens, 4mm de diâmetro no eletrodo de trabalho (Oviedo, Asturias, Espanha) foram selecionados para este estudo. A solução eletroanalítica de ferricianeto/ferrocianeto de potássio (FF-  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) em KCl (5 mM, 0,1 M, pH 7,4, LabSynth, Brasil). O bloqueio de superfícies foi feito com caseína à 0,1%.

Os oligos foram solubilizados em tampão SSC 6× (0,9 M NaCl, 90 mM Citrato de sódio, pH 7,0) e armazenados em freezer até o uso. As sondas HTLV e MAY INVITROGEN® estavam na concentração de 126 µM e os alvos três vezes mais concentradas [6].

As soluções eletroquímicas foram construídas à base de água ultra pura MiliQ.

As avaliações de condutividade foram feitas através de leituras geradas pelo potenciostato EmStat1 (PalmSens) e software PS trace.

### 2.2. Metodologia

Inicialmente houve a leitura dos eletrodos com 80µl de FF. Na superfície do eletrodo de trabalho foi acrescentado 4µl de sonda (HTLV ou MAY), após o tempo de secagem ( $\pm 20$ min), 100µl de água deionizada foram utilizados para lavagem. Após secos, 4µl de caseína foram acrescentados para o bloqueio, depois da lavagem e do tempo de secagem realizou-se a detecção com 80µl de FF. Desta forma gerava-se o gráfico que será possível avaliar o comportamento das sondas, nesta etapa definimos como sensor.

A segunda etapa avalia a condutividade do sensor após pipetar 4µ de alvo. Nesta etapa é importante salientar que a hibridização ocorre em estufa com temperaturas de hibridização (Th) adequadas a cada sensor (Th= Temperatura de Melt -5 °C). Ou seja, sensor de HTLV é colocado em temperatura de 57 °C, e o sensor MAY é submetido a temperatura de 59 °C. O tempo de anelamento de 30min e após lavagem e secagem, detectava-se com 80µl de FF em voltametria de pulso diferencial -0,6 a 0,6 V, 12 mV s<sup>-1</sup>.

O princípio de imobilização do DNA foi feito pela metodologia de adsorção, de modo a incentivar o seu reconhecimento e posterior ligação entre analito e alvo [7]. As lavagens consecutivas garantiram a retirada de sondas não imobilizadas e as superfícies expostas foram bloqueadas com caseína para que não haja interferências inespecíficas no processo de detecção.

## 3. Resultados e Discussões

Os dois genossensores desenvolvidos em plataforma de carbono foram analisados de forma efetiva no quesito comportamento das bases nitrogenadas. As 2 sequências de 20 aminoácidos cada, foram sintetizadas (sequência não descrita - sigilo do grupo de pesquisa) possuem: O ácido desoxirribonucleico (DNA), conhecidamente possui sequências de bases nitrogenadas púricas (9H-purin-6-amine e 2-amino-1H-purin-6(9H)-one) e pirimídicas (4-aminopyrimidin-2(1H)-one e 5-methylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione) [8].

Sendo assim, nossos resultados buscaram demonstrar que biossensores eletroquímicos podem se comportar de maneira diferentes, mesmo em organismos de mesma classe e quantidade de bases nitrogenadas.

Na sequência de DNA das sondas do MAYV avaliamos que na sequência de 20 bases nitrogenadas (bn) compostas por 2 adenosina(A), 4 timina (T), 11 citosina (C) e 3 guanina (G) e na sonda do HTLV constituída por 2A, 7T, 6C e 5G. Organizamos a avaliação entre bn púrica e pirimídicas apresentados na Tab.1.

Tab.1: Representação de bases nitrogenadas púricas e pirimídicas presentes nas sondas dos vírus HTLV e MAYV.

SONDA	BN Púricas	BN Pirimídicas
MAYV	A=2 + G=3	C=11 + T=4
HTLV	A=2 + G=5	C=6 + T=7

Observa-se que na sonda do MAYV há 75% de bn pirimídicas e no HTLV 65%. Esta diferença pode ser observada na queda de corrente dos sensores construídos e demonstrados na Fig. 1. A Fig. 1A demonstra a queda de corrente do sensor HTLV em 46,5%. Esta queda ocorre pela adsorção de sonda e bloqueio da superfície, pois os componentes geram aumento da resistência e esta pode ser quantificada pela solução eletroanalítica selecionada. A porcentagem foi calculada a partir do pico de corrente adquirido na VPD nos eletrodos “virgens” e para reduzir possível o viés de repetibilidade entre eletrodos. Avaliando a detecção do sensor MAYV o alvo gera uma queda de corrente de 32%, uma janela de detecção de 14,5%. A Fig. 1B demonstra a queda de corrente do sensor em 81,3%. Esta queda ocorre pela adsorção de sonda e bloqueio da superfície, pois os componentes geram aumento da resistência e esta pode ser quantificada pela solução eletroanalítica selecionada. Avaliando a detecção do sensor HTLV o alvo gera uma queda de corrente de 60,8%, uma janela de detecção de 20,5%.

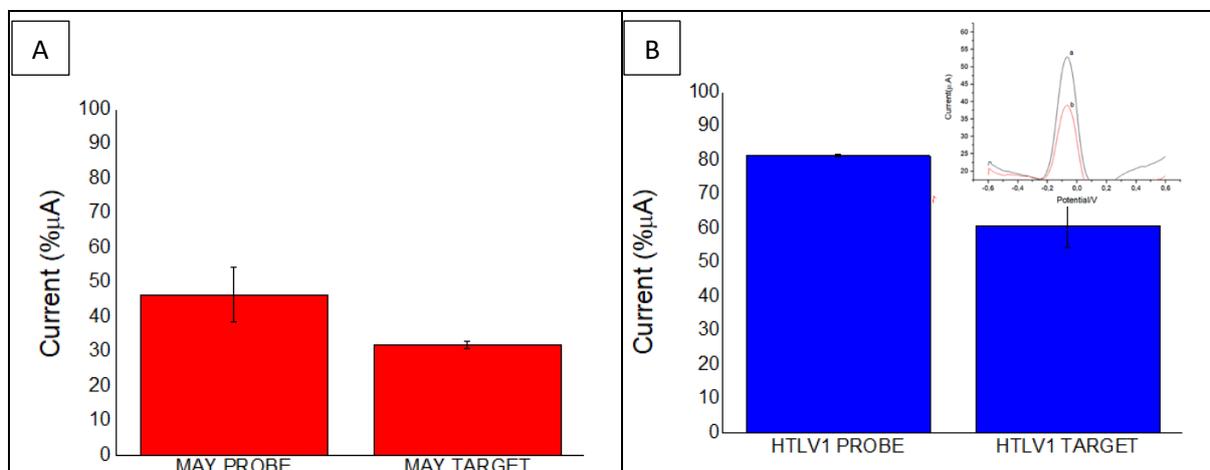


Fig. 1: Análises dos picos de corrente dos sensores de MAYV(A) e HTLV(B), resultados obtidos a partir de VPD e cálculos de porcentagem para reduzir possível o viés.

As bases nitrogenadas púricas (bn púricas) são melhor oxidadas e evidenciadas nos eletrodos de carbono vítreo [9]. Em estudos de eletrodos de carbono grafite, a Guanina e Adenosina são bem evidenciadas em janelas de potencial entre 0,8 G e 1,22 A [10,11]. Agora pela primeira vez avaliamos a resistividade proporcionada pelas pirimídicas em sondas de sensores em plataforma de carbono.

#### 4. Conclusões

Diante dos resultados obtidos, os eletrodos de grafite se mostraram eficientes na análise de condutividade de diferentes sondas com diferentes porcentagens de pirimídicas e assim sugere-se que genossensores desenvolvidos devem ser avaliados em cada constituição e composição. Assim, esperamos que resultados corroborem para o desenvolvimento de futuras plataformas multiplex em carbono.

## Agradecimentos

Agradecemos aos órgãos de fomento, CAPES, CNPq, FAPEMIG e instituições parceiras UFTM, UFPA.

## Referências

- [1] PEREIRA, N. C. et al. Soroprevalência do vírus Mayaro em Manaus e em Coari. 19 set. 2017.
- [2] **HTLV | Departamento de Doenças de Condições Crônicas e Infecções Sexualmente Transmissíveis.** Disponível em: <<http://www.aids.gov.br/pt-br/publico-geral/infecoes-sexualmente-transmissiveis/htlv>>. Acesso em: 07 set. 2021.
- [3] ISHAK, R. et al. Infectious Agents As Markers of Human Migration toward the Amazon Region of Brazil. **Frontiers in Microbiology**, v. 0, p. 1663, 31 ago. 2017.
- [4] SILVA, I. C. et al. Moderate endemicity of the human T-lymphotropic virus infection in the metropolitan region of Belém, Pará, Brazil. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 21, p. e180018, 11 out. 2018.
- [5] SIN, M. L. et al. Advances and challenges in biosensor-based diagnosis of infectious diseases. <https://doi.org/10.1586/14737159.2014.888313>, v. 14, n. 2, p. 225–244, mar. 2014.
- [6] ALVES-BALVEDI, R. P. et al. Use of 3,3',5,5' tetramethylbenzidine as new electrochemical indicator of DNA hybridization and its application in genosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 85, p. 226–231, 15 nov. 2016.
- [7] CALIL, S. S.; SILVA, P. R. Q. Biossensores: estrutura, funcionamento e aplicabilidade. 2011.
- [8] MOREIRA, C. DNA. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 30 dez. 2013.
- [9] CARLOS B. OLIVEIRA, S.; MARIA OLIVEIRA-BRETT, A. DNA-Electrochemical Biosensors: AFM Surface Characterisation and Application to Detection of In Situ Oxidative Damage to DNA. **Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening**, v. 13, n. 7, p. 628–640, 2010.
- [10] BALVEDI, R. P. A. et al. Detection of a specific biomarker for epstein-barr virus using a polymer-based genosensor. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 5, p. 9051–9066, 21 maio 2014.
- [11] ZHENG, Y. et al. Carbon nanotube-based DNA biosensor for monitoring phenolic pollutants. **Microchimica Acta** 2009 **166:1**, v. 166, n. 1, p. 21–26, 16 abr. 2009.

## MODIFICAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL DE ELETRODOS FLEXÍVEIS PARA SUPERCAPACITORES: IMPACTO NA CONTRIBUIÇÃO DE ÍONS

M. G. C. Munhoz<sup>1\*</sup>, A. C. Rodrigues<sup>2</sup>, B. C. S. Fonseca<sup>2</sup>, J. S. Marcuzzo<sup>2</sup>, G. F. B. Lenz e Silva<sup>1</sup>, M. R. Baldan<sup>2</sup>, G. A. Amaral-Labat<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; <sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT)

\*manuellagobbo@usp.br

### Resumo

O efeito de processos de oxidação na superfície de materiais precursores de carbono poroso e a deposição de óxidos de metais de transição têm forte influência na característica final dos eletrodos de supercapacitores. Para avaliação da influência do tempo de oxidação, aliada a deposição simples de ferro, eletrodos de feltro de fibra de PAN foram oxidados em três diferentes tempos e após a carbonização e ativação foram expostos à deposição espontânea de ferro. O teor de ferro na superfície da amostra oxidada por 140 minutos duplicou o teor de ferro depositado na fibra de carbono ativada (FCA) com oxidação padrão, além de proporcionar um aumento da cristalinidade. A deposição do ferro proporcionou um aumento da contribuição dos ânions no armazenamento. Com uma maior contribuição do efeito pseudocapacitivo nas amostras, os resultados indicam um tempo ótimo de oxidação com maior deposição de ferro, presença dos grupos de superfície e melhor desempenho para supercapacitores.

**Palavras-chave:** Armazenamento de energia, Eletrodos flexíveis, Supercapacitores, Deposição espontânea, Oxidação, Contribuição de íons.

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES DE $\text{Fe}_2\text{P}$ SUPORTADOS EM UM BIOCÁRVÃO ATIVADO PARA A REH.

N. Pietro, A. Cuña, J. Castiglioni, E. Leal da Silva\*

Área Físicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay.

\*elenlealdasilva@gmail.com

### Resumo

Uma das maneiras mais limpas e sustentáveis de produzir hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) é por meio da eletrólise da água. A produção de  $\text{H}_2$  em eletrolisadores ocorre no compartimento catódico onde ocorre a chamada reação de evolução de hidrogênio (REH). O uso de eletrocatalisadores adequados é um requisito muito importante para uma REH eficiente. Em geral, os eletrocatalisadores mais utilizados para esse tipo de reação são à base de metais nobres, raros e caros como a Pt. Nesse trabalho, foram sintetizados e caracterizados eletrocatalisadores a base de  $\text{Fe}_2\text{P}$ , com diferentes cargas metálicas, suportados em um biocárvão obtido a partir da madeira de *Eucalyptus grandis*. O biocárvão ativado e os eletrocatalisadores preparados foram analisados através de caracterizações físico-químicas e o seu desempenho eletroquímico foi avaliado mediante voltametria linear e cronoamperometria. O eletrocatalisador com composição nominal de Fe de 20 % apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico com menor potencial de início, maior corrente (associada à REH) e estabilidade.

**Palavras-chave:** Eletrocatalisador de  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$ , biocárvões, Reação de evolução de hidrogênio.

### Abstract

One of the cleanest and sustainable way to produce hydrogen ( $\text{H}_2$ ) is through water electrolysis. The  $\text{H}_2$  production takes place in the cathode compartment of the electrolyzer where the so-called hydrogen evolution reaction (HER) occur. The use of suitable electrocatalysts is a very important requirement for an efficiently HER. In general, the most used electrocatalysts for this reaction are based on noble, rare and expensive metals such is Pt. In this work,  $\text{Fe}_2\text{P}$  based electrocatalysts with different metal charge, using an *E. grandis* wood derived carbon as catalyst support, were synthesized and characterized. The activated biocarbon and the prepared electrocatalysts were analyzed through physicochemical characterizations, and their electrochemical performance was evaluated by linear voltammetry and chronoamperometry. The electrocatalyst with Fe nominal composition of 20 % showed the best electrocatalytic performance with lower initial potential, higher current (associated to the HER) and stability.

**Keywords:**  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{C}$  electrocatalyst, biocarbons, Hydrogen Evolution Reaction.

## 1. Introdução

Uma forma alternativa e mais limpa de produzir  $\text{H}_2$  é a partir da eletrólise da água. A eletrólise da água é realizada em uma célula eletroquímica comumente chamada de eletrolisador. Em sua constituição básica, esta célula é composta por um eletrólito aquoso (ácido ou básico) e dois eletrodos onde é aplicado o potencial elétrico necessário para as reações de formação de  $\text{H}_2$  no cátodo (comumente chamada de reação de evolução de hidrogênio (REH)) e a formação de oxigênio no ânodo. Para que a REH ocorra adequadamente, é necessário o uso de eletrocatalisadores catódicos com uma alta atividade catalítica e com uma atividade adequada ao longo do tempo. A Pt é um dos catalisadores mais estudados e aplicados para a REH. Embora este metal nobre tenha excelente desempenho eletrocatalítico, sua baixa abundância e alto custo, impulsiona a busca novos catalisadores que sejam mais baratos, abundantes e amigáveis com o meio ambiente. Nesse sentido, catalisadores baseados em metais de transição (Mo, Co, Ni, Fe) têm sido estudados nos últimos anos [1].

A preparação dos eletrocatalisadores pode ser realizada por deposição de nanopartículas do material catalítico sobre um suporte adequado. Isso oferece vantagens importantes sobre o uso de material catalítico não suportado, por exemplo, um aumento significativo na área efetiva do catalisador, uma sinergia eletrônica e eletrocatalítica positiva entre o suporte e o material catalítico. Devido às suas propriedades químicas, mecânicas e elétricas adequadas, os materiais de carbono têm sido amplamente usados como suporte catalítico em diversas aplicações. Os

materiais de carbono oferecem uma ampla gama de possibilidades de preparação de eletrocatalisadores principalmente pela diversidade de sua química superficial. Nesse trabalho, foram sintetizados e caracterizados eletrocatalisadores de Fe<sub>2</sub>P suportados em um biocarvão obtido a partir da madeira de *E. grandis* ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

O carvão ativado utilizado como suporte foi obtido a partir da madeira moída de *Eucalyptus grandis* com uma solução aquosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Carlo Erba; 85 %) como agente ativante. Os eletrocatalisadores de Fe<sub>2</sub>P/C foram sintetizados utilizando um sal precursor de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O suportado no material de carbono ativado obtido anteriormente.

### 2.2. Metodologia

A síntese utilizada para a preparação dos eletrocatalisadores foi baseada em trabalhos publicados por Wen et al. [2] e Viali et al. [3]. A síntese foi dividida em três etapas. Na primeira parte, certa quantidade do suporte de carbono (CHP700) foi suspenso em solução aquosa de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O a 80 °C por 3 horas em agitador magnético de aquecimento com controle de temperatura. Em seguida, a água foi evaporada a 105 °C durante 12 horas. Na etapa seguinte, o pó seco obtido foi colocado em um cadinho de cerâmica de alumina e então tratado termicamente a 900 °C por 8 minutos em atmosfera de ar. Na terceira etapa, um tratamento térmico do material carbonizado é realizado a 1000 °C por 2 horas em atmosfera de argônio. Foram sintetizados três eletrocatalisadores, variando a quantidade de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O de forma que a porcentagem nominal de ferro elementar no eletrocatalisador final fosse de 10, 20 e 30%.

#### 2.2.1. Caracterizações físico-químicas

A composição elementar (C, H, N, S) das amostras foi determinada com um equipamento FLASH 2000 Organic Elemental Analysis. A caracterização morfológica e química superficial foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Jeol 5900) e um EDS Vantage (Noran). A análise de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e no intervalo de varredura  $2\theta$  de 10 – 80°. As características texturais das amostras foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K em um equipamento BeckmanCoulter SA3100.

#### 2.2.2. Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente em uma célula eletroquímica de três eletrodos com uma solução aquosa de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conectada a um potenciostato/galvanostato/EIS modelo Vertex.One.EIS (Ivium Technologies). Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, e utilizou-se um eletrodo de platina como contra-eletrodo. As voltametrias lineares foram realizadas com velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>, na faixa de potencial de 0.1 até 0.8 V vs. eletrodo de Ag/AgCl. As medidas de cronoamperometria foram realizadas por 12 horas em um potencial constante. O potencial aplicado corresponde à densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup> obtida a partir dos voltamogramas lineares.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterizações físico-químicas

Na Tab. 1 pode-se observar que quantidade de carbono em todos os eletrocatalisadores é menor do que o suporte de carvão ativado, variando de acordo com o aumento da matéria inorgânica presente nos eletrocatalisadores. Além disso, o teor de cinzas aumenta com o aumento do teor nominal de Fe. Isso mostra que foi possível controlar o aumento da quantidade da fase Fe presente no eletrocatalisador sintetizado. Os valores de  $S_{BET}$  dos eletrocatalisadores são superiores ou muito parecidos com o valor do material de suporte. No caso do eletrocatalisador com 10 % de Fe, o valor da  $S_{BET}$  é superior ao suporte, enquanto o tamanho médio dos poros permanece em valores semelhantes. Este aumento observado pode ser explicado pela ativação durante a carbonização catalítica que ocorreria nos estágios 2 e 3 da síntese [2]; e também poderia ser que as partículas  $Fe_2P$  formadas contribuíssem de com seus próprios sítios de adsorção.

Tab. 1. Composição elementar<sup>a</sup>, teor de cinzas<sup>a,b</sup> e parâmetros texturais.

Amostra	C	H	N	cinzas	O <sup>c</sup>	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
CHP700	66,1	3,6	0,2	6,5	23,6	1171	2,5
Fe(10)/CHP700	63,1	2,5	0,1	47,7	-	1341	2,9
Fe(20)/CHP700	53,1	1,4	0,1	56,4	-	1156	3,8
Fe(30)CHP700	46,4	1,0	0,0	65,0	-	938	3,7

Nota: <sup>a</sup> % em peso em base seca. <sup>b</sup> Obtido por TGA em atmosfera de ar. <sup>c</sup> Obtido por diferença

As Fig. 1a e 1b mostram as imagens de MEV do eletrocatalisador Fe(20)/CHP700, onde podemos observar uma superfície carbonácea contendo micropartículas de diferentes tamanhos e formas irregulares. A análise de EDS dessas partículas mostra que elas são compostas principalmente de átomos de Fe e P com uma razão atômica média próxima a dois átomos de Fe para cada um de P. Este último resultado indicaria que essas partículas correspondem à fase  $Fe_2P$ , estando de acordo com o observado no resultado de DRX (Fig. 1c).

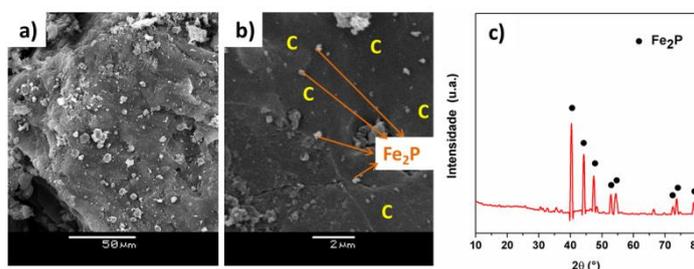


Fig. 1. Imagens de MEV em diferentes aumentos (a, b) e DRX (c) da amostra Fe(20)/CHP700

#### 3.2. Caracterizações eletroquímicas

Os voltamogramas dos diferentes eletrocatalisadores são mostrados na Figura 2a. Em potenciais mais positivos, as curvas apresentam uma zona de densidade de corrente baixa e mais ou menos constante, correspondente à formação de uma dupla camada eletroquímica associada à eletroadsorção de  $H^+$ . Em potenciais mais negativos, após ultrapassar um determinado valor de potencial, a corrente aumenta devido ao início da REH. Os valores de

potencial de início ( $E_{\text{onset}}$ ) e de sobrepotencial para atingir uma densidade de corrente de 50 e 100  $\text{mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{50}$  e  $\eta_{100}$  respectivamente) foram determinados e estão presentes na Tab. 2.

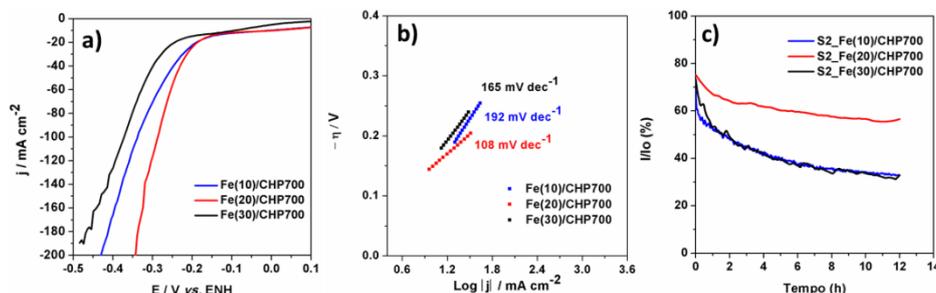


Fig. 2. a) Voltamogramas lineares obtidos a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Gráficos das retas de Tafel c) Curvas cronoamperométricas obtidas para os eletrocatalisadores a um potencial constante.

Tab. 2. Valor de  $E_{\text{onset}}$ ,  $\eta_{50}$ ,  $\eta_{100}$  e inclinação de Tafel determinada a partir dos voltamogramas lineares para os eletrocatalisadores.

Amostra	$E_{\text{onset}}$ (mV)	$\eta_{50}$ (mV)	$\eta_{100}$ (mV)	Tafel ( $\text{mVdec}^{-1}$ )
Fe(10)/CHP700	- 219	-268	-338	192
Fe(20)/CHP700	- 179	-229	-275	108
Fe(30)/CHP700	-220	-284	-364	165

Os menores valores de  $E_{\text{onset}}$ ,  $\eta_{50}$  e  $\eta_{100}$  foram obtidos para a amostra Fe(20)/CHP700. Esses valores são comparáveis aos obtidos em trabalhos relatados na literatura para materiais similares [1]. Observa-se que ocorre uma melhora na performance ao aumentar de 10 a 20 %, podendo estar associada ao maior conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{P}$  e também a um aumento do tamanho médio de poros. Porém, ao aumentar o conteúdo nominal de Fe a 30 %, o comportamento eletrocatalítico piora o que pode estar associado a uma maior aglomeração das partículas de  $\text{Fe}_2\text{P}$  e uma queda da área superficial específica. O menor valor de inclinação de Tafel obtido para a amostra Fe(20)/CHP700 concorda com seu melhor desempenho eletroquímico (Fig. 2b). Segundo o observado na Fig. 2c a amostra Fe(20)/CHP700 também apresentou a melhor estabilidade após as 12 horas.

#### 4. Conclusões

A síntese proposta neste artigo permitiu a obtenção de partículas micrométricas de  $\text{Fe}_2\text{P}$  suportadas em carvões ativadas com elevada área superficial. Eletrocatalisadores à base de Fe empregados para REH têm boa atividade eletrocatalítica em meio ácido, o melhor desempenho é observado para a amostra Fe(20)/CHP700.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA)/Área Química do Uruguay pelo financiamento.

#### Referências

- [1] WANG, F. et al. A  $\text{FeP}$  powder electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*, v. 92, p. 33–38, 2018.
- [2] WEN, X. et al. Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes. *Bioresource Technology*, v. 272, p. 92-98, 2018.

[3] Viali, G. L. et al. Magnetic and hyperfine properties of Fe<sub>2</sub>P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 401, p. 173-179, 2016.

## PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PELA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

F.F. Massante<sup>1</sup>\*; C.M. Fernandes<sup>1</sup>; M. T. G. de Sampaio<sup>1</sup>; O.C. Alves<sup>1</sup>; J.C.M. da Silva<sup>1</sup> e E.A. Ponzio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense - Departamento de Físico-Química.

\*fernandafm@id.uff.br

### Resumo

O armazenamento de energia possui alta demanda na atual sociedade. Dessa forma, os supercapacitores se tornaram interessantes devido a sua alta capacidade de armazenar carga. Desde o trabalho de Geim e Novoselov em 2004, o grafeno e óxido de grafeno foram amplamente estudados em sistemas de armazenamento de energia. Com foco na sustentabilidade de planeta, diferentes sínteses foram propostas. Este trabalho tem por objetivo a produção de óxido de grafeno a partir de materiais de baixo custo e utilizando esfoliação eletroquímica visando reduzir reagentes agressivos e evitar rejeitos contaminantes. Foram produzidos OG a partir de diferentes fontes de grafite (cilíndrico, placas e lápis carpinteiro) e aplicando diferentes potenciais (+10, ±10 e 15V). O OG foi caracterizado por espectroscopia RAMAN, MEV e técnicas eletroquímicas em diferentes eletrólitos (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1molL<sup>-1</sup>). A maior capacitância específica foi do OG produzido a partir do grafite em placa, testado em KOH (242Fg<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** Carbono, nanomateriais, OG eletroquímica, armazenamento de energia

### 1. Introdução

Ao longo das últimas décadas, houve uma alta no crescimento e desenvolvimento tecnológico na sociedade atual. Diante disso, a demanda energética aumentou, principalmente de fontes renováveis ininterruptas. Portanto, há uma necessidade de dispositivos de armazenamento de energia com alta capacidade de carga [1]. Existem várias formas de armazenamento energético, uma delas são os supercapacitores. Esses dispositivos possuem propriedades eletroquímicas eficientes, vida útil maior que 10<sup>5</sup> ciclos e um rápido processo de carga e descarga [1].

Embora diferentes materiais sejam utilizados como eletrodos de supercapacitores [1], o grafeno e óxido de grafeno (OG) tem mostrado um grande interesse da comunidade científica [2, 3]. O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004, pelos russos Geim e Novoselov [4]. O grafeno é uma rede hexagonal de carbonos sp<sup>2</sup>, bidimensional, com alta área superficial, translúcido, semicondutor, altamente resistente e com a capacitância específica entre 100 e 200 F g<sup>-1</sup> [5]. Há várias maneiras de sintetizar grafeno, por exemplo, a esfoliação mecânica: método da fita adesiva ou esfoliação química: método de Brodie, Staudenmeier, Hummers e esfoliação eletroquímica [3, 5, 6].

A esfoliação eletroquímica é um método com menor impacto ao meio ambiente, rápido e simples. Ela consiste em uma eletrólise onde o anodo é um eletrodo de grafite, um catodo que pode ser de platina ou de carbono e um eletrólito, geralmente contendo ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por possibilitar maior rendimento. O anodo é esfoliado e o OG é liberado em solução [7, 8].

Tendo em vista o exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar o OG pelo método da esfoliação eletroquímica a partir de diferentes fontes de grafite e estudar o desempenho eletroquímico desses materiais em diferentes soluções e pH.

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Materiais

Na síntese, foram utilizadas três fontes de grafite: cilíndrico, placas e do lápis carpinteiro para a esfoliação eletroquímica. O eletrólito utilizado foi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>) e a filtração à vácuo foi feita com papel de filtro de 100 discos, com tamanho de poro de 14 µm.

## 2.2. Metodologia

Dois eletrodos de grafite foram utilizados como anodo e catodo (cilíndrico, placas e lápis carpinteiro). Eles foram imersos numa solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e foram realizadas 3 sínteses: (1) aplicação de +10V durante 1h, (2) pulsos de  $\pm 10$  a cada 5 minutos durante 1h e (3) 15 V durante 1h. Em seguida, foi feita filtração à vácuo da solução obtida após a síntese. O precipitado foi lavado e seco para as caracterizações. As espectroscopias do óxido de grafeno foram obtidas pelo Microscópio Raman Confocal modelo alpha300 SR da Witec® e as micrografias pelo Microscópio Eletrônico de Varredura com Filamento de Tungstênio do Modelo INSPECT (FEI Company).

Primeiramente, foram preparadas dispersões de OG nas proporções de: 4mg de OG em 500 $\mu\text{L}$  de água destilada, 500 $\mu\text{L}$  de isopropanol e 20 $\mu\text{L}$  de náfion. Foi retirada uma alíquota de 3 $\mu\text{L}$  e depositada em um eletrodo de carbono vítreo.

Para as análises eletroquímicas, foi utilizado um sistema de três eletrodos: OG depositado sobre carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl como referência e contra-eletrodo de platina. Os eletrólitos desse sistema foram ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e essas análises foram realizadas em um Potenciostato (Autolab).

As primeiras análises de voltametria cíclica foram em meio salino, em uma janela de potencial entre -0,2 e 0,8V e velocidade de varredura de 50  $\text{mV s}^{-1}$  com o intuito de determinar qual material apresentava a melhor resposta eletroquímica. Posteriormente, definido o material, este foi analisado eletroquimicamente em diferentes eletrólitos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1mol  $\text{L}^{-1}$ ). Foram estudadas diferentes janelas de potenciais: -1,3 a 0,9V, -1,3 a 0,4 e -0,4 a 1,0, respectivamente. Além disso, foram realizados testes de velocidade de varredura (1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 e 300  $\text{mV s}^{-1}$ ) e análise da estabilidade com o aumento do número de ciclos (1500 ciclos). Por fim, foram calculadas as capacitâncias específicas para cada uma das condições.

## 3. Resultados e Discussões

Nas sínteses a partir do grafite cilíndrico, a solução obtida foi filtrada e continuou com partículas de óxido de grafeno em solução. Enquanto a partir do grafite em placas e do lápis carpinteiro, todo o material foi retido pela filtração à vácuo.

Todas as micrografias obtidas por MEV mostravam OG com aspecto de folhas agrupadas, com camadas de baixa espessura e indício da formação de nanopartículas de óxido de grafeno. Com destaque para a síntese com o grafite em placas e aplicando 15V (GP-H10M-15V), onde foi observado uma folha de óxido de grafeno isolada (Fig. 1.a.). É percebido pequenas “dobras” em sua estrutura, devido aos grupos funcionais que provocam sua desordem (Fig 1.a.).

As espectroscopias RAMAN apresentaram as bandas D, bandas G e bandas 2D características de materiais carbonosos. As bandas D na faixa de 1200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , referente a desordem da estrutura hexagonal, as bandas G na faixa de 1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , referente as vibrações C-C de materiais carbonosos e as bandas 2D na faixa de 2600 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  referente ao espalhamento de um elétron em 2 fônons [7]. Todos apresentaram a razão da banda D com a banda G (Razão D/G) maiores que 1,0. Isso indica uma desordem do material obtido, característicos das estruturas de óxido de grafeno (Fig 1.b.).

Os materiais foram analisados eletroquimicamente por voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,2 a 0,8V em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e a 50 $\text{mV s}^{-1}$ . Foi determinado pelos voltamogramas obtidos que a síntese com o grafite em placas e aplicando 15V (GP-H10M-15V) possuía a maior capacitância específica: 104,4  $\text{F g}^{-1}$  (Fig 1.c.).

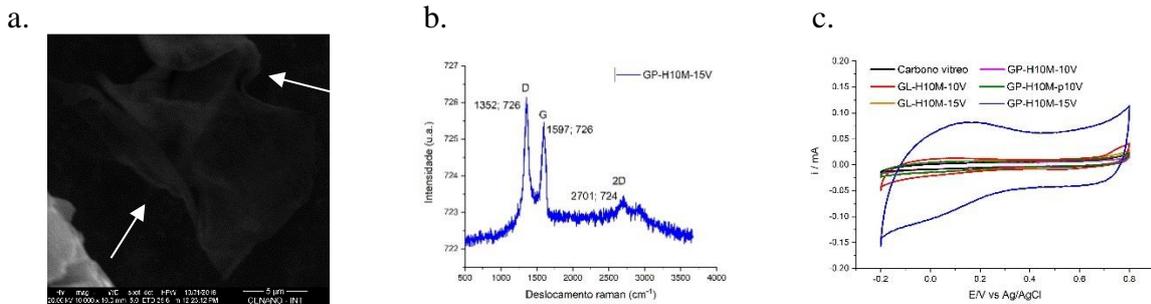


Fig. 1. Caracterizações da síntese de OG na condição em GP-H10M-15V a. MEV e b. Espectroscopia RAMAN e c. Comparação das voltametrias cíclicas de todas as sínteses.

Devido que (GP-H10M-15V) apresentou o melhor desempenho eletroquímico, optou-se por prosseguir o estudo somente com esse material.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura nos três eletrólitos escolhidos. Os voltamogramas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KOH}$  apresentam perfil retangular característico de supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC) e em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com picos simétricos característico de pseudocapacitores [9]. A partir dos voltamogramas também foi possível determinar as capacitâncias específicas em  $50\text{mV s}^{-1}$ : 75,5, 242,0 e 112,1  $\text{F g}^{-1}$  para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente (Fig. 2.a-c.). Na análise da estabilidade dos 1500 ciclos nos diferentes eletrólitos, foi determinado as capacidades de retenção de 40,0, 42,0 e 39,3%, respectivamente (Fig. 2.d-f.).

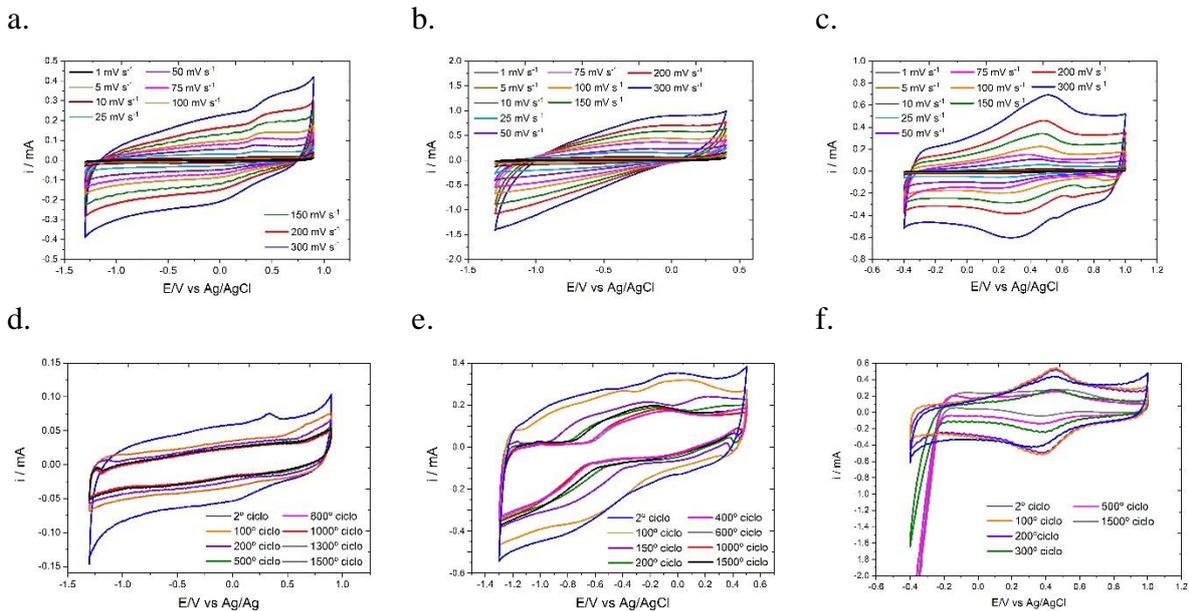


Fig. 2. Testes de velocidade em: a.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b.  $\text{KOH}$ , c.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e Avaliação de capacidade de retenção em: d.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e.  $\text{KOH}$  e f.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4. Conclusões

A partir do método de síntese escolhido foi possível obter OG como demonstrado pela micrografia e pela espectroscopia Raman e que a fonte de grafite é uma variável importante na obtenção do produto. Pelas análises eletroquímicas foi determinado que GP-H10M-15V é o material mais eficaz como supercapacitor. Os perfis dos voltamogramas desse material são

característicos de supercapacitores EDCL e pseudocapacitores, além de fazer um comparativo dos diferentes eletrólitos. Em KOH, o valor de capacitância específica foi mais alto ( $242 \text{ F g}^{-1}$ ) e maior capacidade de retenção (42%), mostrando-se a condição mais promissora.

### **Agradecimentos**

À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo financiamento e ao INT e ao Prof. Dr. Dante Franceschini pelo auxílio nas medidas.

### **Referências**

- [1] WANG, Y., et al. Flexible supercapacitor: Overview and outlooks, *Journal of Energy Storage*. v. 42, 103053, mai. 2021.
- [2] MALIK, M. U., et al. Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review, *Materials Today Communications*. v. 28, 102685, abr. 2021.
- [3] SAIKIA, B.K., et al. A brief review on supercapacitor energy storage devices and utilization of natural carbon resources as their electrode materials, *Fuel*. v. 282, 118796, 2020.
- [4] NOVOSELOV, K. F. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science Magazine*. V.306, out. 2004.
- [5] CHOI, H.J., et al. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy*. v. 1 p. 534–551, 2012.
- [6] BOEHM, H.P., Graphene-How a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting, *Angew. Chemie - Int.* v. 49 p. 9332–9335, 2010.
- [7] PARVEEN, N., et al. Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance, *RSC Adv.* 5 (2015) 44920–44927.
- [8] AGHAMOHAMMADI, H., et al. Recent advances in one-pot functionalization of graphene using electrochemical exfoliation of graphite: A review study, *Synthetic Metals*. v. 269, 116549, 2020.
- [9] G.Z. Chen, Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* v. 23, p. 245–255, 2013.

## THE MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF SELF-SUPPORTED CARBON NANOMATERIALS PAPERS FOR AN ELECTRIC DOUBLE LAYERS CAPACITOR ELECTRODES CONCEPT

R.A. Oliveira<sup>1,2\*</sup>; J. P. Nascimento<sup>1,2</sup>; M. H. A. Zanin<sup>1</sup>; L. F. P. Santos<sup>2</sup>; A. Guimarães<sup>1</sup>; E. C. Botelho<sup>2</sup>; M. L. Costa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Technological Researches (IPT) of the state of São Paulo, Brazil;* <sup>2</sup> *Materials and Technology Department, School of Engineering, São Paulo State University (UNESP), Guaratinguetá, Brazil;*

*\*rodrigo.a.oliveira@unesp.br*

### **Abstract**

Considering the electric vehicles market growth and the graphene applications expansion for energy storage system developments, this work aims to manufacture and characterize carbon nanomaterials papers electrodes with different concentrations (wt%) of graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), and functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for an electric double-layer capacitor conception. The carbon paper-like were obtained by vacuum filtration and thermogravimetric analyses (TGA), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and electrical resistivity measurements were performed to evaluate the self-supported characteristics and the paper electric conductivities. Differences between the self-structural properties presented by GO and rGO were verified at manufacturing analyses. SEM evaluations suggested an absence of degradation at carbon nanomaterials constituents after the sonification processes. Samples with 52wt% of rGO and 16wt% of MWCNT present 5 S/m and 96 S/m of electric conductivities, respectively. TGA and Raman spectrums interpretation suggest an oxidation debris removal after the paper manufacturing processes.

**Keywords:** graphene oxide, multi-walled carbon nanotubes, nanomaterials, carbon electrodes, electric double-layer capacitor.

## **Resumos simples e expandidos**

### **Fibras de carbono e compósitos**

## ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DA PIEZORESISTIVIDADE EM COMPÓSITO CIMENTÍCIO AUTOSSENSÍVEL COM GRAFITE, POR MEIO DO MÉTODO DE PEARSON

J.B.L.P. e Silva<sup>1\*</sup>; R.C.C. Lintz<sup>1</sup>, L.A. Gachet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Tecnologia

\*lamaripalma@hotmail.com

### Resumo

Técnicas de Monitoramento de Integridade Estrutural visam detectar e prevenir falhas em construções, entretanto sua utilização pode necessitar do emprego de muitos sensores, o que torna a técnica cara e dispendiosa. Nesse sentido, a utilização de Compósitos Cimentícios Autossensíveis baseados no efeito da piezoresistividade, pode ser uma solução para alguns problemas de monitoramento. Com isto, a avaliação do efeito piezoresistivo é comumente realizada pela análise de correlação entre os esforços mecânicos e a variação de resistividade elétrica, por meio da Correlação Quadrática ( $R^2$ ). Entretanto este trabalho se prestou a realizar a análise por meio da Correlação de Pearson em amostras de Compósitos Cimentícios Autossensíveis com adição de grafite. Resultados preliminares obtidos mostraram que o uso da Correlação de Pearson tem potencial para ser empregada na avaliação de correlação entre resistividade elétrica e esforço mecânico, para verificação do efeito piezoresistivo nos casos estudados. Entretanto, mais estudos são necessários para outros casos.

**Palavras-chave:** Compósito Autossensível, Piezoresistividade, Cimento, Grafite, Pearson.

## AVALIAÇÃO DE ADSORVENTE À BASE DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA PARA A REMOÇÃO DE LARANJA SAFRANINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS

G.M.M. Demiti<sup>1\*</sup>; T.N. Toffoli<sup>2</sup>; J.S. Marcuzzo<sup>3</sup>; R. Bergamasco<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Engenharia Química; <sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Engenharia Química; <sup>3</sup> JMHP Consultoria em Materiais e Informática LDTA - Departamento de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação; <sup>4</sup> Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Engenharia Química  
\*gabrielademiti@gmail.com

### Resumo

Dentre os poluentes emergentes detectados na água potável, o corante laranja Safranina pode acarretar diversos malefícios à saúde humana e ao ambiente. As fibras de carbono ativadas têm recebido destaque na descontaminação de recursos hídricos, uma vez que possuem elevada capacidade adsortiva. Nesse sentido, o objetivo do estudo foi avaliar a utilização de fibras de carbono ativadas funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro na adsorção do corante Laranja Safranina de soluções aquosas em diferentes pHs. O material foi preparado pelo método de coprecipitação em solução aquosa e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura. O efeito do pH da solução de contaminante foi determinado com base nos ensaios de adsorção. As imagens obtidas a partir do MEV demonstraram que as nanopartículas ficaram dispersas na superfície da fibra de carbono. Os ensaios de adsorção indicaram que pHs mais básicos resultaram em maiores capacidades adsortivas, favorecendo a remoção do corante.

**Palavras-chave:** Adsorção, Fibra de Carbono Ativada, Laranja Safranina, Nanopartículas, Tratamento de água.

### Abstract

Among the emerging pollutants detected in drinking water, the Safranin orange dye can cause several harms to human health and the environment. Activated carbon fibers have been highlighted in the decontamination of water resources, as they have a high adsorptive capacity. In this sense, the study aimed to evaluate the use of activated carbon fibers functionalized with iron oxide nanoparticles in the adsorption of the Safranin orange dye from aqueous solutions at different pHs. The material was prepared by the coprecipitation method in an aqueous solution and characterized by scanning electron microscopy. The effect of the pH of the contaminant solution was determined based on the adsorption tests. The images obtained from the SEM showed that the nanoparticles were dispersed on the surface of the carbon fiber. Adsorption tests indicated that more basic pHs resulted in greater adsorptive capacities, favoring dye removal.

**Keywords:** Adsorption, Activated Carbon Fiber, Safranin Orange Dye, Nanoparticles, Water Treatment.

### 1. Introdução

Dentre os poluentes emergentes detectados na água potável, os corantes sintéticos apresentam baixa biodegradabilidade e podem contaminar corpos hídricos, uma vez que possuem alta estabilidade biológica, química e fotocatalítica [1]. Nesse sentido, essas substâncias podem acarretar malefícios à vida aquática e à saúde humana, impedindo a absorção da luz solar e alterando a temperatura da água [2].

Laranja Safranina é um dos corantes catiônicos mais utilizados nas indústrias têxtil e farmacêutica e, quando ingerido, pode causar irritações na pele, vômitos, diarreia, irritação nos lábios, além de problemas respiratórios e estomacais [3, 4]. Como o tratamento de convencional não é suficiente para remover esse poluente do meio aquoso, a adsorção se sobressai por ser um método eficiente e pouco custoso para a purificação da água [5].

As fibras de carbono ativadas são amplamente utilizadas como adsorventes, já que apresentam inúmeras vantagens, como elevada área superficial, estabilidade química, resistência térmica, maleabilidade e alta capacidade adsortiva [6]. Sob essa ótica, a funcionalização de materiais carbonosos com nanopartículas magnéticas é interessante à medida que simplifica a recuperação do adsorvente e reduz a poluição secundária [7]. Portanto,

o objetivo do estudo foi sintetizar um material adsorvente à base de fibra de carbono ativada via seca e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para a remoção de Laranja Safranina do meio aquoso.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Fibra de carbono ativada via seca (FCA), sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%), nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98-101%), ácido clorídrico (HCl, 35,6-38%), hidróxido de sódio (NaOH, 97%) e Laranja Safranina ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$ , 95%).

### 2.2. Metodologia

#### 2.2.1 Síntese da fibra de carbono ativada via seca (FCA)

A fibra de poliacrilonitrila (PAN) foi utilizada como precursora para a síntese de FCA. A fibra PAN foi oxidada termicamente à 200 e 300°C, carbonizada em atmosfera de argônio e mantida em repouso até atingir a temperatura ambiente. Por fim, o gás argônio foi substituído por dióxido de carbono e o processo de ativação foi realizado nas temperaturas de 900 e 1000°C [8].

#### 2.2.2 Síntese do adsorvente magnético (FCA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

O adsorvente magnético foi produzido com base no método de coprecipitação em solução aquosa [9, 10]. A fibra de carbono ativada via seca foi combinada com soluções de nitrato e sulfato de ferro. A mistura foi mantida em agitação e, em seguida, titulada com hidróxido de sódio. Então, o material foi lavado repetidas vezes com água destilada até atingir pH neutro e foi seco em estufa à 60°C por 24 horas.

#### 2.2.3 Caracterização do material adsorvente

A superfície do material adsorvente foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio do equipamento Quanta 250 (FEI) acoplado com *software* EDS.

#### 2.2.4 Ensaio de adsorção do corante Laranja Safranina

Para analisar os efeitos do pH da solução do corante, foram realizados ensaios de adsorção com frascos de polietileno contendo 0,01 g do adsorvente e 0,02 L da solução de Laranja Safranina ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). As soluções tiveram seus pHs ajustados em 4, 7 e 10 com HCl e NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os frascos foram colocados em uma incubadora com agitação de 150 rpm a 25°C por 24 horas. Ao final dos experimentos, as soluções foram filtradas e as concentrações finais foram determinadas por meio do espectrofotômetro de UV (HACH DR 5000). A capacidade de adsorção do material ( $q_e$ ) e a porcentagem de corante removida da solução (R) foram estabelecidas a partir das equações:

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Das Eq. (1) e (2), tem-se que  $C_0$  e  $C_t$  são, respectivamente, as concentrações iniciais e de equilíbrio do contaminante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução de corante (L) e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterização do material adsorvente

A partir da Fig. 1 (a) e (b), observou-se diferença entre a superfície da fibra pura e modificada, comprovando a aderência das nanopartículas de óxido de ferro na forma de pequenos aglomerados. Pelo EDS, notou-se que a fibra pura é composta apenas por átomos de carbono e oxigênio, enquanto que o material modificado apresenta também ferro em sua composição (Fig. 1 (c) e (d)). Dessa forma, tem-se que o método de síntese utilizado foi efetivo na funcionalização da fibra.

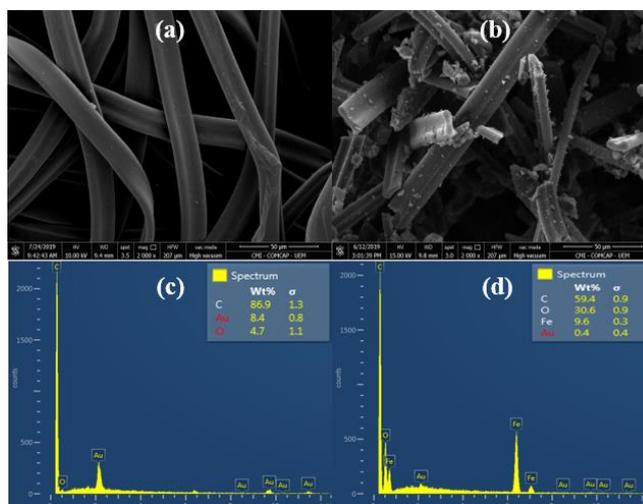


Fig. 1. MEV da fibra pura (a) e funcionalizada (b) com ampliação de 2000x. EDS da fibra pura (c) e funcionalizada (d).

#### 3.2 Ensaio de adsorção do corante Laranja Safranina

A Fig. 2 apresenta a relação entre diferentes pHs da solução de Laranja Safranina, a capacidade adsorptiva e a porcentagem de remoção.

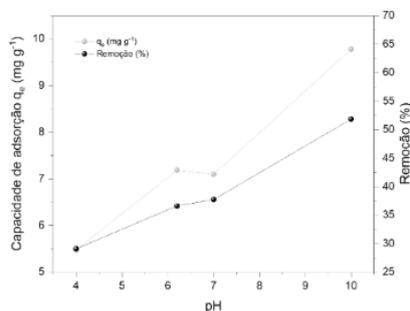


Fig. 2. Ensaio de adsorção avaliando a influência do pH da solução de Laranja Safranina.

Os experimentos em pH 10 resultaram na maior capacidade adsorptiva do material ( $9,78 \text{ mg g}^{-1}$ ), representando 51,9% de remoção de Laranja Safranina do meio aquoso. Por meio da análise do gráfico, observou-se que processo adsorptivo foi beneficiado em pHs mais básicos. Assim, uma vez que o pH influencia as cargas superficiais, esse resultado indica que o mecanismo de interação eletrostática entre adsorvato e adsorvente tem efeito sobre a adsorção.

#### **4. Conclusões**

A partir da análise de caracterização, foi possível comprovar a aderência das nanopartículas de ferro sobre o material adsorvente. Os ensaios de adsorção mostraram que a maior capacidade adsorptiva foi obtida em pH 10. Desse modo, conclui-se que a fibra de carbono ativada funcionalizada com nanopartículas de óxido de ferro pode contribuir com a remoção de Laranja Safranina do meio aquoso.

#### **Agradecimentos**

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

#### **Referências**

- [1] AHMARUZZAMAN, M.; MISHRA, S. R. Photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based nanocomposites for effective degradation/removal of dyes from water and wastewater. *Materials Research Bulletin*, 143, p. 111417, 2021/11/01/ 2021.
- [2] ELÍAS CONDE-GONZÁLEZ, J.; PEÑA-MÉNDEZ, E. M.; MELIÁN-FERNÁNDEZ, A. M.; HAVEL, J. et al. Synthesis, performance and mechanism of nanoporous Fe-(1,3,5-tricarboxylic acid) metal-organic framework in the removal of anionic dyes from water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, p. 100541, 2021/08/08/ 2021.
- [3] BENSALAH, J.; HABSAOUI, A.; DAGDAG, O.; LEBKIRI, A. et al. Adsorption of a cationic dye (Safranin) by artificial cationic resins Amberlite@IRC-50: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Data Collections*, 35, p. 100756, 2021/10/01/ 2021.
- [4] MOHAMMED; IBRAHIM; SHITU, A. Batch Removal of Hazardous Safranin-O in Wastewater Using Pineapple Peels as an Agricultural Waste Based Adsorbent. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 2, p. 128-133, 05/20 2014.
- [5] ALI, I.; KON'KOVA, T.; LIBERMAN, E.; SIMAKINA, E. et al. Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocomposites: Sorption, modeling and kinetics for azorubine dye removal in water. *Journal of Molecular Liquids*, p. 117119, 2021/07/30/ 2021.
- [6] BELTRAME, T. F.; ZOPPAS, F. M.; GOMES, M. C.; FERREIRA, J. Z. et al. Electrochemical nitrate reduction of brines: Improving selectivity to N<sub>2</sub> by the use of Pd/activated carbon fiber catalyst. *Chemosphere*, 279, p. 130832, 2021/09/01/ 2021.
- [7] LIU, X.; TIAN, J.; LI, Y.; SUN, N. et al. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 373, p. 397-407, 2019/07/05/ 2019.
- [8] MARCUZZO, J. S.; CUÑA, A.; TANCREDI, N.; MENDEZ, E. et al. Microporous activated carbon fiber felt from Brazilian textile PAN fiber: preparation, characterization and application as super capacitor electrode. 2016.
- [9] RASHAD, M. M.; EL-SAYED, H. M.; RASLY, M.; NASR, M. I. Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, n. 23, p. 4019-4023, 2012/11/01/ 2012.
- [10] KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, n. 2, p. 279-284, 2015/03/01/ 2015.

## CO<sub>2</sub> SELECTIVITY IN CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> MIXTURES ON CARBON MICROFIBERS: EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE

R. Ojeda-López<sup>1\*</sup>, E. Vilarrasa-García<sup>1</sup>, Bianca F. dos Santos<sup>1</sup>, C. Felipe<sup>2</sup>, J. Muthuswamy-Ponniah<sup>2</sup>, D. Azevedo<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará - Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional - Departamento de Biociencias e Ingeniería

\*imdrol87@gmail.com

### Abstract

Carbon microfibers (CMFs) were obtained by calcination of polyacrylonitrile microfibers (PANMFs) synthesized by the electrospinning method for their application in CO<sub>2</sub> selectivity for the CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures. The calcination process was carried out in two stages: i) stabilization at 280 °C in an air atmosphere and ii) carbonization at five different temperatures (600, 700, 800, 900, and 1000 °C) in a nitrogen atmosphere. The impact of carbonization temperature is reflected in the change of textural (specific surface area) and chemical (nitrogen and oxygen content) properties. The increase in carbonization temperature generates: i) increase in the specific surface area (microporosity) and in the carbon content, and ii) decrease in nitrogen content. Materials carbonized at 800 and 900 °C have high specific surface area and still preserve a proportion of nitrogen and oxygen functional groups, which makes them the most adequate materials for CO<sub>2</sub> adsorption and CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures.

**Keywords:** carbon microfibers (CMFs), electrospinning, CO<sub>2</sub> selectivity, microporosity.

### 1. Introduction

In the last years, the carbon materials have been studied for diverse applications as: adsorbent of CO<sub>2</sub> [1], CH<sub>4</sub> [2], H<sub>2</sub> [3], electrocatalysts in fuel cells [4], cathode or anode in lithium ion batteries [5], and more. Particularly, as gas adsorbent, i) microporosity and ii) surface chemical composition (nitrogen or oxygen) have been reported to be of vital importance for better adsorption; the microporosity has been increment through chemical treatment (calcination at different temperatures or using KOH solutions) [6], while, the chemical composition surface by doping with oxygen or nitrogen groups [7]. Avoiding a post-synthesis modification for the addition of functional groups is possible by using carbon precursors that already contain nitrogen and oxygen functional groups and polyacrylonitrile (PAN) pyrolysis allows this process [8]. Therefore, this work focuses on the study of both parameters to select the most viable material for better i) CO<sub>2</sub> adsorption and ii) CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures. CO<sub>2</sub> capture is currently an important topic due to the effect of these gases on the environment, and the separation of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures for the purification of natural gas and biogas. The effect of the chemical composition and the microporosity on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption it will be study principally by: i) CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption at 1 bar, and ii) ideal selectivity of CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures. The first study was performed on a volumetric equipment considering analysis temperatures from -10°C, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, and 30 °C up to 1 bar, to obtain nine adsorption isotherms, which also allow the estimation of selectivity in gas mixtures.

The ideal selectivity of the CO<sub>2</sub> for the CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> gas mixture was calculated using the following equation:

$$S_{i/j} = \frac{q_i/q_j}{p_i/p_j} \quad (1)$$

where,  $S_{i/j}$  is the selectivity,  $q_i$  and  $q_j$  represent the amount adsorbed of components  $i$  and  $j$ ,  $P_T$  is the total pressure in the mixture, and  $p_i$  and  $p_j$  represent the partial pressure of components  $i$  and  $j$ , respectively. Considering the Dalton's law and the definition of partial pressure, Eq. 1 is converted at:

$$S_{i/j} = \frac{q_i \cdot p_j}{q_j \cdot p_i} = \frac{q_i \cdot x_j \cdot P_T}{q_j \cdot x_i \cdot P_T} \quad (2)$$

$S_{i/j}$  can be mmol CO<sub>2</sub>/mmol CH<sub>4</sub> or mmol CO<sub>2</sub>/mmol N<sub>2</sub>.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

The polymer precursor, polyacrylonitrile (PAN) was supplied by Sigma-Aldrich, with a molar mass average of 150,000 amu and it was used as received without additional purification. The solvent was anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF), with 99.8 % purity and density of 0.944 g/mL, also supplied by Sigma-Aldrich.

### 2.2. Methodology

PANMF were synthesized with a polymer concentration of 10 %. The electrospinning apparatus was set at a flow rate of 1.0 mL h<sup>-1</sup>, a voltage of 15 kV and 10 cm distance between the tip of the syringe and the collector. All microfibers were stabilized at 280 °C (air atmosphere) for 30 minutes and carbonized to five different temperatures at 600, 700, 800, 900, and 1000 °C (nitrogen atmosphere) for 90 minutes. The CMF samples will be identified as **CY**, where C is the reference to the carbonization and Y is the calcination temperature; for example, C800 is the sample calcined at 800 °C. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms were obtained from temperatures between -10 °C and 30 °C up to 1 bar. CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures was evaluated considering two compositions: i) 50:50 and ii) 30:70.

## 3. Results and discussion

The textural and chemical properties are shown in Fig. 1A. The specific surface area increases when the carbonization temperature increases from 296 to 822 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for C600 and C1000. And by means of the general XPS spectra it can be observed that the increment in the carbonization temperature, increases the carbon content rises and decreases the nitrogen content, while the amount of oxygen does not follow a trend. The impact of these two properties is evident in Fig. 1B.

From the adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, Fig. 1B shows the adsorbed volume at different temperatures and 1 bar. In overall, the materials present a greater affinity for the CO<sub>2</sub>. A peculiar behavior can be observed, the materials carbonized at 800 °C and 900 °C adsorb a greater amount of CO<sub>2</sub>, compared to the material carbonized at 1000 °C (with a greater surface area). This implies that in addition to the specific surface area, the surface chemical composition has a significant effect on the affinity of CMFs to CO<sub>2</sub>. When the analysis temperature is increased, C800 and C900 tend to adsorb very similar amounts of CO<sub>2</sub>. Generally, in an industrial application, temperatures above 25 °C are used, therefore, based on these results, it can be recommended carbonized materials in a temperature range between 800 and 900. To corroborate that a higher specific surface area but lower amount of nitrogen and oxygen functional groups, generates a decrease in CO<sub>2</sub> capacity, in a previous work was performed a design of experiments producing a response surface and the results are reproducible [9]. These results demonstrate that improve the CO<sub>2</sub> adsorption implicates a synergistic effect between the chemical composition and the specific surface area, because if it was only the chemical composition, the material with the highest adsorption should be C600. In opposite, if the most important was the specific surface area, the most suitable material should be C1000, which is

not observed. Because the materials carbonized at 600 °C and 700 °C adsorb significantly less amount of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, they are excluded for the following more detailed studies, remaining the three materials that adsorb similar quantities, i.e., C800, C900, and C1000.

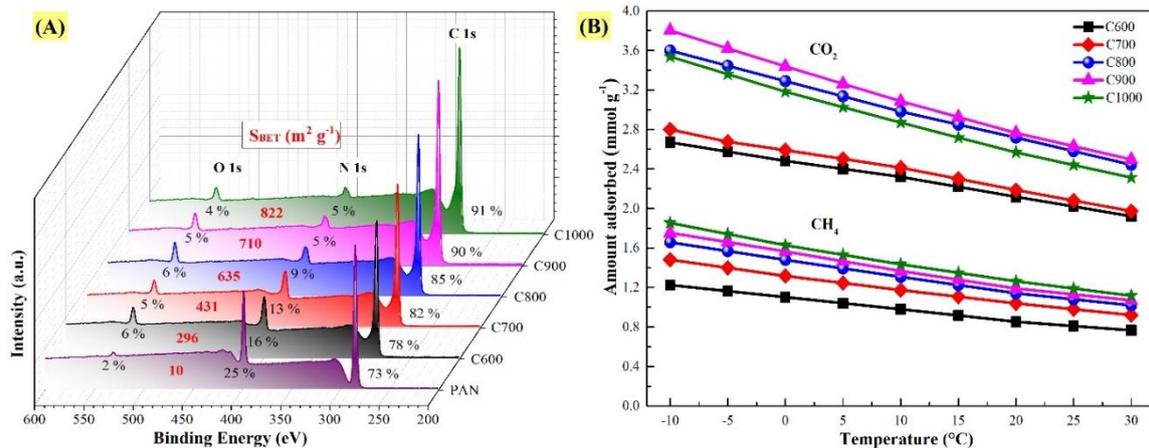


Fig 1. (A) XPS general survey of precursor polymer (PAN) and the PANMF carbonized at different temperatures. (B) CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption in CMFs up to 1 bar.

The CO<sub>2</sub> selectivity in the CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixture is higher when it is considered a mixture 0.30:0.70, viz Figure 2A. But, in both cases, the behavior of three materials is similar and in the following order: C800 > C900 > C1000. In the mixture 0.30:0.70, at 0.1 bar, the theoretical selectivity is around 11.0, 10.0 and 8.4 mmol CO<sub>2</sub>/mmol CH<sub>4</sub>, respectively. As C800 material demonstrates the best selectivity, Fig. 2B shows the selectivity considering different temperatures of analysis (in an interval from -10 °C to 30 °C), where it is perceived that the selectivity is slightly higher at high temperatures, although the difference is not very significant. This fact can be attributed to the CO<sub>2</sub> diffusion through the smallest pores, which is improved at high temperatures.

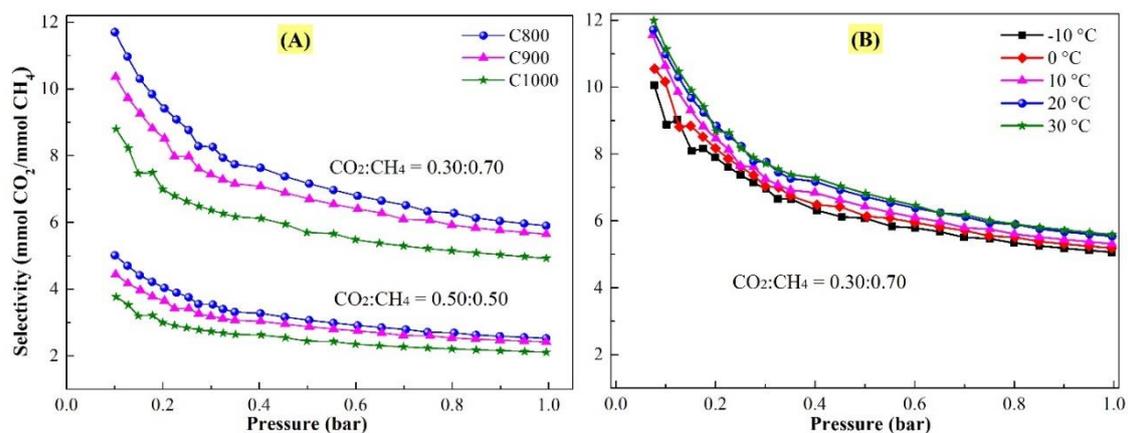


Fig. 2. (A) Theoretical selectivity of CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> at 25 °C of CMFs. (B) Theoretical selectivity of CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixture of C800 at different temperatures.

Summarizing, a good CO<sub>2</sub> adsorbent must comply with a high specific surface area and high content of functional groups of oxygen and nitrogen. The materials C600 and C700 have an interesting surface chemical composition but low surface area, and the materials C900 and C1000, have high specific surface area, but low density of functional groups, then, the material C800 turns out to be the most suitable, with a desirable surface area and surface chemistry.

#### 4. Conclusions

The CO<sub>2</sub> adsorption on CMFs synthesized by electrospinning using PAN as precursor polymer shows a synergic effect between the specific surface area and the chemical composition. The results shown that nitrogen and oxygen content in CMFs played an important role for CO<sub>2</sub> capture. A temperature of calcination lower than 800 °C leads to materials with major amount of nitrogen and oxygen groups, which are causing a greater disorder in the carbon layers of the CMFs, and consequently, they avoid the diffusion of CO<sub>2</sub> into the micropores. In addition, they are the materials with the smallest specific surface area. Materials carbonized at temperatures above 800 °C have a higher specific surface area, however, the decrease in nitrogen functional groups causes a decrease in CO<sub>2</sub> capture for the C1000 material. For these reasons, the C800 and C900 materials show better CO<sub>2</sub> adsorption and consequently higher CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixtures. With respect to CH<sub>4</sub> capture, the chemical composition has not a direct impact, being the surface area the most important property.

#### Acknowledgements

This research was funded by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) and the project SIP-IPN 20211384 “Procesos Capilares en Materiales Nanoporosos: un Estudio Experimental y de Simulación”. ROL acknowledges CONACyT for financial support with CVU: 442652. DCSA gratefully acknowledges program CAPES-PrInt (project 88887.311867/2018-0) from the Ministry for Education in Brazil.

#### References

- [1] HEO, Y. J. et al. Synthesis of PAN/PVDF nanofiber composites-based carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. **Composites Part B: Engineering**, v. 156, p. 95–99, 2019.
- [2] CHOI, P. S. et al. A review: Methane capture by nanoporous carbon materials for automobiles. **Carbon Letters**, v. 17, n. 1, p. 18–28, 2016.
- [3] IM, J. S. et al. The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 1, p. 42–49, 2008.
- [4] OJEDA-LÓPEZ, R. et al. On site formation of N-doped carbon nanofibers, an efficient electrocatalyst for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 51, p. 30339–30348, 2017.
- [5] JUAREZ-YESCAS, C.; RAMOS-SÁNCHEZ, G.; GONZÁLEZ, I. Influence of reduced graphene oxides (rGO) at different reduction stages as conductive additive in Li-ion batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 10, p. 3225–3233, 2018.
- [6] CHIANG, Y. C.; WU, C. Y.; CHEN, Y. J. Effects of activation on the properties of electrospun carbon nanofibers and their adsorption performance for carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, v. 233, n. March 2019, p. 116040, 2020.
- [7] CHIANG, Y. et al. Importance of Pore Structure and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Adsorption on Electrospun Carbon Nanofibers. **Sensors and Materials**, v. 32, n. 7, p. 2277–2288, 2020.
- [8] HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.
- [9] OJEDA-LÓPEZ, R. et al. Tailoring synthesis conditions of carbon microfibers to enhance the microporosity, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption by using the response surface methodology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 305, p. 110333-110341, 2020.

## COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS AUTOSSENSÍVEIS BASEADOS EM MATERIAIS CARBONOSOS

J.B.L.P. e Silva<sup>1\*</sup>; R.C.C. Lintz<sup>1</sup>, L.A. Gachet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Tecnologia

\*lamaripalma@hotmail.com

### Resumo

Diferentemente das técnicas tradicionais de Monitoramento de Integridade Estrutural, as quais envolvem a instalação de sensores na estrutura de concreto, o uso de Compósitos Cimentícios Autossensíveis permite que a estrutura se monitore, mediante o emprego de *fillers* funcionais na confecção destes compósitos. No caso de determinados tipos de compósitos autossensíveis, tais *fillers* devem ser materiais eletricamente condutivos, como é o caso de materiais carbonosos, os quais são capazes de reduzir a resistividade elétrica do compósito cimentício quando a estrutura sofre algum tipo de deformação mecânica. Este efeito de variação da resistividade elétrica em função da variação do esforço mecânico é conhecido como piezoresistividade. Entretanto ainda existem inúmeros desafios a serem superados, para que estes Compósitos Cimentícios Autossensíveis transcendam o uso em escala laboratorial e passem a integrar efetivamente os sistemas de monitoramento de estruturas reais, certamente dependem dos avanços no uso de materiais carbonosos na confecção destes compósitos.

**Palavras-chave:** Compósitos Cimentícios, Materiais carbonosos, Piezoresistividade, Monitoramento Estrutural.

### 1. Introdução

Devido às suas diversas vantagens o concreto está presente na maioria das construções, ainda que o mesmo seja considerado um material frágil sob o ponto de vista de sua elasticidade, o que possibilita o surgimento de fissuras com facilidade, se comparado a outros materiais. Tais fissuras muitas vezes são um aviso para o excesso de tensões em determinada região da estrutura e podem servir como um alerta para a possibilidade de agravamento das condições de integridade da estrutura. Com isso, o monitoramento da integridade das estruturas de concreto, possibilita detectar danos e anomalias em estágios iniciais, os quais podem ser reparados a tempo de não promoverem o agravamento das patologias [1].

Boas perspectivas são esperadas para o Monitoramento de Integridade Estrutural (MIE), mediante o uso de Compósitos Cimentícios Autossensíveis (CCA's), que possuem a propriedade de autodeteção, por meio do emprego de *fillers* eletricamente condutivos em sua confecção. Tais *fillers*, quando baseados em materiais carbonosos, podem propiciar ao compósito as propriedades necessárias a autossensibilidade, além é claro da melhora das propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios [2].

### 2. Compósitos Cimentícios Autossensíveis

Os Compósitos Cimentícios Autossensíveis baseados no efeito da piezoresistividade, ou seja, em que são incluídos *fillers* eletricamente condutivos na confecção do compósito, permitem que uma estrutura construída com este tipo de compósito não necessite de sensores embutidos ou acoplados a si, mas sim possibilita que seu Monitoramento de Integridade Estrutural seja feito a partir da sua autossensibilidade adquirida. Quando comparados aos métodos tradicionais de monitoramento com uso de sensores embutidos ou acoplados, os Compósitos Cimentícios Autossensíveis possibilitam menor custo com a realização do monitoramento; maior amplitude de detecção; e alta durabilidade [3].

No caso dos Compósitos Cimentícios Autossensíveis baseados em *fillers* carbonosos, estes costumam ser fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de fumo e grafeno, os quais aumentam a condutividade elétrica do compósito. Além do tipo de *filler*, diversos fatores influenciam no efeito da autossensibilidade, tais como a dispersão do *filler* na mistura do

compósito; métodos e técnicas de medição de resistividade elétrica; idade de cura do compósito; teor de umidade e temperatura [2].

Os compósitos autossensíveis podem ser fabricados com materiais carbonosos de diferentes formas e tamanhos, inclusive de forma mista, ou seja, com a incorporação de outros tipos de *fillers* em conjunto com os de carbono (Fig. 1), para que além de autossensibilidade, outras propriedades do compósito sejam melhoradas [4].



Fig. 1. Imagens de compósito cimentício com uso de fibras de aço e nanotubos de carbono, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (adaptada de [5])

As estruturas construídas com compósitos cimentícios de matriz polimérica, não são adequadas para o Monitoramento de Integridade Estrutural baseado em piezoresistividade, visto que tais materiais não apresentam boa condutividade elétrica, se comparados aos materiais carbonosos, os quais quando adequadamente adicionados a concretos e argamassas promovem o efeito piezoresistivo, de forma a possibilitar a análise da autossensibilidade das estruturas [3]. Já os *fillers* capazes de promover a melhora da condutividade elétrica do compósito cimentício, podem ser tanto em forma de partícula como em forma de fibras, nas mais variadas escalas de dimensões, conforme Fig. 2 [6].

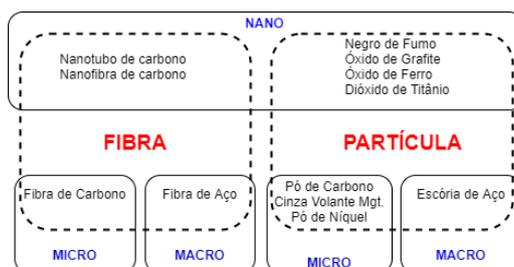


Fig. 2. Tipos de *fillers* condutivos classificados por forma e tamanho (adaptada de [7])

Tais *fillers* não estão limitados somente a materiais carbonosos, mas também podem ser empregados outros materiais que permitam a melhora da condutividade elétrica do compósito, como por exemplo, o aço, que se comparado ao carbono apresenta a desvantagem da corrosão [6]. Entretanto, os *fillers* carbonosos apresentam uma desvantagem em relação àqueles constituídos por aço, pois são materiais hidrofóbicos, o que dificulta o processo de dispersão dos mesmos na mistura do compósito cimentício durante seu processo de fabricação [2].

### 3. Análise do efeito Piezoresistivo

Ao que se refere aos ensaios mecânicos de compósitos piezoresistivos, a compressão no sentido da fibra faz com que as mesmas se aproximem e com isto haja diminuição da resistividade elétrica do compósito em função do esforço mecânico de compressão (Fig. 3), o que possibilita a criação de um caminho condutivo. Já no caso dos esforços de tração, ocorre a interrupção do caminho condutivo em alguns trechos, ou seja, aumenta a resistividade elétrica do compósito [3].

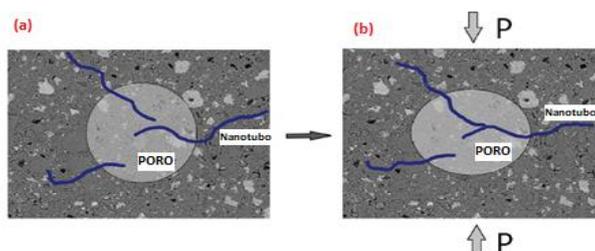


Fig. 3. Ausência de caminho condutivo entre os nanotubos de carbono (a) e criação de caminho condutivo pelo contato dos nanotubos de carbono após compressão do compósito cimentício (b) (adaptada de [7])

Quando os *fillers* não se dispersam de maneira adequada junto ao compósito, os mesmos não colaboram com a criação de caminhos eletricamente condutivos, assim, acabam por limitar o efeito piezoresistivo [6], o que também é observado na adição em excesso do *filler* condutivo, que com o aumento exagerado da condutividade elétrica do compósito, torna-se muito difícil medir o efeito de piezoresistividade, pois ocorrerá uma espécie de curto-circuito no compósito [3].

Experimentalmente a resistividade elétrica de um Compósito Cimentício Autossensível pode ser mensurada a partir do circuito elétrico da Fig. 4, em que são inseridos 4 eletrodos metálicos no compósito e à medida que ocorre a variação de deformação provocada por esforço mecânico as grandezas elétricas de tensão (U) e corrente (I), são medidas.

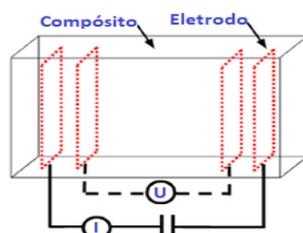


Fig. 4. Exemplo de circuito de medição de resistividade elétrica (adaptada de [6])

Inicialmente é determinado o valor da resistência elétrica (R) pela relação entre tensão (U) e corrente (I), conforme equação 1.

$$R = \frac{U}{I} \quad (1, \text{ adaptada de [3]})$$

Conhecidas as distâncias (L) entre os eletrodos centrais e a área (A) de contato dos mesmos com o compósito a resistividade elétrica ( $\rho$ ) é determinada pela equação 2.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (2, \text{ adaptada de [6]})$$

Por fim, a relação entre a fração de variação de resistividade elétrica (FVR) e a deformação específica ( $\epsilon$ ) do compósito é dada pelo fator de sensibilidade (FS) obtido por meio da equação 3.

$$FS = \frac{\Delta\rho/\rho_0}{\epsilon} = \frac{FVR}{\epsilon} \quad (3, \text{ adaptada de [5]})$$

Na literatura, pesquisadores usualmente comparam por correlação quadrática ( $R^2$ ) os valores de FVR, com valores de deformações, tensões e forças mecânicas, para análise dos efeitos de piezoresistividade em Compósitos Cimentícios Autossensíveis [5,6].

#### 4. Conclusões

A utilização dos Compósitos Cimentícios Autossensíveis além do âmbito científico, muitas vezes ainda restrita à escala laboratorial, têm grandes desafios a serem superados para que se torne possível o Monitoramento de Integridade Estrutural baseada em tais compósitos. Estes desafios envolvem desde o aperfeiçoamento da confecção dos compósitos até os sistemas de medição, visto que ambos influenciam diretamente no resultado final de uma análise baseada em piezoresistividade, inclusive em relação às condições do ambiente em que a estrutura esta submetida (intempéries, envelhecimento e interferências de sinais).

Neste sentido, a utilização de materiais carbonosos, em combinação com outros *fillers* menos nobres, ou seja, mais baratos e de rejeito, podem colaborar com o aperfeiçoamento da confecção dos referidos compósitos, de forma a melhorar as soluções para sua efetiva utilização no âmbito do monitoramento de integridade em estruturais reais.

#### Agradecimentos

CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), Brasil - Cod. de Financiamento 001; CNPq (Conselho Nacional de Des. Científico e Tecnológico) - Prof. Luísa A. Gachet (310375/2020-7; 406234/2018-3) e Prof. Rosa C. C. Lintz (310376/2020-3).

#### Referências

- [1] ERDEM, S.; HANBAY, S.; BLANKSON, M. A. **Self-sensing damage assessment and image-based surface crack quantification of carbon nanofibre reinforced concrete**. Construction and Building Materials. v. 134, p. 520, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.197>> . Acesso em 12 dez. 2020.
- [2] HAN, J. *et al.* **A review on carbon-based self-sensing cementitious composites**. Construction and Building Materials. v. 265, p. 120764, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120764>> . Acesso em 17 jul. 2021.
- [3] CHUNG, D.D.L. **A critical review of piezoresistivity and its application in electrical-resistance-based strain sensing**. J Mater Sci. v. 55, p. 15367, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05099-z>> Acesso em 12 dez. 2020.
- [4] REDDY, P. N.; KAVYATEJA, B. V.; JINDAL, B. B. **Structural health monitoring methods, dispersion of fibers, micro and macro structural properties, sensing, and mechanical properties of self-sensing concrete - A review**. Structural Concrete. v. 22, n. 2, p. 793, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/suco.202000337>> . Acesso em 17 jul. 2021.
- [5] LEE, S. H.; KIM, S.; YOO, D.-Y. **Hybrid effects of steel fiber and carbon nanotube on Self-sensing capability of ultra-high-performance concrete**. Construction and Building Materials. v. 185, p. 530, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.071>>. Acesso em 12 dez. 2020.
- [6] WANG, L; ASLANI, F. **A review on material design, performance, and practical application of electrically conductive cementitious composites**. Construction and Building Materials. v. 229, p. 116892, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116892>> . Acesso em 12 dez. 2020.
- [7] TIAN, Z. *et al.* **A state-of-the-art on Self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties**. Composites Part B: Engineering. v. 177, p. 107437, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107437>>. Acesso em 12 dez. 2020.

## DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO SALICÍLICO UTILIZANDO O COMPÓSITO $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ /XEROGEL DE CARBONO COMO CATALISADOR

F.M. Fernandes<sup>1</sup>; N.P. Moraes<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena - Departamento de Engenharia de Lorena;

\*liana.r@usp.br

### Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota para a preparação do compósito ternário  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ /Xerogel de carbono. O objetivo deste estudo é a criação de um compósito que seja sensível à luz solar e visível e que possua elevado potencial de oxidação. A eficiência de oxirredução do material foi testada na degradação de ácido salicílico em água, uma vez que grande parte dos efluentes industriais contém poluentes orgânicos em solução. A escolha do  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  e do  $\text{TiO}_2$  como semicondutores foi feita com base nas posições de suas bandas de valência e bandas de condução, objetivando a formação de heterojunções. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho. O uso de 0,1 g do material ternário promoveu a degradação de 54% das moléculas de ácido salicílico presentes em 500 mL de uma solução de 10 mg L<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** fotocatalise, óxido de titânio, sulfeto de bismuto, xerogel de carbono.

### 1. Introdução

Nos últimos anos, a crescente conscientização sobre a poluição ambiental estimulou a pesquisa intensiva para criação de tecnologias limpas capazes de minimizar seus efeitos nocivos [1]. A fotocatalise heterogênea, como tecnologia verde e sustentável, tem atraído interesse considerável por ser capaz de degradar poluentes orgânicos com o uso de energia solar [2]. Para tanto, o principal desafio é a preparação de fotocatalisadores sensíveis à luz solar cujos potenciais de redução e de oxidação sejam apropriados para a oxidação dos poluentes orgânicos, transformando-os em compostos atóxicos [3-4].

Como um dos muitos métodos desenvolvidos para melhorar o desempenho fotocatalítico, a estrutura de heterojunção criada entre semicondutores conectados tem atraído um grande número de pesquisadores [5-7]. Impulsionados pelo campo elétrico interno, os pares elétron-vacância fotoinduzidos são eficientemente separados e transferidos, o que inibe sua recombinação [3]. No entanto, ainda existem muitos problemas para a aplicação dos fotocatalisadores binários, tais como a baixa área superficial e a baixa absorção de luz solar e visível que afetam negativamente o desempenho do catalisador. Comparado com os sistemas binários semicondutor/semicondutor, compostos ternários formados por semicondutor/semicondutor/carbono podem ser mais eficazes na melhoria do desempenho fotocatalítico, uma vez que aumentam a área superficial e melhoram a adsorção, a transferência de elétrons e a absorção da luz solar e visível [6,8].

Assim, neste projeto, será avaliada a viabilidade do uso de fotocatalisadores ternários na fotodegradação de ácido salicílico utilizando radiação solar e visível, uma vez que este poluente emergente tornou-se um modelo para avaliar o mecanismo e a eficiência do processo de degradação fotocatalítica, devido à sua baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade (pode causar ototoxicidade e doenças do sistema nervoso central).

### 2. Materiais e métodos

#### Preparação do $\text{TiO}_2$

O óxido de titânio (IV) hidratado foi preparado pela dissolução de 5g de titânio metálico em mistura ácida de  $\text{HNO}_3$  (65%) e HF (40%). Inicialmente, 30 mL de água e 10 mL de HF foram adicionados ao titânio metálico. A mistura foi mantida a 25 °C sob agitação magnética durante

10 min. Em seguida, hidróxido de amônio foi adicionado à mistura até precipitação do óxido metálico. O material foi filtrado, lavado com água deionizada até pH~7 e seco em estufa a 100°C até massa constante. Por fim, o material resultante foi calcinado a 600 °C durante 1h.

#### Preparação do Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

O Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> foi preparado pela dissolução de 9,7 g de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3,5H<sub>2</sub>O em água (solução A). Uma segunda solução (solução B) foi preparada pela dissolução de 11,1 g de K<sub>2</sub>S em água. A solução B foi adicionada a solução A e o semiconductor formado foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 100°C até massa constante. Posteriormente, o material foi calcinado a 600°C.

#### Preparação do compósito TiO<sub>2</sub>/XC

O material foi preparado pela dissolução de 5 g de titânio metálico em mistura ácida de HNO<sub>3</sub> (65%) e HF (40%). Inicialmente, 30 mL de água e 10 mL de HF foram adicionados ao titânio metálico. A esta solução, foram adicionados 1,67 g de tanino e 1,7 mL de formaldeído. Após este procedimento, foram adicionados 163 mL de solução de hidróxido de amônio (1:3). O material formado foi lavado até pH 7 e seco em estufa até peso constante. Após a secagem, o material foi calcinado a 600°C por 1 h.

#### Preparação do compósito Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

O material foi preparado pela dissolução de 5g de titânio metálico em mistura ácida de HNO<sub>3</sub> (65%) e HF (40%). Inicialmente, 30 mL de água e 10 mL de HF foram adicionados ao titânio metálico. O Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> preparado foi adicionado (0,439 g), sendo a mistura resultante mantida a 25 °C sob agitação magnética durante 10 min. Em seguida, hidróxido de amônio foi adicionado à mistura até precipitação do óxido metálico. O material foi filtrado, lavado com água deionizada até pH~7 e seco em estufa a 100°C até massa constante. Por fim, o material resultante foi calcinado a 600 °C durante 2h.

#### Preparação do Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/XC

O material foi preparado pela dissolução de 5 g de titânio metálico em mistura ácida de HNO<sub>3</sub> (65%) e HF (40%). Inicialmente, 30 mL de água e 10 mL de HF foram adicionados ao titânio metálico. A esta solução foram adicionados 1,67 g de tanino, 1,7 mL de formaldeído e 0,439 g de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [40]. Após este procedimento, foram adicionados 163 mL de solução de hidróxido de amônio (1:3). O material formado foi lavado pH~7 e seco em estufa até peso constante. Após a secagem, o material foi calcinado a 600°C por 1 h.

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro Empyrean Alpha-1 com radiação CuK $\alpha$ , na faixa de 10 a 80° com a dimensão de etapa de 0,013° e velocidade de varredura de 0,06s por etapa. A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um equipamento Spectrum One da PerkinElmer.

A atividade catalítica foi analisada por espectroscopia no UV-Visível. Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em reator em batelada encamisado. Massas conhecidas de fotocatalisador (0,1 g) foram adicionadas em soluções de ácido salicílico com concentrações conhecidas (10 mg L<sup>-1</sup>), mantidas no escuro até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Ao final de cada período as amostras foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22  $\mu$ m e a concentração de poluente orgânico no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, em comprimento de onda característico (296 nm). A quantidade de ácido salicílico adsorvidas no fotocatalisador foram calculadas pela diferença entre a quantidade inicial e a quantidade total de cada uma delas em solução no equilíbrio. Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação de uma fonte de luz artificial. Foi avaliada a eficiência fotocatalítica dos materiais sob radiação

solar (lâmpada Osram ultra-vitalux 300 W, simula a luz solar). A reação fotocatalítica foi monitorada durante 5 h, sendo a concentração das espécies em solução determinadas espectrofotometricamente em intervalos determinados conforme descrito anteriormente.

### 3. Resultados e Discussões

A Figura 1A mostra os difratogramas do XC-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, do XC-TiO<sub>2</sub>, do TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, do TiO<sub>2</sub> e do Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, todos calcinados a 600°C.

Os difratogramas de raio X dos materiais apresentam os picos característicos da fase anatase do TiO<sub>2</sub>. Com exceção do Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, cujos picos são referentes à fase ortorrômbica deste material.

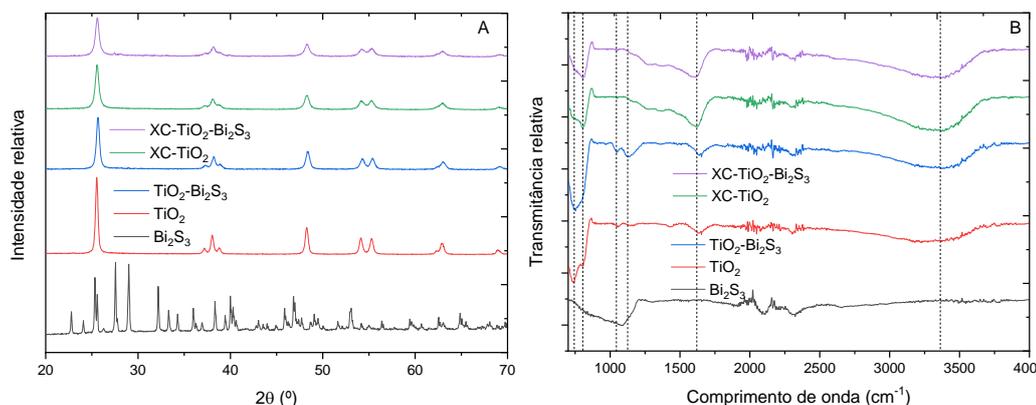


Fig 1- A) Difratograma de raio X e B) Espectro no infravermelho dos materiais preparados

Os espectros no infravermelho dos materiais com TiO<sub>2</sub> em suas composições (Figura 1B) possuem picos entre 800 e 1050 cm<sup>-1</sup>, característicos das ligações Ti-O e O-Ti-O [9,10]. Os materiais a base de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> têm pico a 1130 cm<sup>-1</sup>, este pico é característico desta espécie [11,12]. Entretanto, para o material ternário, este pico também pode ser associado à ligação C-S [13]. Os materiais compostos por xerogel de carbono (XC) também possuem picos a 1280 e 1420 cm<sup>-1</sup>, característicos das ligações C-O-C e C-OH presentes no XC, respectivamente [13]. Por fim, todos os materiais, exceto o Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, possuem um pico a 1640 cm<sup>-1</sup> e uma banda entre 3000 e 3500 cm<sup>-1</sup>, associados à ligação O-H da água adsorvida [14].

O ácido salicílico foi escolhido como molécula modelo para avaliação da atividade fotocatalítica do material ternário (Figura 2). É válido salientar que a quantidade de ácido salicílico adsorvida é igual a zero mg g<sup>-1</sup>.

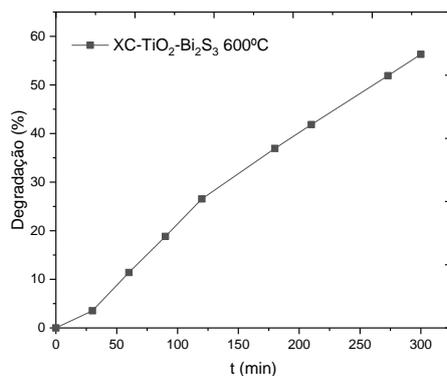


Fig. 2- Degradação fotocatalítica de ácido salicílico promovida pelo material ternário

A degradação promovida por 0,1 g do material foi igual a 54%, sendo a concentração inicial de ácido salicílico utilizada igual a 10 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4. Conclusões

A análise de difratometria de raios X mostrou que os materiais a base de Ti apresentam a estrutura cristalina anatase do TiO<sub>2</sub>. A análise por espectroscopia no infravermelho comprovou a presença de xerogel de carbono, TiO<sub>2</sub> e Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> no material ternário. O material ternário promoveu uma taxa de degradação igual a 54%.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos Nº 2018/10492-1, Nº 2020/14575-9 e Nº 2018/16360-0) pelo apoio financeiro.

#### Referências

- [1] S. Kang, L. Zhang, C. Yin, Y. Li, L. Cui, Y. Wang, Fast flash frozen synthesis of holey few-layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high enhancement of photocatalytic reactive oxygen species evolution under visible light irradiation, "Applied Catal. B, Environ. 211 (2017) 266–274.
- [2] Y. Nie, F. Yu, L. Wang, Q. Xing, X. Liu, Y. Pei, J. Zou, W. Dai, Y. Li, S.L. Suib, Photocatalytic degradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over graphene quantum dots / Mn-N-TiO<sub>2</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalysts : Performance and mechanism, Appl. Catal. B Environ. 227 (2018) 312–321.
- [3] B. Feng, Z. Wu, J. Liu, K. Zhu, Z. Li, X. Jin, Y. Hou, Q. Xi, M. Cong, P. Liu, Q. Gu, Combination of ultrafast dye-sensitized-assisted electron transfer process and novel Z-scheme system : AgBr nanoparticles interspersed MoO<sub>3</sub> nanobelts for enhancing photocatalytic performance of RhB, "Applied Catal. B, Environ. 206 (2017) 242–251.
- [4] M. Fox, M. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev. (1993) 341–357.
- [5] Y. Chang, Complex ZnO / ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity, J. Alloys Compd. 664 (2016) 538–546.
- [6] D. Jiang, W. Ma, P. Xiao, L. Shao, D. Li, M. Chen, Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride / carbon nanotube / Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator, 512 (2018) 693–700.
- [7] B. Ng, L. Kurnianditia, L. Tan, P. Pasbakhsh, S. Chai, All-solid-state Z-scheme photocatalyst with carbon nanotubes as an electron mediator for hydrogen evolution under simulated solar light, Chem. Eng. J. 316 (2017) 41–49.
- [8] F. Chen, Q. Yang, S. Wang, F. Yao, J. Sun, Y. Wang, C. Zhang, X. Li, C. Niu, D. Wang, G. Zeng, Graphene oxide and carbon nitride nanosheets co-modified silver chromate nanoparticles with enhanced visible-light photoactivity and anti-photocorrosion properties towards multiple refractory pollutants degradation, "Applied Catal. B, Environ. 209 (2017) 493–505.
- [9] S.P. Onkani, P.N. Diagboya, F.M. Mtunzi, M.J. Klink, B.I. Olu-Owolabi, V. Pakade, Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnS photocatalysts, J. Environ. Manage. 260 (2020) 110145.
- [10] N. Alikhani, M. Farhadian, A. Goshadrou, S. Tangestaninejad, P. Eskandari, Photocatalytic degradation and adsorption of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using TiO<sub>2</sub>/BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructure stabilized on the activated carbon under visible light, Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. 15 (2021) 100415.
- [11] Y. Yan, K. Chang, T. Ni, K. Li, L-cysteine assisted synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hollow sphere with enhanced near-infrared light harvesting for photothermal conversion and drug delivery, Mater. Lett. 245 (2019) 158–161.
- [12] S. Sharma, D. Kumar, N. Khare, Three-dimensional hierarchical PANI/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoflowers heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting, J. Alloys Compd. 865 (2021) 158779.
- [13] L. Zhang, N. Li, H. Jiu, Q. Zhang, Solvothermal synthesis of reduced graphene oxide-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (2016) 2748–2753.

[14] N.P. de Moraes, M.L.C.P. da Silva, T.M.B. Campos, G.P. Thim, L.A. Rodrigues, Novel synthetic route for low-cost carbon-modified TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity: carbon content and calcination effects, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 87 (2018) 380–390.

## EFEITO DA DOSAGEM DE XEROGEL DE CARBONO/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO

M.M.M.B. Oliveira<sup>1</sup>; N.P. Moraes<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena - Departamento de Engenharia de Lorena;

\*liana.r@usp.br

### Resumo

Este projeto visa o estudo do efeito da dosagem de xerogel de carbono/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na fotodegradação de azul de metileno. Com o intuito de aumentar a fotoatividade, o ZnO foi acoplado ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> através de heterojunções de tipo Z. A análise de difratometria de raios X mostrou que o material apresenta a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco (wurzita). A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que o material ternário preparado é composto de partículas nodulares, em placa e poliédricas. A espectroscopia de refletância difusa aponta que o material ternário apresenta banda de absorção característica do óxido de zinco ( $\lambda < 420$  nm). A espectroscopia Raman foi capaz de confirmar a composição do compósito ternário. Os testes fotocatalíticos mostraram que o equilíbrio de adsorção-dessorção foi atingido em cerca de 90 min. Além disso, a molécula de azul de metileno foi totalmente degradada em 90 min e 120 min quando o fotocatalisador foi excitado por irradiação solar e visível, respectivamente. A dosagem de fotocatalisador influencia significativamente a quantidade de corante degradada.

**Palavras-chave:** fotocatalise, óxido de zinco, semicondutores, xerogel de carbono/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1. Introdução

Na atualidade, com o crescimento populacional, aumento da industrialização e decréscimo da disponibilidade de água potável de qualidade, a reutilização e reciclagem de águas residuais têm se mostrado essenciais para a manutenção da atividade humana. Nos últimos anos, o processo a fotocatalise heterogênea tem sido apresentada como um mecanismo eficaz e limpo para o tratamento de efluentes industriais e domésticos [1,2].

A maioria dos semicondutores puros que são descobertos na natureza não obedece a todas as normas e critérios para sua aplicação em processos fotocatalíticos. Grande parte de tais materiais somente possuem absorção na faixa do UV (ultravioleta) e aqueles que absorvem no visível, como WO<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentam mobilidade de portadores de cargas reduzida. Dessa forma, para se obter os melhores resultados, faz-se o acoplamento de dois semicondutores diferentes, produzindo desse modo uma heterojunção que propicia uma maior mobilidade de cargas [3]. Além disso, segundo dados de literatura recente, a modificação de semicondutores com xerogel de carbono (XC) à base de tanino é ideal para aumentar a absorção de luz visível e a atividade fotocatalítica. A aplicação do xerogel de carbono como um suporte é vantajosa devido à sua estabilidade, elevada área superficial específica, estrutura porosa adaptável e excelente condutividade elétrica, além do seu baixo custo [4]. Sousa *et al.* [4] avaliou o uso do compósito XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para fotodegradação de 4-clorofenol. Neste estudo, os autores não avaliaram o efeito da dosagem de fotocatalisador na porcentagem de poluente degradada. Como a dosagem de fotocatalisador afeta significativamente a eficiência do processo, neste trabalho foi estudada a influência da massa de XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação de azul de metileno sob radiação solar e visível.

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Materiais

Cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>, 97% m/m), formaldeído (CH<sub>2</sub>O, 37% m/m), hidróxido de potássio (KOH, >85% m/m), tanino (com nome comercial PHENOTAN AP), azul de metileno (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) ureia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O).

## 2.2. Metodologia

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi preparado pela polimerização térmica (calцинаção) de 4 g de ureia em um forno mufla a 550°C por 2 (duas) horas, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

Para a preparação do composto ternário XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, foram preparadas duas soluções (A e B): Solução A: 50 mL de água deionizada, 9 g de ZnCl<sub>2</sub>, 0,5 g de tanino (PHENOTAN AP), 3 mL de formaldeído e 0,01347 g de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Solução B: 50 mL de água deionizada e 8 g de KOH. Após a preparação, a solução B foi adicionada à solução A, sob agitação magnética, resultando nos materiais ternários. O precipitado formado foi filtrado e lavado até que todo o KOH remanescente fosse removido (pH=7). O XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi então seco em um forno (100°C) por 24 h e peneirado utilizando uma peneira de 325 mesh. Posteriormente, o material foi adicionado em cadinhos cobertos e calcinados sob atmosfera de N<sub>2</sub> em uma mufla a 600°C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro Empyrean Alpha-1 com radiação CuK $\alpha$ , na faixa de 10 a 80° com a dimensão de etapa de 0,013° e velocidade de varredura de 0,06s por etapa. A espectroscopia por reflectância difusa foi realizada em um espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu UV-2600, acoplado a um acessório de esfera de integração, na faixa de 220 a 800 nm. A espectroscopia Raman foi realizada em um Espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution (Horiba, Ar laser 532 nm). Os dados obtidos foram alcançados na faixa de 50 a 2000 cm<sup>-1</sup> com tempo de aquisição de 30 s, 2 ciclos, e tamanho de fenda de 100  $\mu$ m. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio TESCAN MIRA 3, equipado com um canhão de emissão de campo.

A atividade fotocatalítica foi analisada por espectroscopia no UV-Visível. Os experimentos foram realizados em um reator encamisado (altura = 10 cm; diâmetro interno = 10 cm). Primeiramente, 500 mL de solução de azul de metileno (10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 5,0) e 0,1g do fotocatalisador foram adicionados ao sistema, o qual foi mantido a 25°C pela circulação de água resfriada através da camisa do reator. Os testes foram conduzidos no escuro até que o equilíbrio de adsorção-dessorção do azul de metileno fosse verificado. Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação de fontes de luz artificial diferentes. Foi avaliada a eficiência fotocatalítica dos materiais sob radiação solar (lâmpada Osram Ultra Vitalux 300 W) e radiação de uma lâmpada fluorescente com emissão na região do visível (Osram Powerstar HQI-T W/D Pro 400W com filtro UV). Ao final de cada período, as amostras foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22  $\mu$ m e a concentração de corante no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu UV-2600, em comprimento de onda característico (673 nm).

## 3. Resultados e Discussões

Na Figura 1 A é mostrado o padrão de DRX do material preparado. O difratograma mostra picos localizados a 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,6°, 68,0° e 69,2°, indexados aos planos de difração (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), respectivamente. Esta estrutura é característica da fase cristalina hexagonal do ZnO (wurtzita) [4].

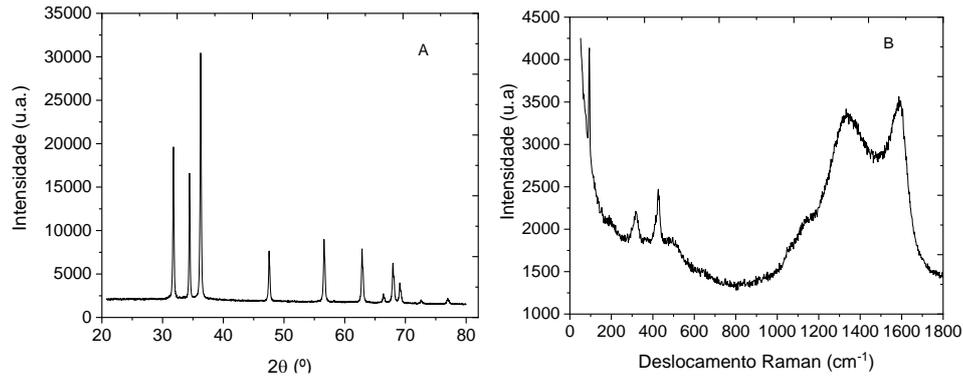


Fig 1- A) Difratoograma de raios X e B) Espectro Raman do composto ternário (XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

O espectro Raman do material preparado é apresentado na Figura 1B. Os picos em 99 e 439 cm<sup>-1</sup> são associados aos modos E2 (baixo) e E2 (alto) do óxido de zinco, respectivamente. Ademais, o pico em 330 cm<sup>-1</sup> foi atribuído ao modo silencioso B1 (baixo) do óxido e modo E2 (alto) – E2 (baixo). A banda larga entre 1050 e 1200 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à combinação acústica dos modos A1 e E2 do óxido de zinco. Dois picos amplos em ~1380 e ~1582 cm<sup>-1</sup>, característicos do xerogel de carbono, são atribuídos às bandas D e G do carbono, respectivamente [5-7].

A Figura 2 A mostra a micrografia obtida para o XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Pode-se notar que os materiais à base de xerogel de carbono são compostos de partículas nodulares, em placa e poliédricas.

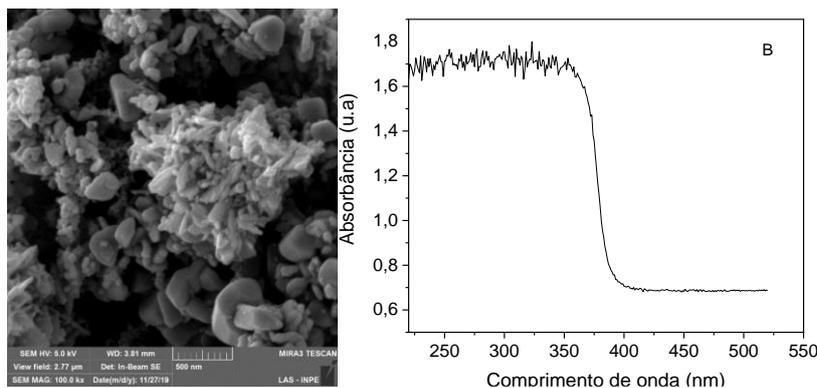


Fig 2- A) Micrografia (100000x) e B) Espectro e refletância difusa do XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Pode-se notar que os materiais à base de xerogel de carbono são compostos de partículas nodulares, em placa e poliédricas (Figura 2A).

O material XC/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibe uma significativa capacidade de absorção da radiação visível (Figura 2B). Resultados descritos na literatura mostram que a adição de nitreto grafítico de carbono resulta em um aumento da absorção de luz visível [4]. Assim, é possível dizer que tanto o xerogel de carbono quanto o nitreto grafítico de carbono contribuíram para o aumento da absorção de irradiação na região do visível.

Observa-se por meio da Figura 3A que o equilíbrio de adsorção-dessorção é atingido em cerca de 90 minutos. Observa-se também que o poluente AM é totalmente degradado em 90 e 120 min quando o catalisador é irradiado com luz solar e visível, respectivamente.

Pela análise da Figura 3B, pode-se inferir que o aumento da massa de catalisador foi benéfico tanto para o processo de adsorção quanto fotocatalítico. A melhor quantidade mássica foi a de

0,15 g. Além disso, as piores eficiências foram obtidas quando 0,0125 g e 0,025 g de catalisador foram utilizadas.

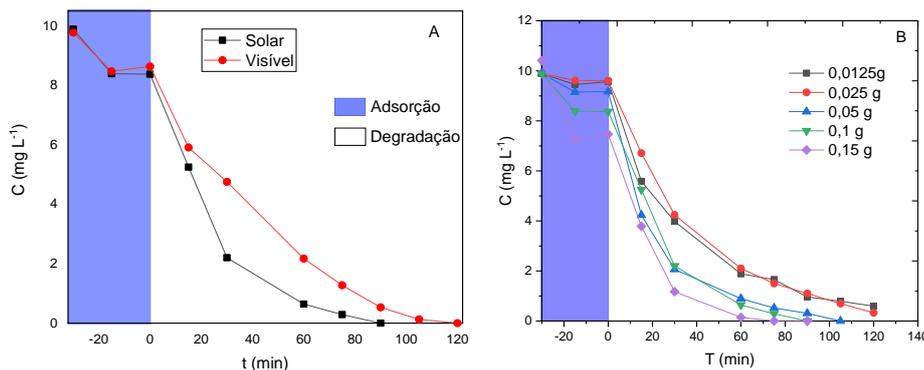


Fig. 3- A) Degradação fotocatalítica e adsorção do azul de metileno sob radiações solar e visível e B) efeito da massa de catalisador na fotodegradação

#### 4. Conclusões

A análise de difratometria de raios X mostrou que o material apresenta a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco (wurzita). A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que o material ternário preparado é composto de partículas nodulares, em placa e poliédricas. A espectroscopia de refletância difusa aponta que o material ternário apresenta banda de absorção característica do óxido de zinco ( $\lambda < 420$  nm). A espectroscopia Raman foi capaz de confirmar a composição do compósito ternário. Além disso, o material preparado é capaz de degradar completamente a molécula de AM sob irradiação solar e visível. O aumento de massa do catalisador foi benéfico para os processos de adsorção e fotocatalítico.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos N° 2018/10492-1 e N° 2018/16360-0) pelo apoio financeiro.

#### Referências

- [1] LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F. F.; SILVA, E. M. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, 22–27, 2014.
- [2] GUALBERTO, J. C. S. Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatalise. 2018. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM, 2018.
- [3] LUCAS, T. T. A. Estudo da formação de heterojunção e dopagem em nanotubos de TiO<sub>2</sub>: Estratégias para melhorar a eficiência na fotossíntese artificial para a geração de hidrogênio. 2019, 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP – 2019.
- [4] SOUSA, J. G. M.; SILVA, T. V. C.; MORAES, N. P.; SILVA, M. L. C. P.; ROCHA, R. S.; LANDERS, R.; RODRIGUES, L. A. Visible light-driven ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbono xerogel ternary photocatalyst with enhance activity for 4-chlorophenol degradation. *Material Chemistry and Physics*, v. 256, p. 1-14, 2020.

## AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE PRÉ-IMPREGNADO DE FIBRAS DE CARBONO E RESINA EPOXÍDICA À TEMPERATURA AMBIENTE POR ABSORÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Adilson Silvestre de Aguiar<sup>1\*</sup>; Luiz Claudio Pardini<sup>2</sup>; Roberto Camargo Portes<sup>3</sup>  
<sup>1,2</sup>ITA – DCTA; INPE<sup>3</sup>

\*adilsonsilvestre@yahoo.com.br

### Resumo

Este trabalho se dedica ao estudo do avançamento da cura de material pré-impregnado carbonoso em temperatura de sala limpa, 24°C e 50% umidade, com o intuito de estabelecer regras e premissas para avaliar o envelhecimento do material. Com o aumento da complexidade das peças juntamente com sua responsabilidade estrutural, o conhecimento dos mecanismos de envelhecimento e a forma e magnitude que ele impacta as propriedades físico-químicas e mecânicas garante a segurança operacional e a confiabilidade da peça. Foi estabelecida uma rotina de envelhecimento a temperatura de 25°C para pré-impregnado da fabricante de matéria prima Toray. Foi avaliada a resposta em frequência para uma excitação da amostra de 8,2 a 12,4 GHz em um guia de onda eletromagnética para avaliação do grau de envelhecimento dos corpos de prova condicionados. Os resultados demonstram coerência com o método adotado.

**Palavras-chave:** Envelhecimento, compósito carbonoso, VNA, resina epoxídica

### Abstract

The proposal of this work is to investigate the process of cure of the epoxy resin in the carbon reinforced composites at clean room temperature, 24°C and 50% humidity, to establish parameters in order to evaluate the material aging. As the complexity of the parts is getting higher together with its structural responsibility the knowledge of the aging mechanism is becoming more important in a way to improve the reliability of the parts. On this purpose was established an aging routine at 25°C for the Toray's prepreg. It was utilized the method to evaluate the response from an electromagnetic excitation between 8,2 a 12,4 GHz to assess the aging of the material under ambient temperature. The results demonstrate coherence with the adopted method.

### 1. Introdução

O presente trabalho propõe investigar o envelhecimento de pré-impregnado aeronáutico de fibras de carbono e resina epoxídica. A análise será realizada de modo a comparar o tempo de exposição em temperatura ambiente e o avançamento do processo de cura. Conhecendo a natureza e a cinética de cura do material é possível prever o grau de envelhecimento do mesmo. Esta proposta visa aumentar a confiabilidade na avaliação da qualidade do material para a fabricação de peças estruturais aeronáuticas.

O processo de fabricação de componentes utilizando materiais compósitos é complexo e exige muitas horas de trabalho dependendo da geometria e tamanho da peça. Desta forma é necessário que seja feita a gestão dos materiais perecíveis para que a consolidação das camadas não seja prejudicada pelo avanço do envelhecimento de material pré-impregnado, prévio ao processamento que envolve a cura do material. O tempo que o pré-impregnado permanece fora de refrigeração é denominado *out time*. Registros da literatura informam que o limite para uso dos materiais pré-impregnados do fabricante Hexcel e Cyttec são IM7/977-3 com 30 dias; IM7/8552-1, IM7/MTM45-1 e T40-800B/5320 com 21 dias, respectivamente [1, 2]. Ambos os fabricantes informam que seus materiais podem ser utilizados por um tempo maior que o especificado, ou seja, podem ser revalidados, [3]. Dois outros conceitos importantes se referem ao *out time* e o *tack life*. Ambos são indicadores da qualidade do pré-impregnado. O *tack* refere-se à capacidade de laminação (*handling life*) e possui um tempo relativamente baixo, 10 a 14 dias. O *out time*, por sua vez, tem duração em torno de 30 dias e está relacionado a garantia da propriedade mecânica. O limite de envelhecimento do material é praticamente o dobro do limite para a manipulação do mesmo, [5, 4]. A viscosidade é um dos limites para o controle da cura,

materiais envelhecidos tem maior viscosidade e menor mobilidade dos grupos reativos, prejudicando a capacidade de formação das ligações cruzadas.

Na literatura diversos autores que avaliam o envelhecimento de polímeros, priorizam um ou outro método como forma de estabelecer a relação entre o *out time* e as propriedades. Para o presente estudo o analisador de redes vetorial (VNA) será utilizado em um pré-impregnado de fibras de carbono e resina epoxídica.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

O material utilizado foi um pré-impregnado da empresa TORAYCA®, de denominação T800/3900 conforme Tabela 2, temperatura de cura 180°C.

Tabela 2 - Material utilizado [6]

Material	Fabricante	Numero da peça	Formato da fibra	Tipo de fibra	Resina	Largura mm
1	Toray	P2362W-19	Unidirecional	T800S	3900	150

### 2.2. Metodologia

Após a retirada do material pré-impregnado da refrigeração (usualmente -17 °C), este foi deixado em condições de temperatura e umidade especificadas para fabricação de peças, 24°C e 50-55% de umidade relativa do ar, por aproximadamente 10 horas para descongelamento e equilíbrio térmico. O pré-impregnado pôde ser utilizado quando a embalagem deixou de apresentar condensação.

Quantidade suficiente de material foi reservada para fabricação dos corpos de prova, sendo estes obtidos estabelecendo tempos conforme mostra a Tabela 3. Vale lembrar que as horas de exposição são muito maiores que aquelas determinadas pelo fabricante do material. A intenção é testar a sensibilidade do método para materiais com alto grau de envelhecimento.

Tabela 3 - Envelhecimento para o material Toray

Condições	Envelhecimento (dias)	Comentário
P0	10	Baseline
P1	38	Material no limite de envelhecimento
P2	63	Material vencido extrapolado
P3	84	Material vencido extrapolado

O método de análise utilizando o VNA consiste em posicionar uma amostra dentro do guia de onda do aparelho, sendo este conectado a duas portas, fez-se então a amostra interagir com a onda eletromagnética e obteve-se o sinal refletido para a porta 1 e transmitido para a porta 2. Desta forma foi possível analisar os aspectos físico-químicos constitutivos dos corpos de prova. Foi utilizada a faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz na banda x por meio de uma conexão do guia de onda. O modelo do guia de onda utilizado foi o WR-90 (X11644A Agilent) e cablagem 7mm (85132F - Agilent) com conexão APC-7 na extremidade.

### 3. Resultados e Discussões

O parâmetro S obtido do ensaio de VNA pode ser interpretado pela quantidade de energia refletida, S11; S22, e energia transmitida, S21; S12. O parâmetro S é usado para calcular a parte real relativa da permissividade elétrica,  $\epsilon'$ , e a parte imaginária,  $\epsilon''$ , pelo método NRW (método de caracterização da permissividade e permeabilidade de Nicolson-Ross-Weir - NRW), também chamado de método de transmissão e reflexão. Para cada condição de envelhecimento foram feitos 3 corpos de prova identificados como CDP1, CDP2 e CDP3.

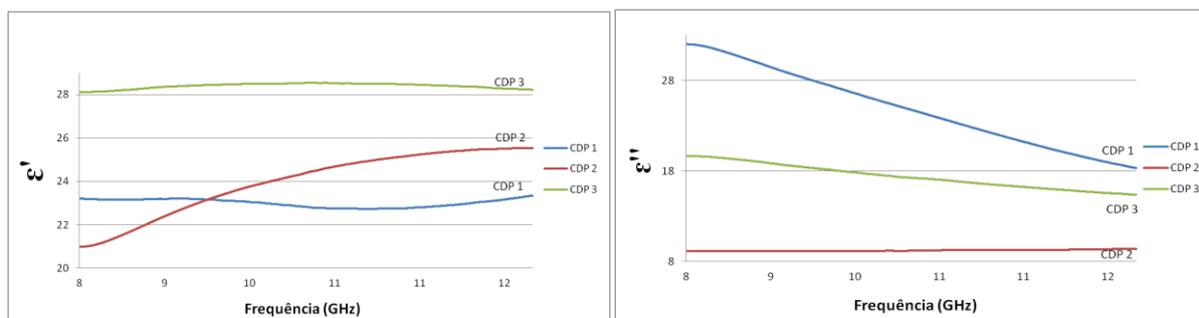


Figura 4 –  $\epsilon'$  Módulo de armazenamento e  $\epsilon''$  Módulo de perda permissividade - P0

Na Figura 4 é observado uma defasagem de 5 unidades no  $\epsilon'$  para o CDP 2 que pode ser considerada pequena dentro da faixa de frequência estudada. Diferentemente para o  $\epsilon''$ , há uma defasagem de 15 unidades, podendo indicar que a geometria da amostra pode ter influenciado na análise. As amostras foram construídas com a mesma dimensão e tolerâncias, entretanto por se tratar de material pré-impregnado há maleabilidade fazendo com que amostra tenha pequena ondulação, influenciando a interação dentro do guia de onda.

Há interação da amostra com o campo elétrico induzido pelo equipamento pois o carbono possui elétrons livres. Há criação de momento dipolo, orientação na direção do campo e armazenando energia,  $\epsilon'$ . Da mesma forma há uma parte dissipativa,  $\epsilon''$ . Comparativamente o  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  do vidro é baixo, aproximadamente 4 ou 5, por não possuir elétrons livres não há interação. No caso de nossa análise estamos tratando de material carbonoso que possui maior condutividade, além disso a resina está em estado não curado que garante maior mobilidade dos íons e conseqüentemente maior interação com o campo elétrico do guia de onda do VNA.

Tabela 4 – Estatística do módulo de armazenamento observada nos gráficos a 10 GHz

<i>Out time</i> acumulado (dias)	$\epsilon'$	DesvPad $\epsilon'$	Cov $\epsilon'$
10	25,3	6,9	27%
38	28,2	8,9	32%
63	25,7	3,9	15%
84	19,6	3,4	18%

10 GHz foi escolhido para ser feita comparação com os valores disponíveis na literatura. Frequência na qual é possível melhor caracterizar a resina no material compósito.

Tabela 5 - Estatística do módulo de perda observada nos gráficos a 10 GHz

<i>Out time</i> acumulado (dias)	$\epsilon''$	DesvPad $\epsilon''$	Cov $\epsilon''$
10	17,0	7,8	46%
38	16,2	8,0	50%
63	17,0	5,0	30%
84	13,0	3,4	26%

A constante dielétrica para resina epoxídica curada varia em torno de  $\epsilon' = 3$ . Os valores obtidos para a constante dielétrica neste trabalho foram muito maiores, em torno de 25 (9x). Isso se deve ao fato de ter sido utilizado pré-impregnado, ou seja, resina não curada que possui maior mobilidade e interação com o campo elétrico. Observando as estatísticas da

Tabela 4 e

Tabela 5 podemos perceber grande variabilidade nas medidas, isso é devido ter sido utilizado material pré-impregnado no estudo. A medida que o material envelhece, ocorre acomodação das fibras de carbono, encolhimento da amostra e/ou distorção. Típico de cura de material compósito fora de ferramental de controle dimensional.

#### 4. Conclusões

O método apresentado se mostra adequado ao estudo do envelhecimento do material, com adequado grau de sensibilidade.

A utilização da técnica de produção de corpos de prova para o ensaio de VNA sofre com a alteração geométrica da amostra a medida que a mesma envelhece. Movimentos típicos de cura de material compósito fora de ferramental. Tal característica é intrínseca do método adotado, não descaracterizando o estudo do envelhecimento proposto neste trabalho.

O máximo tempo estabelecido, 85 dias, é muito superior ao limite especificado pelo fabricante do material, conforme foi visto. Mesmo para este tempo maior o método de avaliação mostrou ter sensibilidade suficiente para detectar o envelhecimento.

#### Referências

- [1] CYCOM 977-3 – Epoxy resin technical data sheet. Disponível em <https://www.solvay.com/en/product/cycom-977-3>. Acessado em 04/03/2020.
- [2] HEXPLY 8552 TECHNICAL DATA SHEET. Disponível em: [https://www.hexcel.com/user\\_area/content\\_media/raw/HexPly\\_8552\\_us\\_DataSheet.pdf](https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexPly_8552_us_DataSheet.pdf) Acessado em 04/03/2020
- [3] SUTTER, JAMES K. et al. Comparison of Autoclave and Out-of-Autoclave Composites. *In: SAMPE 2010 Technical Conference*, 11-14 Oct. 2010; Salt Lake City, UT; United States. Proceedings [...]. Salt Lake City
- [4] GUO, ZHAN-SHENG, Effects of storage aging on the cure kinetics of T700/BMI prepregs for advanced composites. **Polymer Composites**, November 2008, Vol.29(11), pp.1269-1275.
- [5] AKAY, M., Effects of Prepreg Ageing and Post-Cure Hygrothermal Conditioning on the Mechanical Behaviour of Carbon- Fibre/Epoxy Laminates. **Composites Science and Technology**, 1990, Vol. 38, Issue 4, pp. 359-370.
- [6] 3900 PREPREG SYSTEM TORAYCA DATA SHEET. Disponível em [https://www.toraycma.com/file\\_viewer.php?id=4866](https://www.toraycma.com/file_viewer.php?id=4866). Acessado em 29/10/2019.

## EFEITOS DA ESTABILIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA FIBRA DE CARBONO ORIUNDA DO PICHE MESOFÁSICO DE PETRÓLEO

C.J.B. Guimarães<sup>1\*</sup>; A.P. Aguiar<sup>1</sup>, A.T.C. Castro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Militar de Engenharia - Departamento de Química; <sup>2</sup> Centro Tecnológico do Exército – Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono

\*caroljovine@gmail.com

### Resumo

O processo de estabilização transformar a fibra de piche num material termorrígido, garantindo que a microestrutura altamente alinhada durante a fiação se preserve na etapa subsequente de carbonização. Este trabalho reporta um estudo sistemático com quinze condições térmicas distintas a fim de determinar a influência das variáveis térmicas de estabilização – temperatura de tratamento, taxa de aquecimento e tempo de residência – sobre a resistividade elétrica da fibra de carbono à base de piche mesofásico com diâmetro de ~ 35 µm. O conjunto de parâmetros que forneceu a melhor condição de estabilização (300 °C, 0,5 °C/min e 300 min) gerou uma fibra de carbono com 6,8 µΩ·m. O modelo matemático construído a partir das condições de estabilização foi considerado adequado, com coeficientes de determinação superior a 0,98.

**Palavras-chave:** estabilização, piche de petróleo, fibra de carbono, planejamento de experimentos.

## PREVISÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITO FC-C/SiC DE FIBRAS CURTAS

G.H. Murari\*; L.C. Pardini  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica  
\*ghmurari@gmail.com

### Resumo

Considerando a grande versatilidade em termos de possíveis combinações de reforços e matrizes, abordagens micromecânicas são de grande interesse para o projeto de materiais compósitos. Muitos dos modelos utilizados para compósitos poliméricos de fibras curtas são baseadas no modelo *shear lag* de Cox. Compósitos de carbetto de silício reforçado com fibras de carbono curtas são materiais termoestruturais de grande interesse para aplicações aeroespaciais em alta temperatura. O objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade do modelo *shear lag* para previsão das propriedades mecânicas de um compósito de matriz híbrida de carbono e carbetto de silício e fibras de carbono curtas.

**Palavras-chave:** Micromecânica, Compósitos, Carbono, Carbetto de silício, Matriz cerâmica.

### 1. Introdução

Compósitos de fibra de carbono e matriz de carbetto de silício são compósitos de matriz cerâmica (CMC), uma classe de material relativamente nova [1] para aplicações estruturais em alta temperatura. Esses materiais são geralmente compostos por estruturas multidimensionais ou tecidos de fibra de carbono envoltas por uma matriz de carbetto de silício (FC-SiC) ou uma matriz híbrida de carbono e carbetto de silício (FC-C/SiC). Baixa massa específica, boa resistência mecânica em larga faixa de temperatura, resistência química e relativa tolerância ao dano tornam FC-SiC e FC-C/SiC materiais extremamente valiosos para aplicações em componentes de motores foguete, discos de freio e bordos de ataque de aeronaves [1,2].

Compósitos reforçados com fibras curtas possuem diversas vantagens como maior grau de isotropia nas propriedades, maior simplicidade e menor custo de fabricação, quando comparados com reforços contínuos [3]. Fibras curtas podem conferir maior competitividade a compósitos FC-SiC e -C/SiC, expandindo o leque ainda restrito de aplicação desses materiais.

As propriedades mecânicas de compósitos podem ser previstas através de abordagem micromecânica, cujo objetivo é obter suas propriedades finais em função das propriedades e características de seus materiais constituintes [4]. Os primeiros modelos micromecânicos para avaliação de compósitos de fibras curtas baseiam-se no trabalho de Cox [5], conhecido também como modelo *shear lag*. Ele propôs que a tensão é transferida da matriz para as fibras através de forças de cisalhamento na interface entre elas, devido ao maior módulo da fibra.

Cox considerou o caso de um compósito de fibras curtas de mesmo tamanho e orientação, com adesão perfeita entre fibra e matriz, sendo solicitado mecanicamente na direção das fibras. Assumindo comportamento elástico dos dois constituintes e que não há transferência de carga nas pontas das fibras, obtém-se a distribuição da tensão axial na fibra  $\sigma_f(x)$  e da tensão de cisalhamento na interface  $\tau_i(x)$  em função de comprimento da fibra [6].

$$\sigma_f(x) = E_f \varepsilon_c \left[ 1 - \frac{\cosh \eta(l/2-x)}{\cosh(\eta l/2)} \right] \quad (1)$$

$$\tau_i(x) = -\frac{r_f}{2} \eta E_f \varepsilon_c \left[ \frac{\sinh \eta(l/2-x)}{\cosh(\eta l/2)} \right] \quad (2)$$

$$\eta = \sqrt{\frac{2G_m}{r_f^2 E_f \ln(R/r_f)}} \quad (3)$$

Sendo  $E$  o módulo elástico,  $\varepsilon$  a deformação,  $G$  o módulo de cisalhamento,  $l$  o comprimento e  $r_f$  o raio da fibra,  $R$  a distância média entre os centros das fibras [6]. Os subscritos  $f$ ,  $m$  e  $c$

denotam fibra, matriz e compósito, respectivamente. A partir da Eq. (1) pode-se obter a tensão axial média na fibra e calcular módulo longitudinal do compósito através do balanço de forças no elemento de compósito [4,6]. O módulo é assim descrito pela regra das misturas modificada, Eq. (4), onde  $v$  é a fração volumétrica de fibras e  $\lambda$  pode ser visto como fator de reforço das fibras. Para  $\lambda$  igual a 1, a Eq. (4) se torna a regra das misturas e o módulo equivale ao caso de um compósito reforçado com fibras contínuas.

$$E_c = \lambda E_f v_f + E_m (1 - v_f) \quad (4)$$

$$\lambda = 1 - \frac{\tanh \eta l / 2}{\eta l / 2} \quad (5)$$

Algumas das hipóteses do modelo não são satisfeitas no caso de CMCs, em especial o fato de não haver uma grande diferença entre os módulos da matriz e da fibra. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a aplicabilidade do modelo *shear lag* de Cox para predição das propriedades mecânicas de compósitos FC-C/SiC de fibras curtas, analisando os resultados teóricos do modelo e comparando-os com resultados experimentais de ensaios publicados em literatura.

## 2. Metodologia

Foram calculadas as tensões axiais nas fibras e de cisalhamento na interface entre fibra-matriz de acordo com o modelo *shear lag* através da Eq. (1) e da Eq. (2) para um compósito FC-C/SiC de fibras curtas unidirecional, com 10% em fração volumétrica de fibras. A Tab. 1 apresenta as propriedades e parâmetros utilizados no cálculo, selecionados visando melhor representar o compósito do estudo [7], cujas propriedades mecânicas foram experimentalmente determinadas e publicadas, com o objetivo de comparar o resultado experimental com o resultado teórico fornecido pelo modelo.

A fração volumétrica de fibras foi mantida a mesma, sendo que as propriedades da fibra de carbono foram obtidas a partir da especificação técnica do fabricante das fibras utilizadas no referido estudo (Toray, T300) [8]. A maior dificuldade com relação aos parâmetros de entrada são as propriedades da matriz de C/SiC, por variarem significativamente em função do tipo e condição de processamento. As propriedades de módulo elástico e módulo de cisalhamento da matriz foram consideradas as mesmas do estudo [9] por serem boas aproximações de uma típica matriz cerâmica de Si-C-O.

Tab. 1. Propriedades utilizadas para o cálculo com o modelo de *shear lag*.

Propriedade	Valor	Unidade	Fonte
$G_m$	75	GPa	[9]
$E_m$	225	GPa	[9]
$E_f$	230	GPa	[8]
$r_f$	7	$\mu\text{m}$	[8]
$v_f$	10%	-	[7]
$l$	5,5	mm	[7]

## 3. Resultados e Discussões

A Fig. 1 apresenta a distribuição da tensão axial na fibra e da tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz, ao longo do comprimento da fibra normalizado, para uma deformação de 0,1%. Também são apresentados valores calculados para um compósito de matriz epóxi ( $E_m = 3,5$  GPa e  $G_m = 1$  GPa), para comparação. É possível observar que a transferência de carga da matriz para a fibra acontece num espaço muito menor para o compósito FC-C/SiC, atingindo

o máximo em cerca de 0,5% do comprimento, do que para o compósito polimérico, cerca de 5%. Isso reflete no maior  $\lambda$  para FC-C/SiC, 0,998, frente ao do compósito polimérico, 0,982. A diferença menor entre o módulo da fibra e da matriz no CMC facilita a transferência de carga.

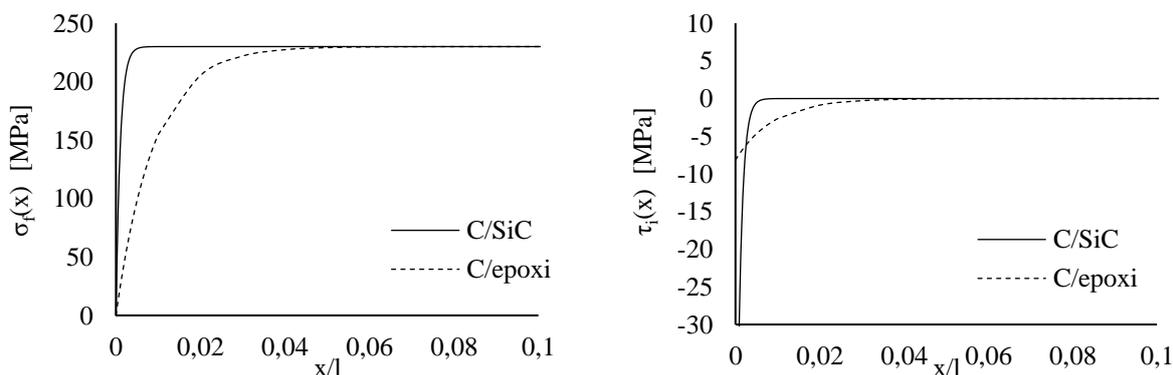


Fig. 1. Perfis de tensão axial e de cisalhamento na interface da fibra calculados.

O módulo elástico longitudinal para o FC-C/SiC calculado é 225 GPa. Os autores do trabalho [7] reportaram um valor de módulo de 165 GPa. A diferença se dá provavelmente pela orientação aleatória das fibras no compósito ensaiado, uma vez que o reforço foi preparado no formato de folhas de fibra de carbono através do processo *wet papermaking*, o qual resulta numa orientação aleatória de fibras no plano da folha. Essa condição difere do modelo em que todas as fibras estão orientadas e que leva a um maior módulo longitudinal. Um módulo elástico de 202 GPa foi reportado para um compósito FC-SiC fabricado por *tape casting* [10], processamento que resulta em fibras com orientação preferencial.

Visando avaliar a influência do tamanho da fibra no compósito FC-C/SiC, a Fig. 2 apresenta os perfis de tensão para três diferentes tamanhos. É possível verificar a existência do tamanho crítico de fibra da mesma forma do que compósitos poliméricos. Para dada configuração de compósito, existe um tamanho mínimo da fibra abaixo do qual ela não possui eficiência máxima de reforço. Nota-se que fibras consideravelmente curtas, como o caso de 150  $\mu\text{m}$ , superam o tamanho crítico de fibra.

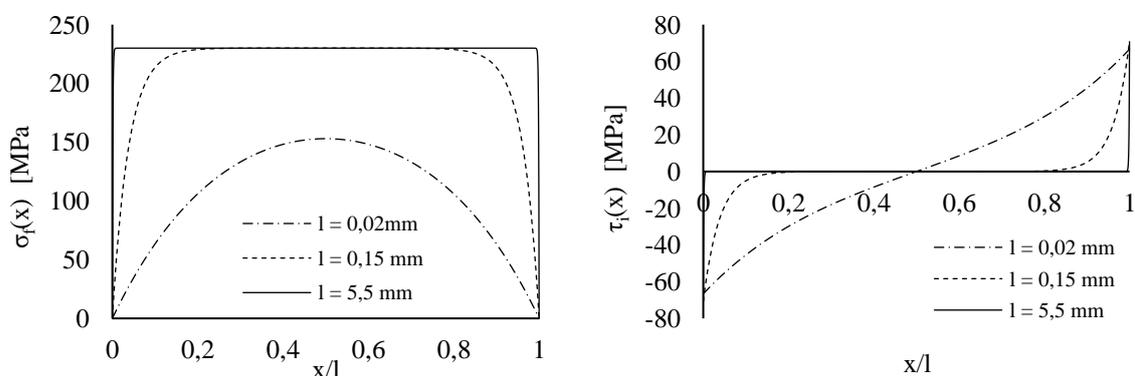


Fig. 2. Influência do comprimento da fibra nos resultados teóricos do C/SiC.

A eficiência de reforço pode ser vista também pelos  $\lambda$  calculados em 0,464, 0,924 e 0,998 para os comprimentos de 0,02, 0,15 e 5,5mm respectivamente. No entanto, ao contrário de compósitos poliméricos, não há grande variação no módulo do compósito em função do  $\lambda$ , sendo calculado como 213 GPa, 224 GPa e 225 GPa, respectivamente.

#### 4. Conclusões

O modelo de *shear lag* foi aplicado para análise de um compósito FC-C/SiC. Verificou-se que a pequena diferença entre o módulo elástico do reforço e da matriz tornam menos significativo o problema de transferência de tensões, mesmo para fibras consideravelmente curtas. A eficiência de reforço, dada por  $\lambda$ , não foi o parâmetro mais significativo no módulo longitudinal, sendo que a orientação do reforço parece contribuir mais para a diferença entre o valor teórico e o real calculado. Por fim, o modelo de *shear lag* se mostrou adequado para cálculo do módulo elástico para o compósito FC-C/SiC de fibras curtas unidirecional.

#### Referências

- [1] KRENKEL, W. Carbon fibre reinforced silicon carbide composites (C/SiC, C/C-SiC). Em: Handbook of ceramics composites. Springer, 2005.
- [2] HEIDENREICH, B. C/SiC and C/C-SiC composites. Em: Ceramic matrix composites. 2014.
- [3] LIENS DORF, T.; LANGHOF, N.; KRENKEL, W. Mechanical Properties of PEEK-Derived C/SiC Composites with Different Fiber Lengths. Adv. Eng. Mater., 21, 1800835, 2019.
- [4] NETO, F. L.; PARDINI, L. Compósitos estruturais, ciência e tecnologia. Editora Blücher, 2006.
- [5] COX, H. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. Brit J Appl Phys, 3, 72-79, 1952.
- [6] FU, S. et al. Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites, CRC Press, 2009.
- [7] HUI, M. et al. Effects of heat treatment temperatures on microstructures and mechanical properties of the chopped carbon fibres SiC composites. Advances in Applied Ceramics, 117, 7, 389-394, 2018.
- [8] Especificação Técnica, fibra de carbono Toray T300, disponível em: <<https://www.toraycma.com/wp-content/uploads/T300-Technical-Data-Sheet-1.pdf.pdf>>. Acesso em 01 ago. 2021.
- [9] PARDINI, L. C.; GREGORI, M. L. Modeling elastic and thermal properties of 2.5D carbon fiber and carbon/SiC hybrid matrix composites by homogenization method. J. Aerosp.Technol. Manag, 2, 2, 183-194, 2010.
- [10] FUSO, L. et al. SiC-based multilayered composites containing short carbon fibres obtained by tape casting. Composites Science and Technology, 69, 11-12, 1772-1776, 2009.

## REMOÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR MEIO DE ADSORVENTE MAGNÉTICO À BASE DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA PRODUZIDA A PARTIR DE FIBRA DE POLIACRILONITRILA (PAN) TÊXTIL

T.N. Toffoli<sup>1\*</sup>; G.M.M. Demiti<sup>1</sup>, J.S. Marcuzzo<sup>2</sup>, R. Bergamasco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Engenharia Química; <sup>2</sup> JMHP Consultoria em Materiais e Informática LDTA - Departamento de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

\*tallesndt@gmail.com

### Resumo

A detecção de fármacos em corpos hídricos apresenta-se como um problema ambiental, visto que tais compostos interagem e interferem nos organismos dos seres vivos, podendo causar danos. O ácido acetilsalicílico (AAS), por exemplo, têm sido avaliado por diferentes processos de remoção e/ou de degradação, dentre eles a adsorção. A adsorção é atualmente a técnica considerada como a mais promissora na purificação de águas residuais, aliando baixo custo e alta eficiência. Assim, teve-se como objetivo o desenvolvimento e aplicação de um adsorvente de fibra de carbono ativada funcionalizada com nanopartículas de óxido de ferro (FCA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na remoção de ácido acetilsalicílico de águas contaminadas. A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram realizados ensaios para avaliar a influência do pH da solução. A caracterização demonstrou êxito na aderência das nanopartículas a superfície da fibra (FCA), proporcionando ao material, em condições ótimas, remoção de 84,8% do contaminante.

**Palavras-chave:** Adsorção; Fármaco; Nanopartículas magnéticas; Micropoluentes; Tratamento de água.

### 1. Introdução

Os fármacos são compostos com atividade biológica, desenvolvidos para promover a saúde e o bem-estar humano. Contudo, esses compostos entram no ambiente de diversas formas, podendo gerar efeitos adversos devido à sua baixa biodegradabilidade, persistência e bioacumulação [1,2].

Estudos demonstram que ocorrência desses contaminantes no meio ambiente vêm crescendo e alertam sobre o seu possível risco, que, mesmo em baixas concentrações, representam um problema em relação ao comprometimento da qualidade das águas destinadas ao consumo humano e aos ambientes aquáticos. Atualmente diferentes classes de medicamentos são encontradas em águas superficiais, dentre essas, um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não-esteroides, o ácido acetil salicílico (AAS) [3–5].

Diferentes formas de tratamento têm sido aplicadas para a remoção de fármacos da água, podendo citar a adsorção [6], processos de oxidação avançada [7], biorremediação [8], e até mesmo a combinação dessas e outras técnicas [9]. Embora diferentes abordagens tenham suas vantagens inerentes, o processo de adsorção se destaca devido ao seu baixo custo e facilidade de operação [10].

Nos processos adsorptivos, diversos materiais têm sido aplicados para a descontaminação de fármacos da água, com destaque para as fibras de carbono ativadas (FCA), que demonstram eficiência na remoção de diferentes fármacos [1,11].

Assim, teve-se como objetivo o desenvolvimento e aplicação de um adsorvente de fibra de carbono ativada funcionalizada com nanopartículas de óxido de ferro na remoção de ácido acetilsalicílico de águas contaminadas. Além disso, teve-se como objetivos específicos: caracterizar a morfologia do material adsorvente por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura; e, avaliar a capacidade de adsorção do contaminante em diferentes condições de pH da solução de ácido acetilsalicílico.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Fibra de carbono ativada via úmida (FCA), sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%) (Synth), nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98-101%) (Synth), ácido clorídrico (HCl, 35,6-38%) (Anidrol), hidróxido de sódio (NaOH, 97%) (Anidrol) e ácido acetilsalicílico ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , 99-100%) (Inifinity Pharma).

### 2.2. Metodologia

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), bem como com o apoio do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP), ambos da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

A fibra de carbono ativada via úmida foi sintetizada segundo a metodologia descrita por Marcuzzo *et al.* (2013) [12]. A fibra produzida utiliza como matéria-prima o produto da oxidação térmica da fibra têxtil de poliacrilonitrila, passando pelos processos de carbonização (900 °C) em atmosfera de argônio (Ar), e ativação (1000 °C) em atmosférica de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) com injeção de vapor de água.

A funcionalização foi realizada por meio do método de coprecipitação em solução aquosa, com base em metodologia descrita por Rashad *et al.* (2012) e Khalil (2015) [13,14]. A fibra de carbono ativada (FCA), 5 g, o sulfato de ferro, 2,8 g, e o nitrato de ferro hidratado, 1,1 g, foram mantidos sob agitação em um béquer durante uma hora, a fim de depositar o óxido de ferro (magnetita) no material. O grau de basicidade da solução foi ajustado com solução de hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) até alcançar pH 13. Em seguida, o material foi lavado até atingir pH neutro e, por fim, seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

A morfologia do material adsorvente foi verificada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Quanta™ 250 FEG SEM, da FEI. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, utilizando frascos de polietileno, em banho metabólico tipo Dubnoff com agitação recíproca de 150 rpm a 25 °C, com duração de 24 horas. Para os experimentos foram utilizados 20 mg do material adsorvente, 20 mL de solução de ácido acetilsalicílico, preparada com água destilada, com concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ .

As concentrações do fármaco foram quantificadas por intermédio de espectrofotômetro UV/VIS, modelo DR 5000, da Hach, em comprimento de onda 224 nm. Com esses dados, foi possível verificar a capacidade de adsorção do material adsorvente, além da porcentagem de remoção do contaminante, por meio da Eq. 1 e da Eq. 2, respectivamente.

$$q_e = (C_0 - C_{eq}) * (V/m) \quad (1)$$

$$R = [(C_0 - C_{eq}) / C_{eq}] * 100 \quad (2)$$

Das Eq. 1 e 2, tem-se que  $q_e$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e,  $R$  corresponde a porcentagem de remoção do adsorvato (%).

As condições ótimas de operação para o processo de adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS) frente a fibra de carbono ativada funcionalizada com nanopartículas de óxido de ferro (FCA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram avaliadas a partir da influência do pH da solução, em que os pHs foram ajustados para os valores de 4, 7 e 10 por meio de soluções de HCl e NaOH, as duas em concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3. Resultados e Discussões

Nota-se por meio da imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), demonstrada na Fig. 1, uma superfície levemente estriada e sem deformidades. Além disso, há a presença de aglomerados (destacados pelos círculos vermelhos) de óxido de ferro fornecido pelo processo de funcionalização, tornando a superfície do material mais áspera.

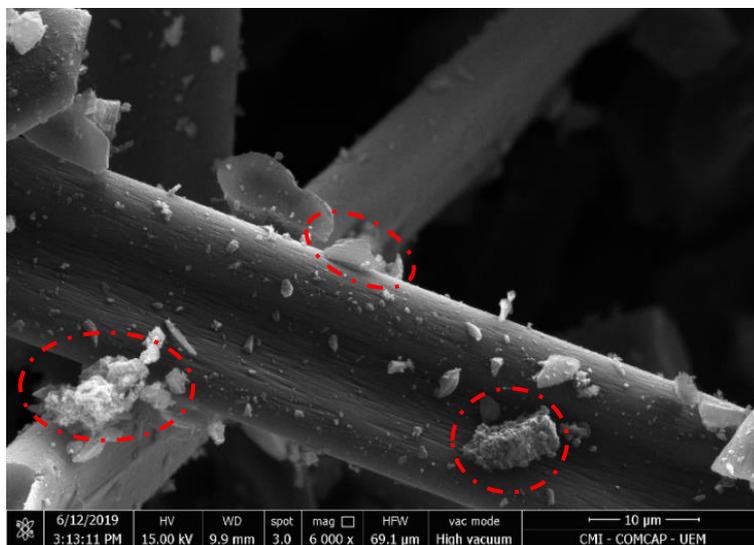


Fig. 1. Microscopia eletrônica de varredura do adsorvente à base fibra de carbono ativada via úmida funcionalizado com nanopartículas de óxido de ferro com 6.000 vezes de ampliação.

A Fig. 2 apresenta relação entre o pH da solução do ácido acetilsalicílico, a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do fármaco da solução. Verifica-se que o aumento do pH ocasionou a redução da remoção do contaminante. Logo, com a redução do pH, tanto a capacidade de adsorção, quanto a porcentagem de remoção do contaminante tem um aumento, chegando a atingir, em pH 4, valores de 5,36 mg g<sup>-1</sup> e 84,8%.

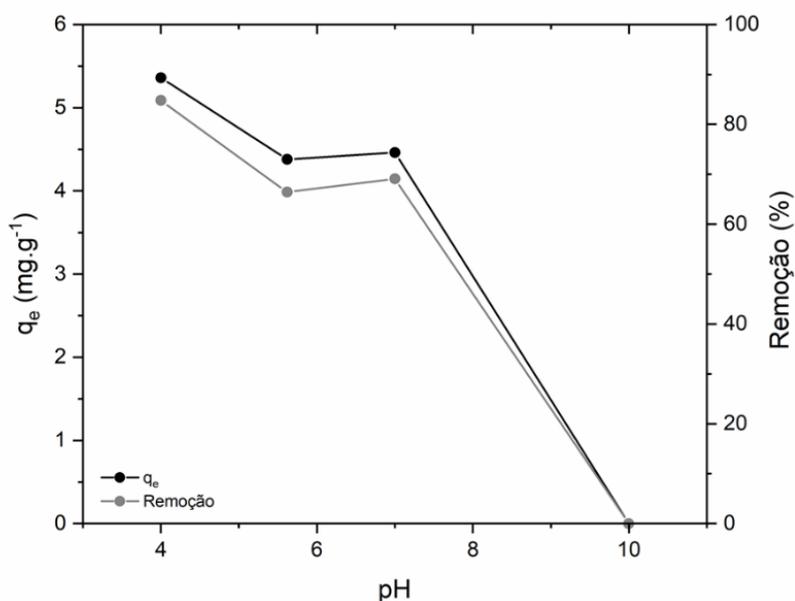


Fig. 2. Influência do pH da solução na adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS).

#### 4. Conclusões

A caracterização do material adsorvente, por meio das imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, demonstrou que as nanopartículas de óxido de ferro se aderiram com êxito a superfície da fibra de carbono ativada, formando o material adsorvente (FCA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Além disso, a avaliação do adsorvente evidenciou que o material apresenta condições ótimas de operação em pH 4. Dessa forma, em vista dos resultados obtidos, esse estudo pode contribuir com a purificação de águas contaminadas com ácido acetilsalicílico.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

#### Referências

- [1] MARQUES, S. C. R. et al. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, v. 321, p. 233-244, 2017.
- [2] CIMIRRO, N. F. G. M. et al. Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from lovegrass (Poaceae). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 21442-21454, 2020.
- [3] HOPPEN, M. I. et al. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, 102862, 2019.
- [4] GUIMARÃES, L. L et al. Determinação de Fármacos na área de influência do emissário submarino de Santos, SP. In: XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2012, Porto de Galinhas/PE. Anais do XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia. 2012.
- [5] PEREIRA et al. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, v. 548-549. p.148-154, 2016.
- [6] JIN, E. et al. Metal-organic frameworks as advanced adsorbents for pharmaceutical and personal care products. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 425, 213526, 2020.
- [7] VELEMPINI, T.; PRABAKARAN, E.; PILLAY, K. Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water - a review. *Materials Today Chemistry*, v. 19, 100380, 2021.
- [8] AKERMAN-SANCHEZ, G.; ROJAS-JIMENEZ, K. Fungi for the bioremediation of pharmaceutical-derived pollutants: A bioengineering approach to water treatment. *Environmental Advances*, v. 4, 100071, 2021.
- [9] DINDAŞ, G. B. et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by combination of electrocoagulation, electro-fenton and photocatalytic oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.8, n. 3, 103777, 2020.
- [10] QUESADA, H. B. et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere*, v. 222, p. 766-780, 2019.
- [11] LIANG, L. J.; KINSEY, Y. Y. H.; AN, T. W. A novel electrochemical enhancement of activated carbon fibres for the purification of contaminated pharmaceutical effluents. In: GUO, H.; REN, H.; KIM, N (eds). IRC-SET 2020. Springer, Singapore, 2020. p. 689-701.
- [12] MARCUZZO, J. S. et al. Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. *Materials Research*, v. 16, n. 1, p. 137-144, 2013.
- [13] RASHAD, M. M. et al. Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 23, p. 4019-4023, 2012.
- [14] KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, n. 2, p. 279-284, 2015.

## **Resumos simples e expandidos**

### **Nanomateriais de carbono**

## ADSORÇÃO DE TETRACICLINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS

F. S. Bruckmann<sup>1</sup>\*; I. Z. da Silva<sup>1</sup>, C. R. B. Rhoden<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana – UFN

\*francielebruckmann2@gmail.com

### Resumo

Em nosso meio ocorrem uma classe de compostos químicos considerados poluentes emergentes, nos quais estão contemplados os produtos farmacêuticos. Os antibióticos representam um risco considerável ao meio ambiente e à saúde pública, dada a capacidade de bioacumulação e desenvolvimento de cepas resistentes. Não obstante, devido ao descarte inadequado e metabolismo incompleto pelo organismo, as presenças desses compostos em ambientes aquáticos têm sido amplamente reportada. Neste contexto, o GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> surge como um potencial adsorvente, considerando as excelentes propriedades já reportadas pela literatura. Os dados experimentais demonstram que o GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:1 (proporção massa:massa) apresenta alta capacidade adsorptiva com uma remoção de 81,76%, sendo o pH 7,0 a condição mais favorável. Os modelos de PSO e a isoterma de Freundlich representaram o melhor ajuste dos dados experimentais. De acordo com os resultados apresentados neste estudo, pode-se constatar que GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:1 demonstra-se um material promissor para a remoção de TC em soluções aquosas.

**Palavras-chave:** Contaminantes emergentes, Nanomateriais de Carbono, Nanopartículas magnéticas.

### 1. Introdução

Os antibióticos são uma classe de compostos químicos vastamente utilizados no tratamento de infecções que acometem humanos e animais. No entanto, a grande maioria desses fármacos são pouco absorvidos e metabolizados pelo organismo e grandes frações são excretadas na forma inalterada. Em decorrência deste fato, a presença de antibióticos em águas residuárias, subterrâneas e superficiais tem sido amplamente reportada [1].

A tetraciclina (TC) é um antibiótico de amplo espectro e um dos fármacos mais consumidos em todo o mundo. Em virtude da alta solubilidade aquosa, complexidade estrutural e sensibilidade a variações de pH, a remoção da TC por métodos convencionais é geralmente incompleta levando a contaminação secundária [2]. Mesmo em baixas concentrações, os antibióticos podem causar efeitos prejudiciais ao ecossistema e à saúde humana.

Considerando os potenciais danos ao meio ambiente e à saúde humana, estudos visando a remoção de TC do meio aquoso são essenciais. Dentre as diversas possibilidades, a adsorção tem se mostrado uma tecnologia eficaz, com baixa necessidade energética, custo relativamente baixo e de fácil operacionalidade [3].

Recentemente, os nanomateriais de carbono têm se mostrado promissores na adsorção de antibióticos, tendo em vista as excelentes propriedades. Entre eles, o óxido de grafeno (GO) destaca-se pela elevada área superficial e hidrofiliçidade, o que o torna um material potencial para remoção de contaminantes aquáticos [4]. Embora a eficiência do GO seja notável, ainda existem limitações associadas o uso de materiais convencionais, como a separação do meio aquoso e reuso [5]. Assim, a incorporação de nanopartículas de magnetita ao adsorvente, em função de seu comportamento magnético, oferece vantagens excepcionais, como a exclusão das etapas de filtragem e centrifugação [6]. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção da TC em óxido de grafeno magnético (GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) com diferentes quantidades, em proporção (massa:massa) de magnetita incorporada.

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os reagentes comerciais e equipamentos de listados a seguir: Ácido clorídrico (Synth®); Hidróxido de Sódio (Synth®); Cloridrato de Tetraciclina (Sigma Aldrich®), balança analítica AUW 220D (Shimadzu); pHmetro (Denver Instrument); Incubadora Skaker (Nova Técnica) e Espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu). Os nanoadsorventes empregados neste estudo foram sintetizados conforme o método proposto por Rhoden et al. [4].

## 2.2. Metodologia

Os ensaios de adsorção foram realizados em regime batelada, nas condições de ensaio: 50 mg de GO, GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:1, GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:5 e GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:10 foram colocados em contato com 100 mL de uma solução de TC 50 mg L<sup>-1</sup>, com diferentes ajustes de pH (3, 7 e 10) empregando soluções de HCl e NaOH. Durante o ensaio, foram coletadas alíquotas nos tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 min. Em seguida, o GO foi separado da solução por filtração (membrana de porosidade 0,22 µm) seguido de centrifugação a 10.000 rpm por 10 minutos. O complexo nanoadsorvente magnético/contaminante foi removido com auxílio de um ímã, dispensando as etapas de filtração/centrifugação. A concentração de TC na solução foi medida usando um espectrofotômetro UV-vis em comprimento de onda de 380 nm.

### 2.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem informações relevantes sobre os mecanismos de sorção, além de serem úteis para prever a interação entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (adsorvato) [4]. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich de acordo com as equações (1), (2), respectivamente:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio químico (mg g<sup>-1</sup>);  $q_m$  é a quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção (L mg<sup>-1</sup>);  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio químico (mg L<sup>-1</sup>);  $K_F$  é a constante de equilíbrio de adsorção ((mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) e 1/n é o fator de heterogeneidade;

A quantidade adsorvida e o percentual de remoção de TC foram calculados usando as expressões matemáticas (3), (4), respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $q_e$  é a capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $C_0$  é a concentração inicial de TC (mg L<sup>-1</sup>);  $C_e$  é a concentração de TC no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa do adsorvente (g).

### 2.2.2 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos são equações matemáticas importantes para determinar a taxa de adsorção através da transferência de massa entre a fase líquida e a fase sólida em função do

tempo [7]. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são expressos pelas equações (5) e (6), respectivamente:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \cdot t \quad (5)$$

$$q_t = (k_2 \cdot q_e^2) - \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade máxima de soluto adsorvido na superfície sólida por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_t$  é quantidade de soluto adsorvido na superfície sólida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_1$  é constante cinética de pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  é constante cinética de pseudo-segunda-ordem ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $t$  é tempo de contato ( $\text{min}^{-1}$ ).

### 3. Resultados e Discussões

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 1), pode-se observar que a adsorção da TC é altamente dependente da variação do pH. Em pH 3,0 a capacidade de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) de TC em GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com diferentes quantidades de magnetita (1:1, 1:5 e 1:10) foi de 29,36 (58,18%), 12,85 (49,85%) e 2,09  $\text{mg g}^{-1}$  (37,63%), respectivamente. Entretanto, o GO sem incorporação exibiu maior capacidade adsorvente, cerca de 73,58  $\text{mg g}^{-1}$  (92,50%). Este fato deve-se principalmente pela repulsão eletrostática entre os adsorventes magnéticos carregados positivamente e a forma catiônica da tetraciclina (TCH<sup>+</sup>). Em pH ácido, o GO por estar em sua forma aniônica favoreceu a ocorrência de interações eletrostáticas com a TC [8].

Com a elevação do pH para 7,0, a capacidade de adsorção do GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aumentou consideravelmente para 47,05 (81,76%), 26,12 (56,69%) e 10,98  $\text{mg g}^{-1}$  (47,79%), respectivamente, porém, o  $q_{\text{máx}}$  do GO diminuiu (46,66  $\text{mg g}^{-1}$ ). Na faixa de pH de 5-7 a TC adquire comportamento zwitteriônico (TCH<sub>2</sub><sup>0</sup>), devido a perda de um próton fenólico favorecendo assim, a ocorrência de interações intermoleculares [8].

Todavia, em condições básicas (pH=10,0) houve um decréscimo na capacidade de adsorção de todos os nanoadsorventes. A variação no pH da solução pode não se relacionar apenas na transição protonação-desprotonação de grupos funcionais do adsorvente, mas também resulta na mudança da especiação química dos grupos ionizáveis da TC. Sob condição básica, a ocorrência de ligações de hidrogênio e interações  $\pi$ - $\pi$  entre adsorvente/adsorbato são desfavorecidas [2]. Além disso, também se observa que à medida em que há um aumento da quantidade de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na superfície do GO, conseqüentemente ocorre um decréscimo na capacidade de adsorção e no percentual remoção, devido principalmente a redução da área específica do nanoadsorvente.

Tabela 1- Capacidade máxima de adsorção e percentual de remoção de tetraciclina em diferentes pHs

Adsorvente	pH	Remoção (%)	Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
GO	3.0	92,50	73,58
	7.0	80,71	46,66
	10.0	44,77	9,19
GO·Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1:1	3.0	58,18	29,36
	7.0	81,76	47,05
	10.0	49,43	18,73

	3.0	49,85	12,85
GO·Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1:5	7.0	56,69	26,11
	10.0	37,98	3,53
	3.0	37,63	2,09
GO·Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1:10	7.0	47,79	10,98
	10.0	31,39	4,96

Além disso, pelos valores de R<sup>2</sup> foi possível verificar que o equilíbrio da adsorção é mais bem descrito pelo modelo de Freundlich, assumindo uma adsorção em multicamadas, com distribuição de energia não uniforme e interação entre os solutos adsorvidos [4].

Pelo estudo cinético foi possível constatar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou o ajuste dos dados experimentais, sugerindo que a adsorção ocorre predominantemente por mecanismos químicos (Figura 1). Ainda, pode-se inferir que enquanto o GO e o GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:1 caracterizam-se por uma cinética apurada de adsorção (valores maiores de k<sub>2</sub>), as amostras de GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:5 e GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:10 resultaram em uma cinética mais lenta [4,10].

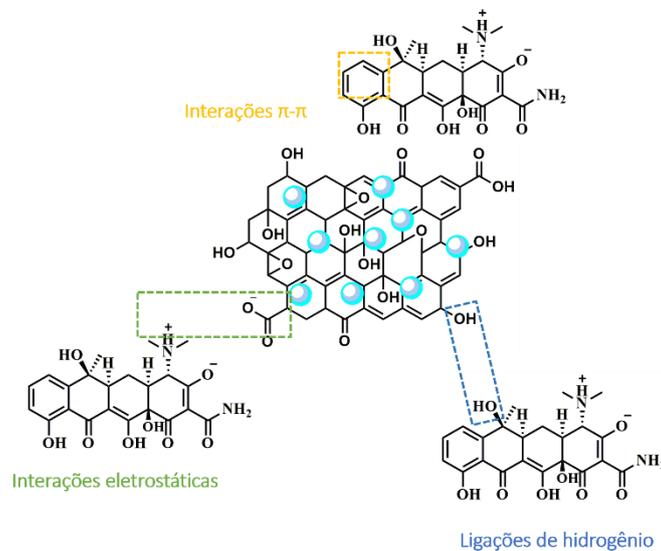


Figura 1- Hipóteses de adsorção da tetraciclina

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste estudo, pode-se constatar que o pH é um fator importante na adsorção da TC. A variação do pH alterou o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes no adsorvente e no adsorbato, influenciando em suas interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e empilhamento das ligações  $\pi$ - $\pi$ . Não obstante, o aumento da quantidade de magnetita incorporada provocou um decréscimo na capacidade de adsorção e na taxa de adsorção. Os modelos de Freundlich e pseudo-segunda-ordem representaram o melhor ajuste dos dados experimentais, assumindo uma adsorção em superfície heterogênea e de natureza química, respectivamente. Por fim, pode-se concluir que os nanoadsorventes magnéticos demonstram-se eficientes e de fácil operacionalidade, eliminando as etapas subsequentes do processo.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem a CAPES, Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados – LaMMAN e a Universidade Franciscana – UFN.

## **Referências**

- [1] TIAN, X. et al. Adsorption of antibiotics from aqueous solution by different aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 505, p. 72-78, 2019.
- [2]. ZHU, H. et al. Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers. *RSC advances*, v. 8, n. 5, p. 2616-2621, 2018.
- [3] XIONG, W. et al. Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent. *Science of the Total Environment*, v. 627, p. 235-244, 2018.
- [4] RHODEN, C.R.B. et al. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering*, v. 43, p. 102262, 2021.
- [5] SALLES, T. R. et al. Graphene oxide optimization synthesis for application on laboratory of Universidade Franciscana. *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas*, v. 21, n. 3, p. 15-26, 2020.
- [6] BRUCKMANN, F. S. et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of magnetic nanosilica in L929 cell line. *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas*, v. 21, n. 3, p. 1-14, 2020.
- [7] MOUSSOUT, H. et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, v. 4, n. 2, p. 244-254, 2018.
- [8] GHADIM, E. E. et al. Adsorption properties of tetracycline onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *PLoS One*, v. 8, n. 11, p. e79254, 2013.
- [9] GAO, Y. et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, v. 368, n. 1, p. 540-546, 2012.
- [10] WERNKE, G. et al. Adsorption of cephalexin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 5, p. 4725-4736, 2020.

## BRAZILIAN SCIENTIFIC PAPERS PRODUCTION ON CARBON: AN EXPLORATORY STUDY (2010–2021)

M. B. Leão<sup>1,2\*</sup>; C. F. M. Jauris<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química;* <sup>2</sup> *Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul*

*\*mayarabitencourtleao@gmail.com*

### **Abstract**

Carbon has been widely studied around the world, mainly due to its numerous application possibilities. In this sense, the objective of this work was to carry out a statistical survey of the works with carbon materials published by Brazilian authors between 2010 and 2021. The survey was carried out using the Web of Science platform and its tools. Among the results obtained, there was a continuous growth in the publication of articles in the period evaluated, totaling, up to the time of the research, 4634 published works. Furthermore, carbon nanotubes were the materials with the highest number of studies, almost all the institutions that stand out are public, and only 8% of the 25 authors with the highest number of publications are women. Finally, this study allowed us to obtain an overview of the subject and identify positive points or points that should receive more attention.

**Keywords:** Carbon materials, Data analysis, Scientific development.

## BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO TRATADOS A PLASMA COM SUPERHIDROFOBICIDADE E BAIXA REFLECTÂNCIA

R. Vasconcelos<sup>1\*</sup>; S.S. Camargo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro – Programa de Engenharia da Nanotecnologia; <sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE

\*vasconcelos@coppe.ufjf.br

### Resumo

O presente trabalho visa preparar e caracterizar buckypapers (BPs) de nanotubos de carbono (NTCs) a fim de obter um material com baixa refletância e baixa molhabilidade. Foi realizado um tratamento a plasma utilizando a técnica de deposição química assistida por plasma com radiofrequência com o objetivo principal de diminuir a molhabilidade do material e assim obter um buckypaper hidrofóbico. Por meio da técnica do ângulo de contato observou-se que após o tratamento a plasma os BPs apresentam baixa molhabilidade. A técnica de espectroscopia de refletância difusa (DRS) foi utilizada para obter os valores da refletância do material com diferentes concentrações de NTCs. Apesar de provocar uma mudança na superfície do BP, o DRS mostrou que após o tratamento de 1 min não ocorreu mudança na refletância média para o material. Portanto, esse é um material promissor para reduzir o ruído óptico, principalmente para dispositivos que sofrem ações das mudanças ambientais.

**Palavras-chave:** *Buckypaper*, nanotubos de carbono, superfície, tratamento a plasma.

### 1. Introdução

A capacidade de uma superfície repelir ou aderir/absorver líquidos, como água ou óleo, tem um impacto extremamente importante nas suas aplicações, como por exemplo, obter propriedades de autolimpeza, antibiofouling e anti-gelo. A modificação dos materiais de superfície pode ser alcançada por meio de várias técnicas, incluindo a deposição química a vapor aprimorada por plasma (PECVD) e a oxidação eletrolítica por plasma (PEO). Os revestimentos pretos também podem ser obtidos com nanotubos de carbono (CNTs), chegando a valores inferiores a 1% no caso do Vantablack [1], como filmes finos depositados em superfícies por spray coating ou utilizados na forma de folhas, conhecidas como buckypapers (BPs) [2]. A preparação de revestimentos com CNT é de baixo custo e mais simples do que outras técnicas de revestimento, sendo uma técnica escalonável e pode ser adaptada a objetos ou substratos de formato irregular. Além disso, um tratamento PECVD de uma superfície revestida com CNT pode resultar em uma superfície superhidrofóbica de baixa refletância.

Os nanotubos de carbono são um material muito versátil devido à sua morfologia, e desde sua descoberta em 1991 por Iijima [3], um progresso notável foi feito em muitas aplicações diferentes [4, 5]. O termo “buckypaper” foi utilizado em 2003 por Richard Smalley e seu grupo de pesquisa. O BP trata-se de uma matriz dispersa de nanotubos de carbono mantida por interações de Van der Waals [6]. BP é hidrofílico e oleofílico devido ao equilíbrio entre os componentes polares e apolares de sua energia de superfície, mas quando revestido com uma camada apolar, pode se tornar altamente hidrofóbico e/ou oleofóbico. Para obter um material oleofílico/hidrofóbico é necessário empregar um revestimento com energia superficial inferior à tensão superficial da água (72 mN/m), mas superior à do óleo (20-30 mN/m) [7]. Filmes de fluorcarbono têm características polares baixas e apolares altas devido aos grupos CFX em sua estrutura molecular, resultando em um material de baixa energia superficial. Quando aplicado em substrato poroso o revestimento permitirá que o óleo passe pelos poros e bloqueie a passagem da água, separando a água do óleo. Além disso, sua repelência à água sugere seu uso em aplicações autolimpantes e gelofóbicas [8].

Um revestimento preto ideal, aliado à baixa molhabilidade seria capaz de permitir uma maior durabilidade aos dispositivos ópticos, que na maioria das vezes apresentam dificuldade em sua manutenção. Acrescido a isso a possibilidade do material ser auto-limpante, poderia tornar o

BP no revestimento ideal para os dispositivos ópticos e aplicações expostas a poeiras e às diferentes condições ambientais. Portanto, o objetivo deste trabalho é preparar folhas de nanotubo de carbono, mais conhecido como BP. Através da caracterização por imagens, deseja-se observar a dispersão dos CNTs e examinar a estrutura do material obtido. Pretende-se também avaliar a reflectância do material na faixa de luz visível e por fim, obter um material que seja simultaneamente hidrofóbico e de baixa reflectância.

## 2. Materiais e métodos

Os CNTs foram dispersos com o auxílio do sonicador em uma solução aquosa contendo 0,5 % em volume do surfactante Triton X-100 para evitar a aglomeração dos CNTs. Para a preparação dos BPs, a técnica de filtração à vácuo foi empregada para percolar a suspensão contendo CNTs através de uma membrana, obtendo-se um produto homogêneo, conforme apresentado na figura 1.

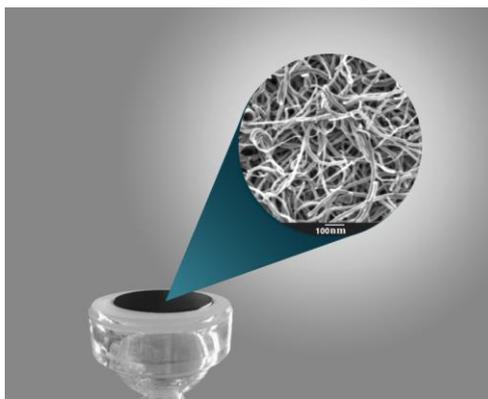


Fig. 1. Fotografia do BP após a filtração à vácuo e a micrografia por meio do MEV do BP após a filtração.

A dispersão de nanotubos de carbono foi avaliada por meio de registros fotográficos, potencial zeta a fim de verificar a estabilidade da dispersão e por absorvância no UV-Vis com o objetivo de identificar a influência da energia de sonicação na dispersão do material. O tratamento a plasma foi realizado com o objetivo de imprimir característica superhidrofóbica aos BPs. A técnica utilizada nesta etapa foi deposição química a vapor reforçada por plasma (PECVD) onde o gás precursor utilizado foi o tetrafluoretano ( $C_2H_2F_4$ ). As amostras foram posicionadas no anodo e o tratamento foi realizado a uma pressão no reator de 0,1 torr e potência de radiofrequência de 20 W. Foram utilizados três diferentes tempos (1, 3 e 10 min) de tratamento com o objetivo de verificar a influência do tempo de tratamento sobre as características de molhabilidade e reflectância óptica. Posteriormente as amostras foram caracterizadas utilizando o goniômetro para avaliar o ângulo de contato das amostras, espectrofotometria para verificar a reflectância do material, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualização da morfologia do BP.

## 3. Resultados e Discussões

A figura 2 mostra o registro fotográfico das dispersões de CNTs após 30 minutos de sonicação. No primeiro grupo de amostras (à esquerda) preparado sem a utilização de surfactante nenhuma das amostras apresentou dispersão estável. Por causa da força de van der Waals que governa as interações dos nanotubos, os CNTs voltaram a se aglomerar minutos após a sonicação. Todas as amostras desse grupo apresentaram o mesmo comportamento. Esse experimento foi crucial para determinar a importância do surfactante na dispersão. O potencial

zeta identificou que após 3000J a dispersão com surfactante se apresentava estável, ou seja, mesmo após um longo período os CNTs não tendem a aglomerar.

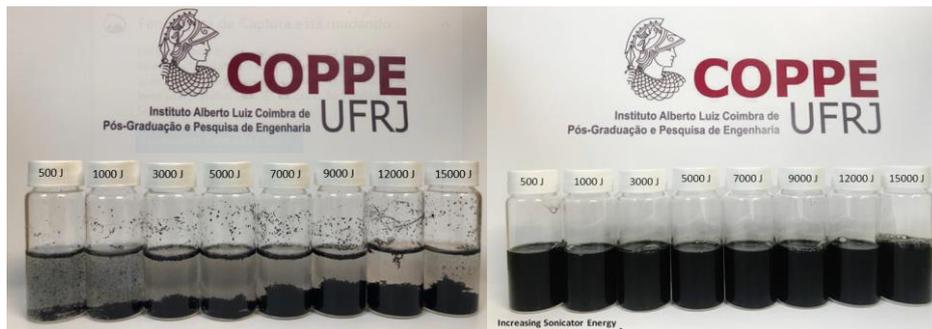


Fig. 2. Registro fotográfico das dispersões dos CNTs na solução aquosa sem surfactante (à esquerda) e com surfactante (à direita).

Com o objetivo de imprimir característica hidrofóbica ao BP, foi realizado o tratamento a plasma com gás  $C_2H_2F_4$ . As imagens obtidas por meio do MEV indicam que os nanotubos parecem estar recobertos por uma camada do recobrimento que segue a sua geometria tubular, conforme mostra a figura 3. Observou-se por meio das microscopias que o recobrimento seguiu a geometria dos nanotubos e, devido ao aumento de exposição da amostra ao tratamento, o recobrimento formado é mais espesso. Assim como no caso do tratamento após 1 minuto, para o tempo de 3 e 10 minutos, os CNTs também não aparentam ter sofrido degradação física.

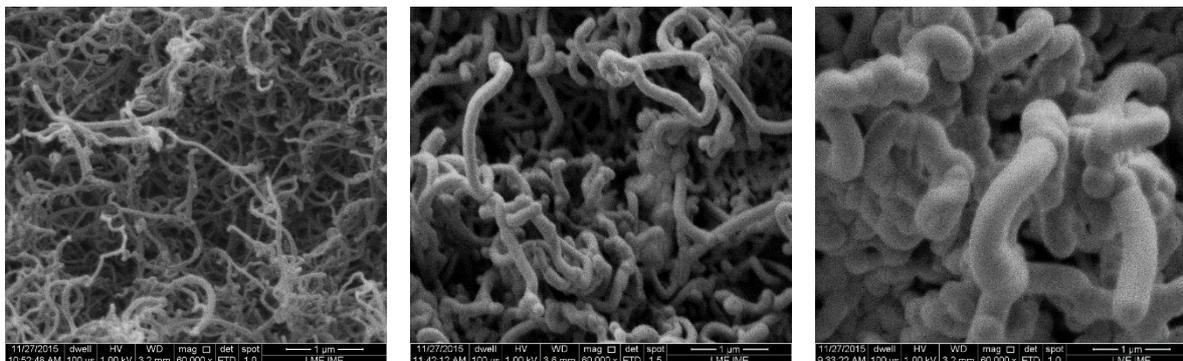


Fig. 3. Micrografia do buckypaper após (a) 1 min, (b) 3 min e (c) 10 min de tratamento a plasma.

Os resultados de ângulo de contato anteriores ao tratamento a plasma mostraram que o BP não apresentou característica de repelir a água. No momento em que a gota de água foi posicionada sobre o BP antes do tratamento a mesma rapidamente se espalhou e foi absorvida pelo material. Após o tratamento a plasma, novos ensaios foram feitos com o objetivo de avaliar a influência do flúor na superfície do material. Os resultados encontrados para o BP preparado no presente trabalho, mostram que para o tempo de 1 minuto de tratamento o material apresentou característica superhidrofóbica para todos os tempos, conforme mostra a figura 4a. A figura 4b apresenta a quantidade de flúor na superfície da amostra após os diferentes tempos de tratamento, mostrando que tempos mais longos de tratamento resultam em maior quantidade de flúor na superfície.

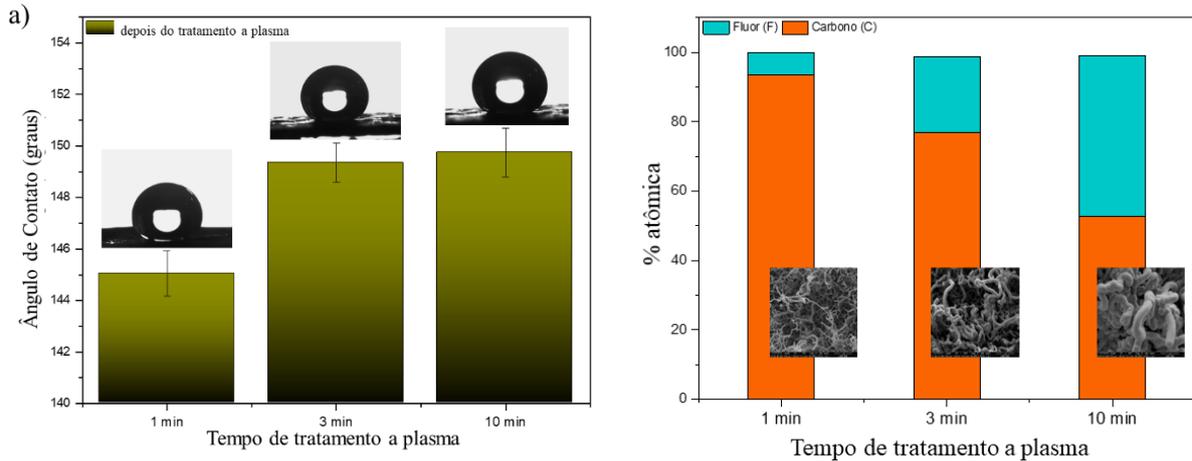


Fig. 4. (a) Valores de ângulo de contato com a água para tempos de tratamento de plasma de 1, 3 e 10 minutos e a fotografia da gota em cima da superfície após o tratamento. (b) EDS do BP após o tratamento a plasma e suas respectivas micrografias.

Com a finalidade de avaliar a capacidade de reflectância do material antes e após o tratamento a plasma medidas de reflectância foram realizadas. Os resultados encontrados mostram que de modo geral, não houve grande influência da quantidade dos nanotubos de carbono, uma vez que o buckypaper preparado com 150 mg de CNT apresentou reflectância média de 1,3%, valor de reflectância semelhante ao buckypaper preparado com 300 mg de CNT que foi de 1,1%. Além disso, foi observado que após o tratamento a plasma de 1 minuto sua reflectância média não é alterada, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1 - Tabela com a reflectância média encontrada no comprimento de onda entre 400 e 700 nm após o tratamento a plasma no BP.

	Tempo de Tratamento a plasma	R média (%)
BP	0	1,30
BP 01	1 min	1,30
BP 03	3 min	2,31
BP 10	10 min	3,29

#### 4. Conclusões

Observou-se que o tratamento a plasma com tetrafluoretano ( $C_2H_2F_4$ ) influencia na capacidade de molhabilidade dos BPs. Dessa forma, com tratamentos de 1, 3 e 10 minutos é possível produzir BPs superhidrofóbicos. Em relação à refletividade do material, nota-se que os BPs apresentam valores extremamente baixos de reflectância, superando materiais já comercializados. No entanto, é possível observar que a quantidade de CNTs não influencia no valor da refletividade. Então, pode-se concluir que com 1 minuto de tratamento não há grande interferência no resultado da refletividade. Sendo assim, com esse tempo é possível aliar baixa molhabilidade com baixa refletividade.

#### Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

## Referências

- [1] “VANTABLACK.” [Online]. Disponível em: <https://www.surreynanosystems.com/media/news/sensitive-electro-optical-imaging-and-target-acquisition-systems-launch-at-farnborough-international-air-show>.
- [2] AZOUBEL, S., COHEN, R., and S. MAGDASSI, “Wet deposition of carbon nanotube black coatings for stray light reduction in optical systems,” *Surf. Coatings Technol.*, 2015.
- [3] IJIMA, S. “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, 1991.
- [4] X. JI, X. LI, H. YU, W. ZHANG, AND H. DONG, “Study on the carbon nanotubes reinforced nanocomposite coatings,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 91, no. July 2018, pp. 247–254, 2019.
- [5] CAMPOS, R. B. V., S. A. DE S. CAMARGO JUNIOR, M. C. BRUM, AND D. S. DOS SANTOS, “Hydrogen Uptake Enhancement by the Use of a Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes Mixture,” *Mater. Res.*, 2017.
- [6] SREEKUMAR, T. V., T. LIU, S. KUMAR, L. M. ERICSON, R. H. HAUGE, AND R. E. SMALLEY, “Single-wall carbon nanotube films,” *Chem. Mater.*, 2003.
- [7] LIDES, C. D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 96th ed. 2016.
- [8] S. YANG, Q. XIA, L. ZHU, J. XUE, Q. WANG, AND Q. M. CHEN, “Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials,” *Appl. Surf. Sci.*, 2011.

## ANÁLISES TÉRMICA DE COMPÓSITOS EXTRUDADOS DE PEAD E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR ANÁLISE MULTIVARIADA

A.L.B. S. Martins<sup>1\*</sup>; L. S. Cândido<sup>2</sup>, M.F.V. Marques<sup>2</sup>, W.A. Pinheiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Militar de Engenharia – Seção de Engenharia de Materiais <sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro  
– Instituto de Macromoléculas

\*amandaluizamartins@gmail.com

### **Resumo**

A dispersão e compatibilização das cargas em uma estrutura nanocompósita é tão ou mais relevante que a escolha dos materiais que a compõe. A utilização de planejamento fatorial para observar variáveis de extrusão permite não somente a avaliação desses parâmetros individualmente, mas também suas influências cruzadas e predições de resultados. O presente trabalho avaliou a influência das condições de processamento nas propriedades térmicas dos nanocompósitos com variados teores de óxido de grafeno reduzido, tempos de residência e velocidades de rotação das roscas na extrusão de uma matriz de polietileno de alta densidade por meio de análises de DSC e TGA. Os resultados obtidos mostraram que tanto nas análises de DSC quanto nas análises de TGA, o fator de maior correlação foi o teor de RGO, com 0,36 para a temperatura de fusão e 0,11 para a temperatura de degradação. Outras variáveis tiveram efeitos diversos nas variáveis resposta analisadas, contudo, pôde-se observar uma concorrência entre os fenômenos de degradação e melhor homogeneização dos nanocompósitos.

**Palavras-chave:** Planejamento fatorial, óxido de grafeno reduzido, Polietileno, TGA, DSC.

## COMPARAÇÃO ENTRE ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS VIA MICRO-ONDAS EM DIFERENTES POTÊNCIAS

A.L.B. S. Martins<sup>1\*</sup>; M.F.V. Marques<sup>2</sup>, W.A. Pinheiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Militar de Engenharia – Seção de Engenharia de Materiais <sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro  
– Instituto de Macromoléculas

\*amandaluizamartins@gmail.com

### Resumo

O presente trabalho consiste na comparação de óxidos de grafeno produzidos pelo método de Marcano e posterior processo de redução utilizando um sistema de micro-ondas com diferentes relações de potência e tempo em metil-pirrolidona (NMP). Foram analisados os perfis térmicos dos processos de redução em si, com destaque para a capacidade calorífica de 3,44 kJ/K do sistema reduzido por 600 W. A difração de raios X mostrou uma diminuição de 60 % no espaçamento interplanar e uma quantidade de camadas abaixo de 10 em todas as potências. Já os resultados espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de UV-Vis mostraram a redução das bandas relativas aos grupamentos oxigenados e restauração parcial das bandas aromáticas. Os resultados observados permitem concluir que a potência de 600 W, promove o melhor resultado dentro das potências analisadas.

**Palavras-chave:** óxido de grafeno; redução por micro-ondas; difração de raios X; FTIR.

### Abstract

The present work consists in the comparison of graphene oxides produced by the method of Marcano and subsequent reduction process using a microwave system with different power and time sets. The thermal profiles of the reduction processes were analyzed, with emphasis to the heat capacity from 600 W test of 3,44 kJ/K. The X-ray diffraction showed a reduction on the interlayer space e number of layers in all powers. The infrared spectroscopy and UV-Vis spectroscopy results showed a clear decrease in the oxygenated groups bands and partial restoration of aromatic bands. The observed results allow the conclusion that the 600 W promotes a better result between the analyzed power sets.

**Keywords:** graphene oxide; microwave reduction; X-ray diffraction; FTIR.

## DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL SOB LUZ SOLAR E VISÍVEL UTILIZANDO O COMPÓSITO CdS/ZnO/XEROGEL DE CARBONO COMO CATALISADOR

G.V.J. Dantas<sup>1\*</sup>; N. P. Moraes<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena-EEL/USP

\*gv.juca@usp.br

### Resumo

Esse trabalho visou o desenvolvimento de fotocatalisadores de alta eficiência, com capacidade de absorção de luz visível, para degradação de poluentes. Os fotocatalisadores foram sintetizados através do acoplamento de ZnO, CdS e uma matriz de xerogel de carbono de baixo custo. O ZnO é um dos fotocatalisadores mais amplamente utilizados, porém com a desvantagem de ter baixa absorção de luz visível, enquanto o CdS é um bom fotocatalisador para uso com luz visível, sendo usado para sensibilizar o ZnO. O xerogel de carbono age como condutor e reserva de energia no sistema, aumentando a capacidade degradativa do fotocatalisador. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi determinada sob irradiação visível e solar artificial através da degradação de 4-clorofenol, cuja concentração foi medida por espectroscopia UV-Vis. O material com melhor eficiência foi o XZC 0.5 10% 600, degradando 86% do 4-clorofenol presente em solução após 300 minutos de irradiação solar.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, xerogel de carbono, óxido de zinco, sulfeto de cádmio, 4-clorofenol.

### Abstract

This work aimed to develop high-efficiency photocatalysts, capable of absorbing visible light, for pollutant degradation. Photocatalysts were synthesized by coupling ZnO, CdS and a low-cost carbon xerogel matrix. ZnO is one of the most widely used photocatalysts, but it has low visible light absorption, while CdS is a good photocatalyst for use with visible light, being used to sensitize ZnO. Carbon xerogel acts as a conductor and energy reserve in the system, increasing the degrading capacity of the photocatalyst. The photocatalytic efficiency of the materials was determined under visible and artificial solar irradiation through the degradation of 4-chlorophenol, whose concentration was measured by UV-Vis spectroscopy. The material with the best efficiency was XZC 0.5 10% 600, degrading 86% of the 4-chlorophenol present in solution after 300 minutes of solar irradiation.

**Keywords:** Photocatalysis, carbon xerogel, zinc oxide, cadmium sulfide, 4-chlorophenol.

## EFEITO DA SALINIDADE E DO pH NA FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE XEROGEL DE CARBONO E BISMUTO

G.V.J. Dantas<sup>1\*</sup>; G.P. Grando<sup>1</sup>, N. P. Moraes<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena-EEL/USP

\*gv.juca@usp.br

### Resumo

O objetivo deste trabalho é a análise da salinidade e pH na efetividade do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fotodegradação de poluentes emergentes. A análise de DRX confirmou a presença da fase cristalina hexagonal do óxido de zinco e a presença da estrutura cristalina tetragonal do óxido de bismuto. Na espectroscopia de infravermelho, pode-se observar também interação entre o óxido de bismuto e o xerogel de carbono. Analisando a relação entre a fotodegradação e o pH, observa-se que o pH ótimo para o processo está na faixa de 5. A salinidade não afetou significativamente a atividade fotocatalítica do material.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, xerogel de carbono, óxido de zinco, óxido de bismuto, ácido salicílico.

### Abstract

The goal of this work is analyzing how salinity and pH affect the capabilities of carbon xerogel/ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the photodegradation of emerging pollutants. XRD analysis confirmed the presence of the crystalline phases of both hexagonal zinc oxide and tetragonal bismuth oxide. Infrared spectroscopy allows the observation of an interaction between the bismuth oxide and the carbon xerogel. Observing the relationship between photodegradation and pH, it can be noted that the optimum pH for the process is in the range of 5. Salinity did not significantly affect the material's photocatalytic activity.

**Keywords:** Photocatalysis, carbon xerogel, zinc oxide, bismuth oxide, salicylic acid.

### 1. Introdução

Há interesse cada vez maior nos ditos poluentes emergentes, ou seja, poluentes que causam danos ao meio ambiente e/ou à saúde humana e são advindos do consumo humano (por exemplo, produtos farmacêuticos, cafeína, hormônios e metabólitos das substâncias citadas) [1]. Dentre os poluentes emergentes, o ácido salicílico merece destaque especial, uma vez que é um metabólito de um dos fármacos mais amplamente utilizados (AAS), sendo lançado ao meio ambiente em grandes proporções e sendo resistente ao processo de degradação natural [2, 3].

A fotocatalise heterogênea tem se mostrado um processo eficiente para a descontaminação dos efluentes orgânicos com baixa biodegradabilidade e alta toxicidade. Essa técnica consiste no uso de semicondutores ativados por energia solar para converter moléculas tóxicas e difícil degradação em moléculas não-tóxicas, idealmente até o ponto de mineralização [4, 5].

O óxido de bismuto está envolvido em materiais avançados e em sistemas de catálise oxidativa sendo considerado um bom fotossensibilizador que, quando partícipe de materiais híbridos, é facilmente ativado pela irradiação de luz. Assim, pode gerar sistemas que elevam a eficiência do material em relação à radiação absorvida e à capacidade adsortiva de poluentes, apresentando grande eficiência quântica [6, 7]. A presença do xerogel de carbono eleva a atividade fotocatalítica do sistema ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de aumentar a capacidade adsortiva e a absorção de luz do sistema [5].

Por isso, o objetivo deste trabalho é avaliar o impacto da salinidade e do pH do meio reacional no uso do híbrido Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/xerogel de carbono como catalisador para as degradações de ácido salicílico utilizando a irradiação da luz solar em reator em batelada.

## 2. Materiais e métodos

Para a síntese dos fotocatalisadores, 1 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 63% m/m) foi adicionado em um béquer, junto a 0,592 g de nitrato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ). Após a dissolução do  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 20 g de nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) foram adicionados ao sistema, sob agitação. Após essa etapa, foi preparada uma solução de 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  contendo 8 g de hidróxido de potássio (KOH), 0,75 g de lignina Kraft e 0,25 de celulose, que foi mantida sob agitação por 30 min. Essa solução foi adicionada à mistura preparada anteriormente, mantida em agitação por mais 15 min. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH 7 e seco em estufa a 100 °C por 24 h. O material resultante foi adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio a 600 °C por 1 h, com rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### 2.1. Caracterização

A morfologia da superfície dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em um TESCAN MIRA 3, equipado com um canhão de emissão de campo, utilizando elétrons secundários.

A identificação de fases cristalinas foi obtida por difratometria de raios X, realizada em um difratômetro Empyrean Alpha-1 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na faixa de 10 a 80° com a dimensão de etapa de 0,013° e velocidade de varredura de 0,06s por etapa. O alargamento instrumental foi determinado e corrigido utilizando um padrão  $\text{LaB}_6$ .

As amostras foram submetidas a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, com cristal de diamante, torque de 100 N, operando na região de 4.000  $\text{cm}^{-1}$  a 450  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2. Avaliação da atividade fotocatalítica

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados a 25°C em reator encamisado. Massas conhecidas de fotocatalisador (0,05 g) foram adicionadas em 500 mL de solução de ácido salicílico com concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$ , a mistura foi mantida no escuro até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Ao final de cada período as amostras foram filtradas e a concentração de ácido salicílico no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, em comprimento de onda de 297 nm.

Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, a eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada sob radiação de uma lâmpada fluorescente com emissão na região do solar (Ultravitalux Osram 300 W). A reação fotocatalítica foi monitorada durante 300 minutos, sendo a concentração do poluente orgânico na solução determinada espectrofotometricamente em intervalos determinados conforme descrito anteriormente.

Para os testes do efeito da salinidade, a salinidade da solução dos poluentes foi ajustada pela adição de NaCl. Para os testes de pH, este parâmetro foi ajustado pelo uso de soluções de 0,1 M de NaOH e de HCl.

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1. Espectroscopia no infravermelho

Na espectroscopia de infravermelho, apresentada na Figura 1a, nota-se que as faixas de 904 e 722  $\text{cm}^{-1}$  são referentes as vibrações das ligações de Zn-O-Zn [3, 5].

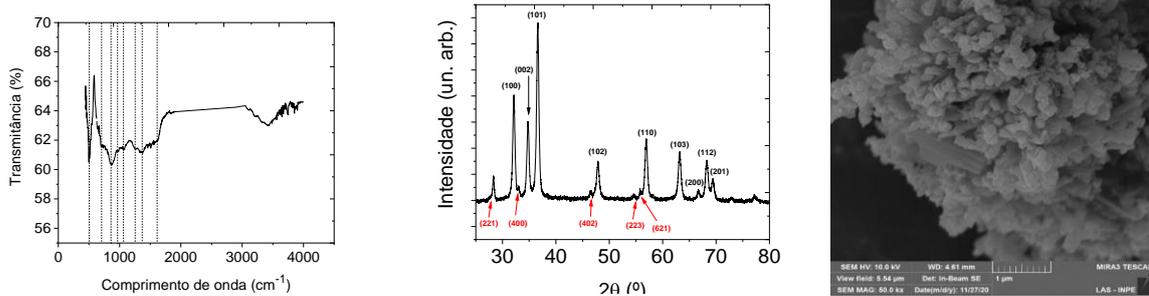


Fig. 1.a) Espectroscopia no infravermelho; b) Difratoograma de raios X; c) Microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 50.000x).

O comprimento de onda de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (C-O) é relativo à presença de um substituto de anel de benzeno. A faixa próxima de  $1200\text{ cm}^{-1}$  mostra a existência de pontes metil-éter (C-O-C), formadas durante a policondensação do xerogel de carbono. As faixas de  $1440\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  são relativas à ligação C-H de grupos -CH<sub>2</sub> e absorvido pela água, respectivamente [3, 5].

As faixas obtidas entre  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  são conectadas a presença de carboxila e grupos fenóis, e tais como absorvidos pela água [5].

As faixas perto de  $840\text{ cm}^{-1}$ , tem características notórias de ligações de Bi-O-C, indicando uma interação química entre o óxido de bismuto e o xerogel de carbono presente no composto. Também pode ser reportado o alongamento da vibração de Bi-O em  $515\text{ cm}^{-1}$  [5].

### 3.2. Difratometria de Raios X (DRX)

Analisando o difratograma de raio X, apresentado na Figura 1b, observa-se que 2 fases cristalinas estão presentes na estrutura do material: o óxido de zinco hexagonal (cujos picos estão indexados em preto) e o óxido de bismuto tetragonal ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , cujos picos estão indexados em vermelho) [5].

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 1c mostra a micrografia do material preparado. Observa-se que o material é composto por partículas tipo placas junto a partículas nodulares esféricas [5].

### 3.4. Estudo do pH e salinidade

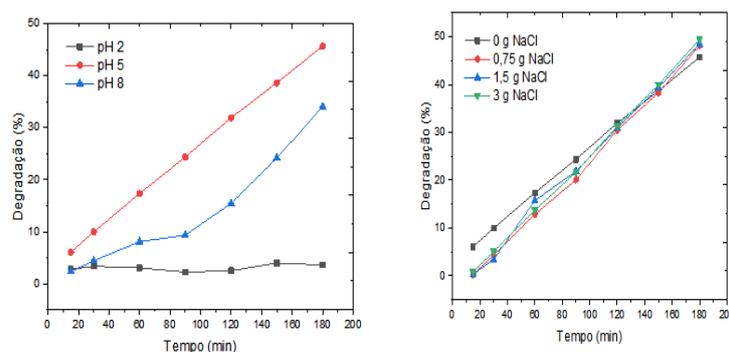


Fig. 2.a) Efeito do pH na degradação; b) Efeito da salinidade na degradação.

Na Figura 2a pode ser observado que a maior atividade foi atingida em pH 5 e a pior em pH 2. A queda da atividade se deve à possibilidade de o óxido de zinco sofrer corrosão química em pH mais baixo e fotocorrosão em pH mais elevado.

Em relação a salinidade, nota-se, na Figura 2b, que este parâmetro não afeta significativamente a atividade fotocatalítica do material.

#### 4. Conclusões

De acordo com a espectroscopia de infravermelho e a difratometria de raio X, observa-se a presença da estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco, sendo possível visualizar interação entre óxido de bismuto e xerogel de carbono, pela espectroscopia de infravermelho. Na difratometria de raio X, percebe-se também a estrutura cristalina tetragonal do óxido de bismuto. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), verifica-se partículas tipo placas junto às partículas nodulares esféricas.

Em relação a fotodegradação do ácido salicílico, não houve resultados significativos com relação ao impacto da variação de salinidade na atividade fotocatalítica, mas a atividade é mais elevada em um pH na faixa de 5.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (processo 2018/16360-0) e a CAPES (processo 88887.497735/2020.0) pela assistência financeira fornecida

#### Referências

- [1] P. Chen, W. Lv, Z. Chen, J. Ma, R. Li, K. Yao, G. Liu, F. Li, Phototransformation of mefenamic acid induced by nitrite ions in water: mechanism, toxicity, and degradation pathways, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 12585–12596. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4537-0>.
- [2] R.G. Ciocarlan, H. Wang, B. Cuypers, M. Mertens, Y. Wu, S. Van Doorslaer, E.M. Seftel, P. Cool, ZnTi layered double hydroxides as photocatalysts for salicylic acid degradation under visible light irradiation, *Appl. Clay Sci.* 197 (2020) 105757. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105757>.
- [3] N.P. de Moraes, R.B. Valim, R. da Silva Rocha, M.L.C.P. da Silva, T.M.B. Campos, G.P. Thim, L.A. Rodrigues, Effect of synthesis medium on structural and photocatalytic properties of ZnO/carbon xerogel composites for solar and visible light degradation of 4-chlorophenol and bisphenol A, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 584 (2020) 124034. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124034>.
- [4] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [5] N. Perciani de Moraes, R. da Silva Rocha, M.L. Caetano Pinto da Silva, T.M. Bastos Campos, G.P. Thim, R. Landers, L.A. Rodrigues, Facile preparation of Bi-doped ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Carbon xerogel composites towards visible-light photocatalytic applications: Effect of calcination temperature and bismuth content, *Ceram. Int.* 46 (2020) 23895–23909. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.166>.
- [6] M.-C. Massiani, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, Molecular precursors of bismuth oxides;  $\beta$ -Diketonates and alkoxides. Molecular structure of [Bi<sub>2</sub>( $\mu$ -2, $\eta$ 1-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>4</sub>( $\eta$ 1-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>2</sub>] $\infty$  and of Bi(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, *Polyhedron.* 10 (1991) 437–445. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80209-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80209-0).
- [7] Z. Bian, J. Zhu, S. Wang, Y. Cao, X. Qian, H. Li, Self-Assembly of Active Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Visible Photocatalyst with Ordered Mesoporous Structure and Highly Crystallized Anatase, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6258–6262. <https://doi.org/10.1021/jp800324t>.

## ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THERMALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE BASED POLYMER COMPOSITE

E.F. Demarchi\*; M.F. Oliveira; L.P. Gabriel; A.L.C. Pereira

School of Applied Sciences, University of Campinas (UNICAMP), Limeira, 13484-350, Brazil

\*enrico.ferro.demarchi@gmail.com

### Abstract

Recently, there has been a great interest in conductive graphene-based polymer composites, due to its demonstrated potential for several applications, like for advanced sensors, photovoltaic cells, energy storage, scaffolds for tissue engineering, etc. In this work, graphene oxide (GO) was synthesized by modified Hummers' method, and then deposited by dip-coating over rotary jet spun polycaprolactone (PCL) fibers membranes. The thermal reduction of GO films and of the GO incorporated to the polymer membranes was obtained by annealing or in contact with a hot plate. Different time and temperature parameters for the GO reduction were compared and optimized. The effectiveness of the GO reduction was clearly verified by electrical conductivity measurements, using a four-point probe. The initially insulating produced PCL-GO membranes showed to become electrically conductive after the thermal treatment, with the resistance dropping up to 3 orders of magnitude.

**Keywords:** *Graphene Oxide, Rotary jet spinning, Polycaprolactone, Conductive polymer composite, Thermal reduction.*

### 1. Introduction

Graphene is a two-dimensional material, which has attracted enormous interest since its discovery in 2004 [1], due to its unique properties, including a large surface area and a great electronic mobility under ambient conditions [2].

New possible applications of graphene-based-materials in large scale have started through the chemical synthesis of graphene oxide (GO) and production of reduced graphene oxide (rGO) [3,4]. The graphene oxide is commonly produced via 'top-down' techniques, that uses graphite as the starting material, in which through an oxidation and ultrasonication processes, results in a dispersion of GO monolayers [3,5].

The GO is highly functionalized with oxygen-functional groups as hydroxyl, epoxy, carboxyl and carbonyl, and these groups provide ample stability to the GO sheets, allowing an efficient and uniform distribution within composites. However, the functional groups need to be removed to restore the electrical properties of graphene [6].

Polycaprolactone (PCL) and its composites with rGO have been studied, looking for optimized and scalable manufacturing routes, for many different applications, such as biosensors, supercapacitors, electronic inks for printing electronic flexible circuits and, biomedical engineering [7,8].

### 2. Materials and methods

#### 2.1 Samples Preparation

Graphene oxide solution preparation: The GO solution was prepared by the modified Hummers' method, a low cost chemical synthesis, which provides a high quality GO. In summary, the synthesis started with an oxidation reaction involving pyrolytic graphite, sulphuric acid, potassium permanganate and phosphoric acid. In sequence, hydrogen peroxide was added to the system to eliminate any remaining ions from the previous reaction. The resulting solid was then repeatedly washed and centrifuged to obtain a neutral pH (pH = 7) in the solution [3,9].

**PCL membranes and GO incorporation:** The PCL membranes were produced by rotary jet spinning technique, with a solution of PCL/Chloroform at a total concentration of 9% (wt/v), [10], and sequentially the GO was incorporated in the PCL membranes by dip-coating [4].

For the formation of thin films of GO, the GO solution was deposited onto a flexible and insulating substrate (transparency film sheet) by drop-casting [11].

## 2.2 Thermal reduction and electrical conductivity measurements

To restore the electrical conductivity of the GO, and obtain a conductive polymer composite, GO is thermally reduced, but under different techniques. The GO films were annealed using a vacuum oven, while the PCL-GO samples were reduced using a hot plate [3-6,11], in which the parameters used are shown in Table 1.

Table 1. Parameters used for the reduction of PCL-GO and GO samples

Samples	Temperature (°C)	Time	Reduction method
<b>PCL-rGO1</b>	225	5 min	Hot Plate
<b>PCL-rGO2</b>	225	45 min	Hot Plate
<b>rGO1</b>	180	96 h	Oven
<b>rGO2</b>	195	96 h	Oven

To evaluate the electrical conductivity of the reduced PCL-GO and GO samples, the four point probe method is used [5,11,12], to obtain the I-V and the resistance per time curves, in which a Keithley 6220 current source and a Keithley 2100 digital multimeter were used to gather the measured data.

## 3. Results and Discussion

The PCL-GO composites and the GO films were produced and its resistance have been measured, as shown in figure 1, in which it is seen that both materials have a poor electrical conductivity, behaving as insulators, presenting a very high resistance, of  $1.1 \pm 0.1 \text{ M}\Omega$  for the GO, and  $2.3 \pm 0.1 \text{ M}\Omega$  for the PCL-GO composite.

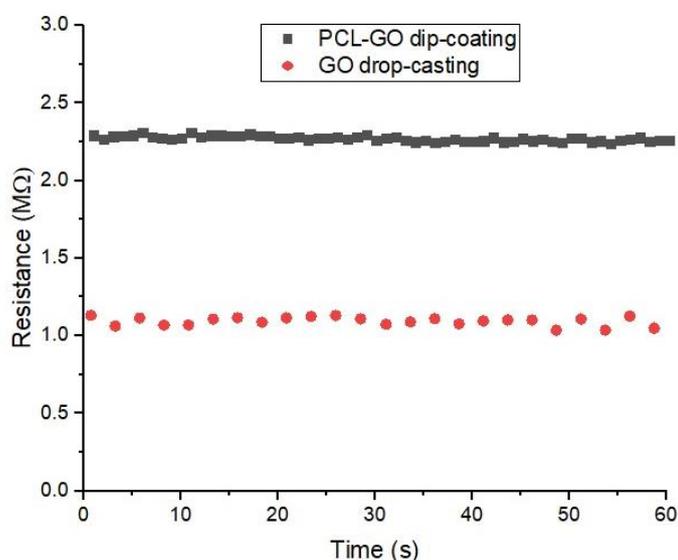


Figure 1: Resistance as a function of time measurements for PCL-GO and GO.

After thermally reducing the samples, the IV curves have been generated, as shown in figures 2 and 3, for PCL-GO and GO films, respectively.

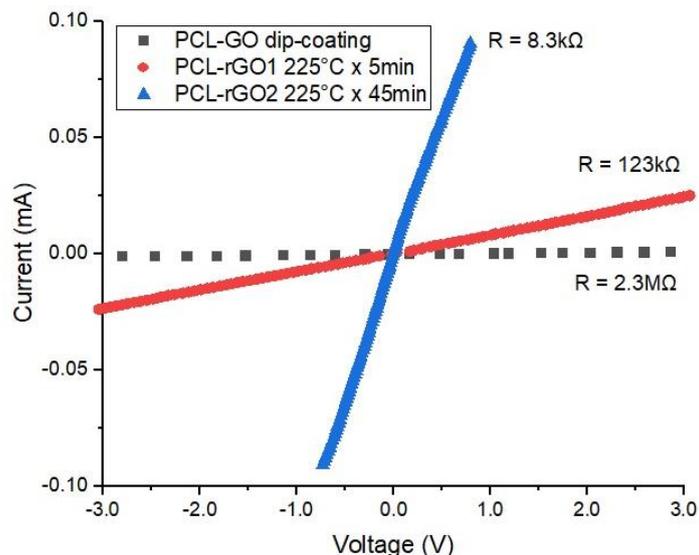


Figure 2: IV curves for PCL-GO, before and after the thermal reduction. Electrical resistance of the sample before reduction is 2.3 MΩ. After thermal treatment of the sample at 225°C in contact with a hot plate for 5 minutes and for 45 minutes, the resistance decreases to 123 kΩ and to 8.3 kΩ, respectively.

For the PCL-GO composite, it can be observed that even for the reduction time of 5 minutes, it is possible to start reducing the GO, as observed by the clear decrease in the resistance, from 2.3 MΩ before the thermal treatment to 123 kΩ. Moreover, it is also observed a more significant reduction when increasing the time to 45 minutes and keeping the same temperature, 225°C, dropping the resistance to 8.3 kΩ.

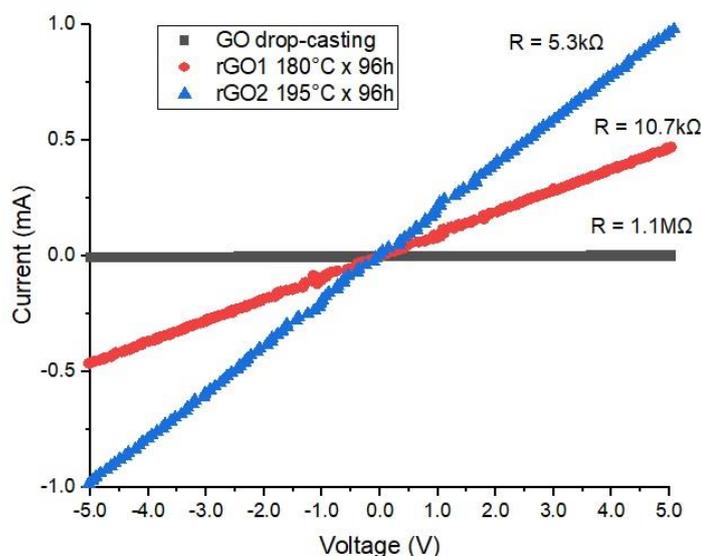


Figure 2: IV curves for GO films, before and after the annealing and GO reduction. Resistances obtained were 1.1 MΩ before reduction, 10.7 kΩ and 5.3 kΩ after reduction at 180°C and 195°C, respectively, both for annealing time of 96h at vacuum oven.

It is already possible to observe in figure 3 the effect of annealing on the electrical conductivity for the GO films, in which the resistance dropped from 1.1 M $\Omega$  to 10.7 k $\Omega$  after annealing for 96 hours at 180°C. And keeping the same reduction time, 96h, but slightly increasing the temperature only 15 degrees, the resistance dropped by a half, demonstrating how effective the thermal reduction works, even for low temperatures and its small variation.

#### 4. Conclusions

Graphene oxide was chemically synthesized by modified Hummers' method, and PCL-GO composite was obtained, incorporating the GO in the PCL membranes by dip-coating. In parallel, GO films were produced by drop-casting onto a transparency film. The samples of PCL-GO and GO films have been thermally reduced using a hot plate and annealed on a vacuum oven, respectively. It was possible to observe a significant reduction of the samples, restoring the electrical conductivity, as demonstrated by dropping the resistance up to 3 orders of magnitude, measured through the four-point probe method. Small changes in temperatures demonstrated affecting strongly the GO reduction, while changing the reduction time is shown to affect the PCL-GO electrical behaviour, besides being seen that the reduction effectiveness starts at small times, demonstrating a high potential for several applications.

#### Acknowledgments

This project is being carried out with the support of CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education); Grant number: 88887.513359/2020-00

#### References

- [1] K. S. Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" *Science* 306, 666, 2004.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6, 183, 2007.
- [3] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Li, L. Sun, "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites" *Nano Materials Science* 1, 31, 2019.
- [4] V. B. Mohan et al. "Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations" *Composites Part B* 142, 200, 2018.
- [5] Y. Wang, Y. Chen, S. D. Lacey, L. Xu, H. Xie, T. Li, V. A. Danner, L. Hu, "Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility" *Materials Today* 21, 186, 2018.
- [6] V. Agarwal, Per B. Zetterlund., *Strategies for Reduction of Graphene Oxide – A comprehensive review*, *Chemical Engineering Journal*, Volume 405, 2021.
- [7] S. Jalili-Firoozinezhad et al., Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications. *R S C Advances*. Volume 7, 63, 2017.
- [8] S. Evlashin et al., Flexible Polycaprolactone and Polycaprolactone/Graphene Scaffolds for Tissue Engineering. *Materials*, 12, 2991, 2019.
- [9] Adetayo, Adeniji and Damilola Runsewe. "Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review." *Open Journal of Composite Materials* 09: 207-229. 2019.
- [10] J. J. Rogalski et al., "Rotary jet Spinning review – a potential high yield future for polymer nanofibers", *Nanocomposites* 4, 97, 2017.
- [11] M. Li, C. Gao, H. Hu, Z. Zhao, Electrical conductivity of thermally reduced graphene oxide/polymer composites with a segregated structure, *Carbon*, Volume 65, 2013.
- [12] A. J. Marsden et al., "Electrical percolation in graphene-polymer composites", *2D Materials* 5, 032003, 2018.

## ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM MECÂNICA SOB MWCNTS

R. Vasconcelos<sup>1\*</sup>; I.A. de Souza.<sup>2</sup>, S.S. Camargo<sup>1,2</sup>, D.S. Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Universidade Federal do Rio de Janeiro – Programa de Engenharia da Nanotecnologia;* <sup>2</sup> *Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE*

\**vasconcelos@coppe.ufrj.br*

### **Resumo**

A moagem mecânica é uma técnica amplamente utilizada para a redução de materiais até a nanoescala, sintetizar materiais ou até mesmo formar novos compósitos. Nesse trabalho, foi realizado um estudo sistemático nas condições de moagem de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e os efeitos causados em sua estrutura após tempos de 20 min, 1h, 12h e 24h. Observou-se que longos tempos de moagem podem diminuir a área superficial induzindo a um processo de sinterização do material. A técnica Raman revelou o desaparecimento do pico da banda 2D sugerindo que após 12h ocorre a destruição da estrutura dos (MWCNTs) pela introdução de defeitos causados pela moagem. Esses resultados foram corroborados pelo DRX que revelaram que longos tempos de moagem tende a amorfizar o material. As micrografias obtidas por meio do MEV revelaram que a partir de 1h já é possível identificar defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono.

**Palavras-chave:** nanotubos de carbono, moagem mecânica, raman, nanomateriais.

## ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO CORONENO COM DEFEITO TOPOLÓGICO

\*V. A. F. Torres<sup>1</sup>, K. T. O. Silva<sup>1</sup>, M. F. Duarte<sup>1</sup>, I.S.C. Rodrigues<sup>1</sup>, A.C.M Souza<sup>1</sup> e A.C.M. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Modelagem Molecular (LMM), 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

Desde 2004, quando as folhas de grafeno foram experimentalmente isoladas e caracterizadas pela primeira vez, as pesquisas relacionadas às suas aplicações têm crescido devido às suas notáveis propriedades eletrônicas e estruturais. No entanto, durante alguns processos químicos usados para separar as folhas de grafeno, grupos funcionais podem ser encontrados na superfície, gerando o que é chamado de óxido de grafeno (OG). Neste trabalho teórico, foi considerado OG com defeito estrutural, esta estrutura foi simulada através da molécula de coroneno com um anel heptagonal em sua região central. Estamos interessados nas modificações das propriedades estruturais e eletrônicas do OG modificado dopado com N, B, P, Si e Ge. Com relação a energia total e estabilidade das moléculas, obtivemos que o boro é o elemento que mais estabiliza energeticamente as moléculas e o germânio o elemento que mais as desestabiliza, os demais substituintes estão numa faixa de valores intermediária a esses dois elementos. Para as propriedades eletrônicas, obtivemos que o nitrogênio, fósforo e o boro são excelentes escolhas para diminuir o gap eletrônico das moléculas, o mesmo não ocorre para o silício e o germânio, a diminuição do gap eletrônico provocado por esses dois elementos é bastante inferior em relação ao N, P e B.

**Palavras-chave:** nanoestruturas de óxido de grafeno, estrutura eletrônica, Hartree-Fock, PM6 e DFT.

### 1. Introdução

O grafite é uma forma alotrópica de carbono que consiste em várias camadas de grafeno onde os átomos de carbono são ordenados em uma estrutura cristalina, hexagonal, bidimensional e altamente estável. Por essas e outras características marcantes, como sua condutividade, muitos esforços têm sido feitos recentemente no desenvolvimento de dispositivos baseados neste material, como sensores biológicos e material fotocatalítico [1–3].

A esfoliação química do grafite tem sido usada como técnica para a obtenção de outra nanoestrutura igualmente interessante; o grafeno. Durante o processo de obtenção do grafeno, a partir da esfoliação do grafite, o grafeno resultante sofre oxidação e o que é obtido no final é óxido de grafeno (OG). Esse processo de esfoliação e a ação de agentes oxidantes pode resultar em defeitos na rede hexagonal do grafeno e na inclusão de diversos grupos funcionais. Esses grupos podem ser utilizados como facilitadores na interação do OG com outros materiais e modificando suas propriedades [4].

Propomos avaliar a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas do coroneno com defeito topológico (anel heptagonal no centro, o qual denominaremos OG\_hept) dopado com N, B, P, Si e Ge. Os principais pontos a serem exibidos no congresso são: (i) os elementos que mais estabilizam (ou desestabilizam) energeticamente as moléculas OG\_hept; (ii) quais elementos provocam as maiores modificações do valor do gap eletrônico em relação as moléculas originais (sem nenhum heteroátomo); (iii) quem provocam as maiores modificações tanto na estabilidade, quanto nas propriedades eletrônicas das moléculas, os elementos ou os sítios substitucionais.

### 2. Metodologia

Através de um estudo sistemático, foram introduzidos grupos funcionais oxigenados que foram definidos pelo modelo de Lerf-Klinowski, este é um modelo não estequiométrico, no qual a lâmina de OG possui os grupos funcionais epóxi, ácido carboxílico e hidroxila na

estrutura do coroneno modificado (com um anel heptagonal) [5]. A definição de um conjunto de moléculas modelo foi determinada após os cálculos de otimização de geometria, onde foram escolhidas as moléculas de menor energia total.

A partir dessas estruturas modificadas, realizou-se a substituição de um átomo de carbono por um átomo de nitrogênio, boro, fósforo, silício e germânio um por vez na molécula. Os sítios que estavam em contato com os grupos funcionais foram desconsiderados. Todas as otimizações de geometria das moléculas modelo foram realizadas através do método semi empírico *Parametric Method 6 (PM6)* [6].

Após a análise da estabilidade estrutural e energética, calcularam-se as propriedades eletrônicas e compararam-se esses resultados com os obtidos para os OG\_hept iniciais. Estes cálculos foram realizados utilizando-se técnicas baseadas na *Density Functional Theory (DFT)* [7].

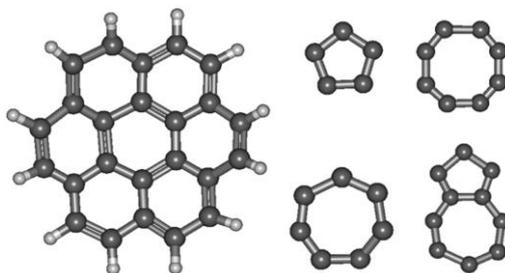


Fig. 1. As moléculas apresentadas podem ter anéis de diferentes tamanhos, substituindo o hexágono na região central do coroneno. Esses anéis são o que definimos como defeitos topológicos na estrutura do grafeno.

### 3. Resultados e Discussões

O gráfico a seguir exibe o comportamento da energia total para uma das moléculas analisadas. Os elementos boro (B), nitrogênio (N), fósforo (P), silício (Si) e germânio (Ge) substituíram o carbono nos 24 sítios possíveis (um por vez), os valores obtidos foram calculados pelo método B3LYP na base 6-31G. Nota-se que dependendo do elemento químico há uma alta estabilização da energia na molécula, independentemente do sítio substitucional.

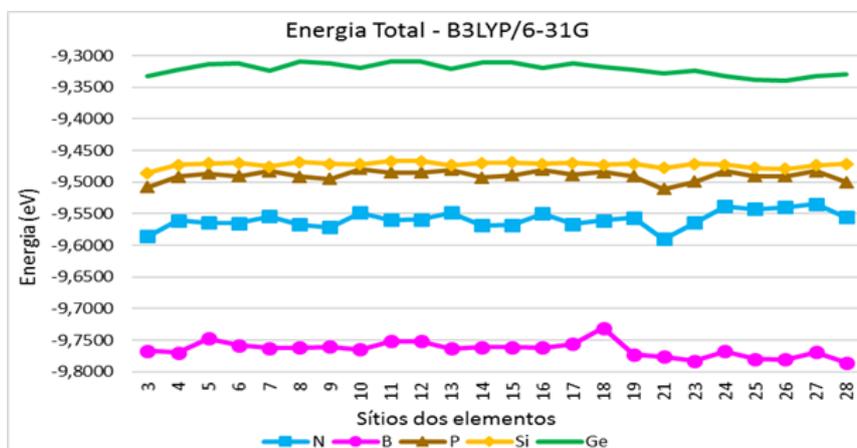


Fig. 2. Energia total calculada pelo método B3LYP/6-31G para os elementos B, N, P, Si e Ge.

Com relação ao Gap Eletrônico das moléculas, a Fig. 3 exemplifica o comportamento do gap eletrônico após a substituição dos átomos de carbono pelos elementos N, B, P, Si e Ge, em uma das moléculas analisadas. A partir dos dados obtidos pelo método B3LYP/6-31G, fica

evidente o comportamento parecido dos dados da energia de band gap da molécula quando a substituição é feita pelo silício ou germânio. Percebe-se também a diferença nos valores dos gaps das moléculas quando os elementos substituintes são o nitrogênio, o boro e o fósforo. Podemos concluir que as estruturas na presença de Ge e Si possuem características semicondutoras, enquanto as demais – dependendo do sítio substitucional – podem ser classificadas como semicondutores de gap estreito.

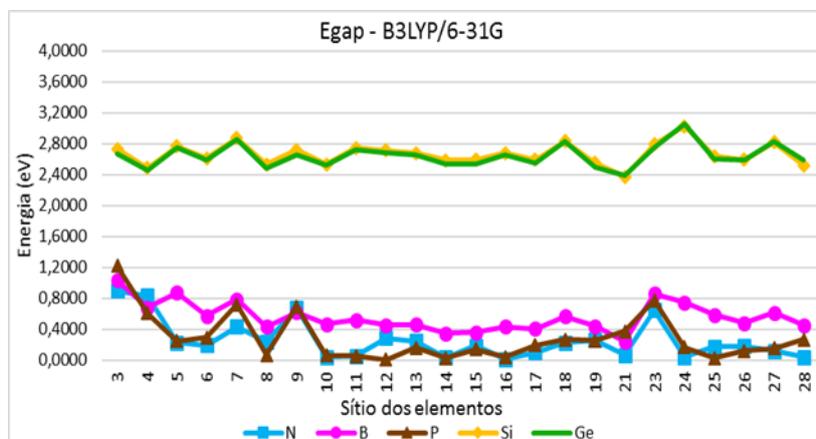


Fig. 3. Valores de energia do gap eletrônico para os elementos B, N, P, Si e Ge, calculado pelo funcional B3LY/6-31G.

No que diz respeito ao gap eletrônico, determinamos quais elementos foram mais eficazes em alterar o valor do mesmo das moléculas OG\_hept (veja Tabela 1).

Tab. 1: Diminuição do gap eletrônico para cada molécula em relação ao substituinte utilizado (N, P, B, Si e Ge), os valores de gap foram obtidos pelo funcional B3LYP na base 6-31G.

Método <i>Density Funcional Theory (DFT- B3LYP/6-31G)</i>						
Substituinte	Molécula	Diminuição do gap*	Molécula	Diminuição do gap*	Molécula	Diminuição do gap*
Nitrogênio	A	91%	B	94%	C	92%
Fósforo	A	90%	B	88%	C	82%
Boro	A	81%	B	76%	C	65%
Silício	A	8%	B	7%	C	9%
Germânio	A	8%	B	3%	C	12%

(\* Em comparação ao OG\_hept original, sem os heteroátomos)

Antes das substituições, as moléculas possuíam seus próprios valores de gap eletrônico obtidos pelo funcional B3LYP/6-31G para as moléculas A, B e C respectivamente. Os valores dos gaps para essas mesmas moléculas obtidos foram de 3,0eV, 3,0eV e 3,6eV. Cada elemento utilizado conseguiu diminuir o valor do gap em uma porcentagem, como está exibido nas Tab. 1. Note que o elemento que mais reduz essa energia, para todas as moléculas, é o nitrogênio e o que menos reduz é o germânio.

Utilizando o nitrogênio e o fósforo obtivemos as maiores diminuições nos valores do gap eletrônico. A substituição por boro também retorna valores bem satisfatórios e próximos aos elementos anteriores (N e P), promovendo uma melhora no aspecto da condutividade das moléculas OG\_hept.

Para os elementos Si e Ge, a diminuição do valor do gap é bastante inferior em comparação ao B, N e P. Esses valores apresentam-se próximos dos valores de energia de gap eletrônico das moléculas originais (sem os elementos químicos substituintes).

#### 4. Conclusões

Nesse trabalho foram estudadas três moléculas modelo para o OG\_hept com grupos funcionais (epóxi, ácido carboxílico e hidroxila) distribuídos em sítios distintos em cada molécula.

Analisando as energias totais em cada uma das moléculas e relacionando com os substituintes do carbono utilizados, pode-se afirmar que a substituição por boro nas moléculas as torna energeticamente mais estáveis. A substituição por nitrogênio fica em uma segunda posição no aspecto da estabilidade, seguido por fósforo e silício que retornam valores bem próximos. O germânio fica por último, tornando as moléculas menos estáveis energeticamente.

Mediante o exposto, realçamos que o sítio substitucional não influencia tanto no gap eletrônico quanto o elemento químico. A diferença nos valores médio de gap entre os elementos Si e N chegam a 3eV (conforme Fig. 3). Por outro lado, a maior diferença no valor do gap eletrônico provocado por sítios substitucionais diferentes em um mesmo elemento é de 1,2eV.

#### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro. Vitor Augusto Firmino Torres, Ketlyn Teixeira Oliveira Silva, Isabela Souza Carlos Rodrigues, Anna Caroline Marciel Souza e Mauro Fabris Duarte gostariam de agradecer à UFSJ pelo apoio institucional.

#### Referências

- [1] LIU, M.; ZHANG, M.; HAO, R.; DU, T.; LI, T.; LI, Y. Disinfection byproduct formation and toxicity of graphene oxide in water treatment system. **Chemosphere**, 68-75, 2019.
- [2] WANG, Y.; LI, Z.; WANG, J.; LI, J. AND LIN, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. **Cell Press**, 205-212, 2011.
- [3] JIANG, X.; NISAR, J.; PATHAK, B.; ZHAO, J.; AHUJA, R. Graphene oxide as a chemically tunable 2-D material for visible-light photocatalyst applications. **Jornal Of Catalysis**, 204-209, 2013.
- [4] WHITENER, JR K. E.; SHEEHAN, P.E. Graphene synthesis. **Diamond And Related Materials**, 25-34, 2014.
- [5] POPOVE, A. IVAN; BOLDYREV I. ALEXANDER. Chemical bonding in coronene, isocoronene and circumcoronene. **European Journal Of Organic Chemistry**. 7, 2012.
- [6] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal Of Molecular Modeling**, 12, 2007.
- [7] COHEN, A. J.; SÁNCHEZ, P. M.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. **American Chemical Society**, 289-320, 2011.

## ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS TOPOLÓGICOS NO ÓXIDO DE GRAFENO: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

\*A.C.M Souza<sup>1</sup>, I.S.C. Rodrigues<sup>1</sup>, M. F. Duarte<sup>1</sup>, V. A. F. Torres<sup>1</sup>, K. T. O. Silva<sup>1</sup> e A.C.M. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Modelagem Molecular (LMM), 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.

\*annacarolinemacielsouza@hotmail.com

### Resumo

Devido aos avanços recentes na nanociência e nanotecnologia, pesquisadores descobriram novas propriedades para alguns materiais que são diferentes daqueles bem conhecidos em escala macroscópica. Como exemplo podemos citar as diferentes propriedades entre o silício e os nanofios de silício, que surgem devido às dimensões reduzidas do fio. Outro tipo de material que vem apresentando propriedades notáveis na escala nanoscópica é o grafeno. Muitos processos podem ser utilizados para sintetizar este nanomaterial, dentre eles o mais utilizado é a esfoliação química de grafite. Porém, durante esse processo, o material resultante obtido é o óxido de grafeno (OG). Considerando que após os processos de oxidação também podemos encontrar vacâncias e defeitos topológicos (anéis pentagonais, heptagonais e octogonais) na rede hexagonal do grafeno, a molécula tetrametano [8] circuleno modificado - onde os grupos oxigênio epóxido, hidroxila e carbonila são adicionados - é uma boa opção para simular defeitos estruturais em moléculas OG. Neste trabalho, estudamos como a substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio (N), boro (B), Fósforo (P) e silício (Si) podem gerar mudanças em suas características eletrônicas e estruturais na molécula modelo. A geometria dessas moléculas na presença, ou não, de B, N, P e Si foi obtida pelo método semi-empírico PM6. As propriedades eletrônicas foram obtidas através do funcional B3LYP na base 6-31G. A estabilização estrutural e energética foi analisada pelos cálculos de Calor de formação e Energia Total, e para avaliar a modificação nas propriedades eletrônicas foram calculados os valores de energia do band gap eletrônico.

**Palavras-chave:** nanoestruturas de óxido de grafeno, estrutura eletrônica, Hartree-Fock, PM6 e DFT.

### 1. Introdução

Muito tem se falado sobre o grafite e dos materiais provenientes do grafite, como o grafeno. A estrutura ideal do grafite consiste de átomos de carbono ligados, formando uma rede hexagonal planar, cada uma dessas empilhada sobre as outras formando assim uma estrutura tridimensional. Assim, denomina-se grafeno a estrutura bidimensional do grafite.

Dependendo do processo de síntese de nanoestruturas, podemos introduzir modificações na rede hexagonal de carbonos, que possibilitam o surgimento de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas diferentes das do material original.

Recentemente, F. Sato e colaboradores estudaram as modificações nas propriedades eletrônicas do óxido de grafeno mediante a dopagem substitucional dos átomos da rede hexagonal de carbonos por átomos de Nitrogênio (N), Boro (B), Fósforo (P), Silício (S), Alumínio (Al), Arsênio (As) e Germânio (Ge). Verificou-se que dependendo do agente dopante, a energia de band gap eletrônico pode ser aumentada ou diminuída [1,2]. Em 2020, o grupo liderado pela professora A.C.M. Carvalho realizou estudos relacionados às estruturas de dois circulenos (coranuleno e [7]coroneno) na presença de grupos epóxi, hidroxil e carboxil. Além de determinar as propriedades estruturais e eletrônicas dessas estruturas – seguindo o trabalho de F. Sato e colaboradores – as moléculas modelo foram dopadas com quatro elementos químicos: Nitrogênio (N), Boro (B), Fósforo (P) e Silício (S).

Os resultados dos cálculos de otimização de geometria e propriedades eletrônicas mostraram que coranuleno e [7]coroneno oxidados apresentam comportamentos diferentes na presença dos heteroátomos (B,N,P e Si). Estudaremos teoricamente as modificações nas propriedades eletrônicas de nanoestruturas de óxido de grafeno na presença de defeitos topológicos. Utilizaremos como molécula modelo da região de defeito o tetrametano [8] circuleno [3]. Os principais pontos a serem estudados neste trabalho: (i) o cálculo das geometrias do

tetrametano[8]circuleno e do tetrametano[8]circuleno modificado com grupos funcionais; (ii) cálculo da geometria das nanoestruturas do tetrametano[8]circuleno modificado mediante a dopagem substitucional com átomos de Nitrogênio (N), Boro (B), Fósforo (P) e Silício (S). (ii) análise das propriedades eletrônicas das nanoestruturas do tetrametano[8]circuleno modificado após a dopagem.

## 2. Metodologia

Foram realizadas otimizações de geometria para o tetrametano[8]circuleno modificado. A análise foi feita pelo método semi-empírico PM6 com o programa MOPAC. As modificações das nanoestruturas formadas ocorreu a partir do estudo da substituição de átomos de carbono por átomos de N, B, P e Si, para a molécula modelo em questão. Os sítios substitucionais em contato com os grupos funcionais foram desconsiderados no processo de dopagem. A análise da estabilidade energética e estrutural das moléculas modelo foi feita a partir dos resultados de calor de formação após a substituição de átomos de carbono pelos heteroátomos. Após a análise estrutural, calculamos as propriedades eletrônicas do tetrametano[8]circuleno modificado e analisamos as modificações nas mesmas – comparando com as moléculas modelo não dopadas – após a substituição dos átomos de carbono pelos átomos N, B, P e Si. Estes cálculos foram realizados utilizando-se técnicas baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), funcional B3LYP na base 6-31G [4].

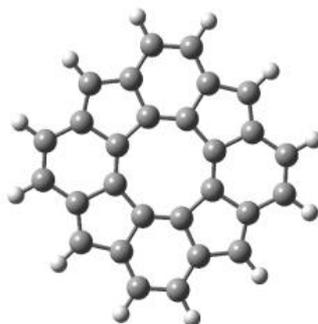
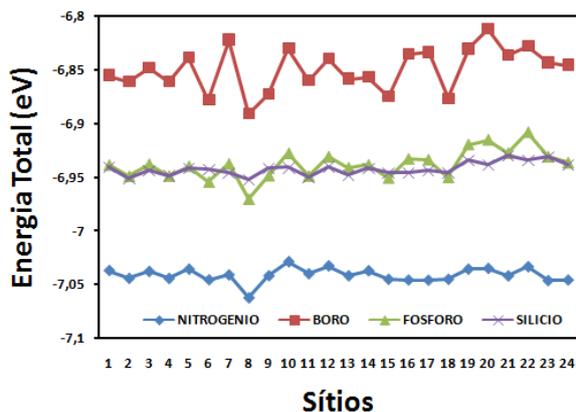


Fig. 1. Geometria da molécula do modelo tetrametano [8] circuleno analisada neste estudo.

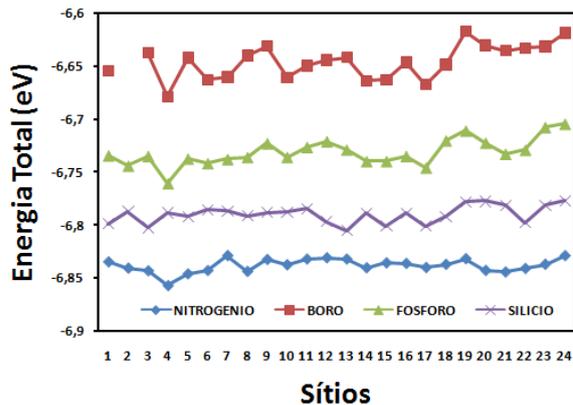
## 3. Resultados e Discussões

Nesta seção, iremos apresentar os resultados obtidos sobre a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas do tetrametano [8] circuleno modificado dopado com N, B, P e Si. Esta avaliação será por meio da análise dos dados teóricos do calor de formação, da energia total e da energia de band gap das moléculas modelo. Discutiremos os valores obtidos a fim de compreender como os átomos N, B, P e Si modificaram as propriedades eletrônicas do tetrametano [8] circuleno.

Os resultados teóricos mostram que a substituição do elemento carbono pelos quatro elementos N, B, P e Si apresentaram valores próximos de calor de formação na faixa entre 3,0 a 9,0  $\text{KJmol}^{-1}$  dividido pelo número total de átomos para a Molécula 7. Já para a Molécula 5, N, B e P apresentaram valores próximos de calor de formação na faixa entre 2,0 a 5,0  $\text{KJmol}^{-1}$  dividido pelo número total de átomos. A diferença nos valores de calor de formação entre as duas moléculas acontece devido à posição dos grupos oxidados e o número total de átomos.



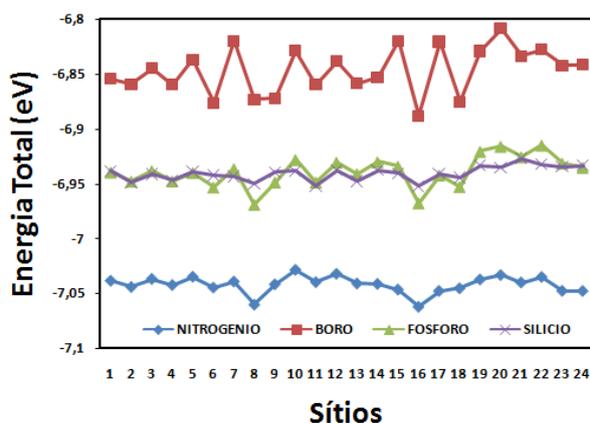
(a)



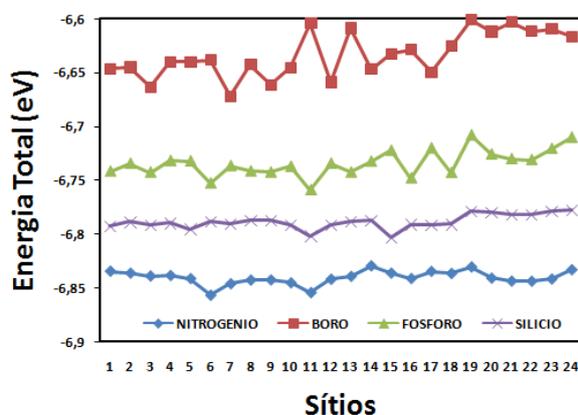
(b)

Fig. 2. Resultados teóricos para a energia total calculada pelo método semi-empírico PM3 das moléculas modelo (a) Molécula 9 e (b) Molécula 8 dopadas com N, B, P e Si.

Para a energia total das moléculas modelo, dopadas com N, B, P e Si, comparamos os resultados obtidos pelo o método semi-empírico PM3 calculados via programa ORCA. A figura 3 apresenta os resultados teóricos para as substituições dos elementos N, B, P e Si para as moléculas 9 e 8.



(a)



(b)

Fig. 3. Resultados teóricos para a energia total calculada pelo método semi-empírico PM3 das moléculas modelo (a) Molécula 7 e (b) Molécula 5 dopadas com N, B, P e Si.

O gap de energia, ou band gap, das moléculas modelo dopadas com N, B, P e Si foi obtido através do funcional B3LYP na base 6-31G pelo programa ORCA. A figura 4 apresenta os resultados para as energias de band gap eletrônico após a substituição dos elementos N, B, P e Si para as moléculas 7 e 5.

É possível observar que para a primeira molécula, a substituição pelo elemento Si não apresentou alterações no valor do gap, que era de aproximadamente 1,07 eV, e as substituições dos outros elementos aumentaram o valor do gap, em relação ao gap eletrônico das moléculas modelo também calculado via funcional B3LYP na base 6-31G.

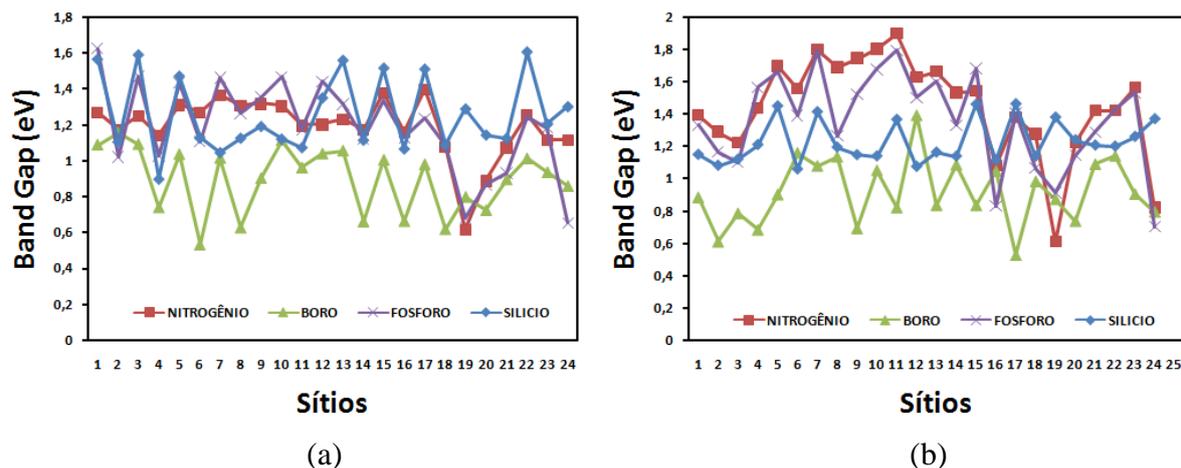


Fig. 4. Resultados teóricos para o band gap de energia calculado pelo funcional B3LYP na base 6-31G das moléculas modelo (a) Molécula 7 e (b) Molécula 5 dopadas com N, B, P e Si.

#### 4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos e apresentados neste trabalho, pode-se concluir preliminarmente que dentre as quatro moléculas estudadas neste trabalho, as moléculas 8 e 5 apresentaram melhores resultados para o calor de formação e energia de band gap em comparação com as moléculas 9 e 7. Este conjunto de moléculas apresenta uma disposição dos grupos oxidados que as favorecem quanto às análises das propriedades eletrônicas e estruturais realizadas neste trabalho, como por exemplo, o band gap de energia. Quanto à análise dos resultados teóricos do calor de formação e da energia total, os resultados dependem do elemento utilizado na substituição. A substituição pelo elemento B nas moléculas em questão, Molécula 8 e Molécula 5, apresentou diferenças significativas, modificando assim as propriedades eletrônicas das moléculas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro. Anna Caroline Maciel Souza, Isabella Souza Carlos Rodrigues, Mauro Fabris Duarte, Vitor Augusto Firmino Torres, Ketlyn Teixeira de Oliveira Silva agradecem à UFSJ pelo apoio institucional.

#### Referências

- [1] E.B Vaz Freire. Estudo Estrutural e Eletrônico da influencia de dopantes em coronenos funcionalizados. Dissertação de Mestrado, UFSJ, 2017.
- [2] E.B. VAZ FREIRE, J.P.A. DE MENDONÇA, S. ULLAH, G.M.A JUNQUEIRA, F. SATO. Exploring the effect of substitutional doping on the electronic properties of graphene oxide. *J. Mat. Sci.* **53** (2018) 7516.
- [3] T. HENSEL, N.N. ANDERSEN, M. PLESNER, M. PITTELKOW. Synthesis of heterocyclic [8]Circulenes and related structures. *Synlett.* **26** (2015) A–AB (28 pages).
- [4] I.N. LEVINE. *Quantum Chemistry*, New Jersey: Prentice Hall (1991).
- [5] A.C.M. Carvalho. Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono. Tese de Doutorado. IFGW/UNICAMP (2004).
- [6] WANG, Y.; LI, Z.; WANG, J.; LI, J. AND LIN, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Cell Press*, 205-212, 2011.
- [7] JIANG, X.; NISAR, J.; PATHAK, B.; ZHAO, J.; AHUJA, R. Graphene oxide as a chemically tunable 2-D material for visible-light photocatalyst applications. *Jornal Of Catalysis*, 204-209, 2013.

## FACILE, ACID-FREE AND LOW-COST HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF GRAPHENE QUANTUM DOTS

L. M. Darabian<sup>1\*</sup>; T. L. G. Costa<sup>1</sup>, D. F. Cipriano<sup>1</sup>, C. W. Cremasco<sup>1</sup>, M. A. Schettino Jr<sup>1</sup>, J. C. C. Freitas<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> *Laboratory of Carbon and Ceramic Materials, Department of Physics, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil*

### Abstract

Graphene quantum dots (GQDs) are nanosized systems that combine beneficial properties typical of graphenic materials (such as chemical stability, biocompatibility and ease of preparation from low-cost precursors) with remarkable photoluminescent features. GQDs are well-known for their low cytotoxicity and for being promising candidates as fluorescent probes for bioimaging. In this work, we present a simple, low-cost and acid-free synthesis of GQDs, starting from an alcoholic aqueous suspension of graphene oxide (GO) and using a hydrothermal route. The hydrothermal treatments were conducted using a homemade hydrothermal reactor that allows the control of the heating program and the assessment of the internal pressure generated in the reaction. The synthesized GQDs exhibited bright blue/green luminescence under UV light, showing the success of the chosen route and opening the way for future applications of these materials in the field of optoelectronic devices.

**Keywords:** Graphene Quantum Dots, Hydrothermal Synthesis,

### 1. Introduction

Graphene quantum dots (GQDs) are nanosized systems that combine beneficial properties typical of graphenic materials with remarkable photoluminescent features [1,2]. Due to the large amount of their possible applications, GQDs have been widely studied and several methods for their synthesis have been developed [1,3]. These methods can be divided into two main approaches: bottom-up and top-down [2,3]. In the bottom-up strategy, solution-based chemical routes allow the synthesis of GQDs starting from several types of organic precursors [3]. The purification of the produced GQDs is complicated and the purified GQDs cannot be dispersed in water easily, which limit their field of application. Comparing to bottom-up strategies, the top-down approach is a fairly simple process. The critical aspect of the top-down methods is how to cut large graphene-based nanosheets into small aggregates (nanodots) [1-3].

In this work, we propose a simple, low-cost and acid-free synthesis of GQDs, starting from an alcoholic aqueous suspension of GO and using a hydrothermal route. The hydrothermal treatments were conducted using a home designed hydrothermal system that allows the control of the heating program while assessing the internal pressure generated in the reaction. The synthesized GQDs exhibited bright blue/green luminescence under UV light, showing the success of the chosen route and opening the way for future applications of these materials in the field of optoelectronic devices [1-3].

### 2. Materials and methods

#### 2.1. Sample Preparation

The GO sample was prepared by a modified Hummers method [4]. After drying, the GO thick film was manually cut into small flakes and then a suspension was prepared using 100 mg of GO added to 50 mL of 99.8% ethanol and 50 mL of distilled water. Afterwards, this suspension was sonicated during 40 min to obtain a homogeneous dispersion.

The GQDs production followed a hydrothermal route similar to that described at Tian et al. and Xie et al. works [5,6]. The dispersion was transferred to a teflon-coated stainless steel homemade hydrothermal reactor and thermally treated at programmed temperatures of 125 and 175 °C during 2 h. The work of this device is controlled by a homemade program written using

the Labview platform; with this program, it is possible not only to set the operational temperature and the residence time, but also to record in real time the pressure and the temperature of the reactional environment inside the reactor.

After the conclusion of the reaction, the samples were left to cool down to room temperature naturally for 12 h. Afterwards, the obtained suspensions were centrifuged at 4000 rpm during 3 h and then the supernatant was carefully collected and left to dry and at a stove at 50 °C during 24 h. The dry material was then redispersed in 50 mL of distilled water using an ultrasonic bath for 20 min. The dispersion was double filtered to remove bigger particles and contamination and finally the filtered dispersion was characterized by the methods below. These samples are labeled by their temperature of synthesis, GQD\_125 and GQD\_175. For comparison, a reference sample was also prepared adding 2 mg of GO to 100 mL of distilled water; this suspension was sonicated for 40 min and filtered afterwards to remove the undispersed material. It is labelled as GO\_Ref. The idea is to compare the synthesized dispersions to a diluted dispersion of the precursor (GO) in distilled water

## 2.2. Characterization

The produced samples were first analyzed by recording a picture of the aqueous suspensions in the dark under a 5mW ultraviolet (UV) light with a wavelength of 365 nm produced by a commercial UV LED flashlight (Nitecore, model GEM 10 UV). When GQDs suspensions are tested with UV light they usually produce a visible glow, usually green or blue [2,5,6]. There are also cases where other visible colors are observed, depending on the GQDs composition [1,2].

The UV-visible optical absorption of the samples was analyzed using a Global Analyzer GTA-97 spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded in a Perkin Elmer LS 55 Fluorescence Spectrometer. Finally, transmission electron microscopy (TEM) images were recorded using a JEOL microscope, model JEM1400.

## 3. Results and Discussion

The hydrothermal reactor used in this work revealed interesting findings on how the temperature and pressure of the reactional environment evolves over time, as illustrated in Figure 1. Regarding the temperature profile, it is possible to observe an overshoot of ~15-20 °C in the beginning of the temperature plateau (Figs. 1a and 1c), even after careful adjustment of the temperature control parameters. A similar pattern was observed for the internal pressure (Figs. 1b and 1d), which showed a significant increase in the beginning of the temperature plateau, before reaching a nearly stable value. The maximum pressure reached values around 3 and 23 bar for the thermal treatments performed at 125 and 175 °C, respectively.

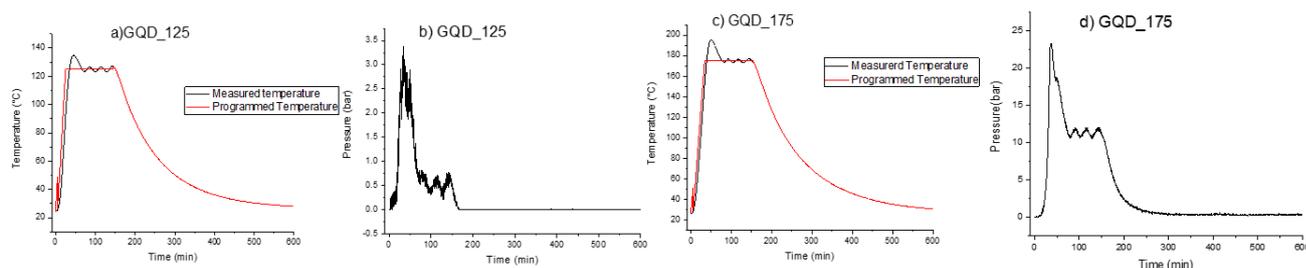


Fig.1. Evolution of temperature (a and c) and pressure (b and d) inside the hydrothermal reactor during the reaction process.

The pictures taken under 5mW, 365 nm UV light showed a bright bluish-green glow for both GQD samples (Figs. 2b and 2d). For comparison, Figure 2f also shows the corresponding picture obtained for the reference dispersion (GO\_Ref), where no glow is observed. On the other hand, all samples (GO\_Ref, GQD\_125 and GQD\_175) look perfectly transparent under white light (Fig. 2a, 2c, 2e). These results thus indicate that both produced samples exhibit photoluminescent behavior when irradiated under UV light, which is a typical feature of aqueous GQD suspensions [1,2].

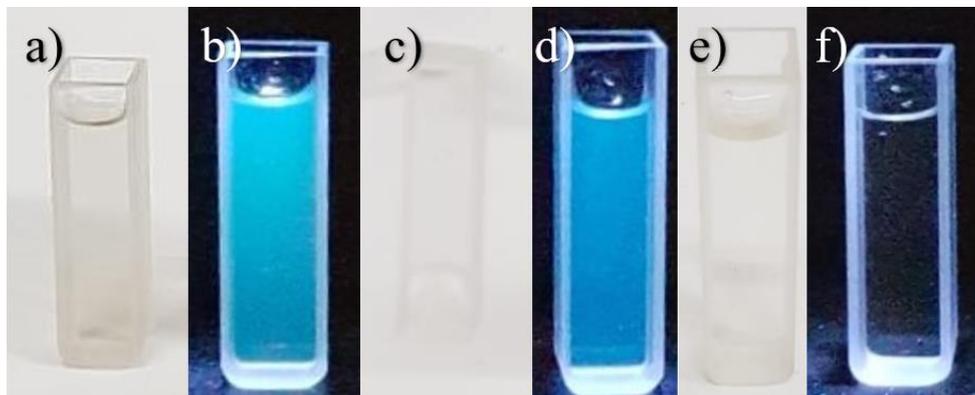


Fig. 2 – Samples under white light: a) GQD\_125, c) GQD\_175, e) GO\_Ref. Samples under 5mW power, 365nm wavelength light: b) GQD\_125, d) GQD\_175, f) GO\_Ref.

The UV-vis absorption spectra obtained for the produced samples are shown in Fig.4a; these spectra show a strong absorption band centered close to 225 nm, as usually observed in GO and undoped GQDs dispersions [3,5,6]. Even though the GO-water reference sample also exhibits an absorption band in this region, it is important to highlight that it is not as intense as for the GQDs dispersions. And fluorescence spectra recorded in the visible spectral region under 365 nm excitation for the produced samples are shown in Fig. 4b, confirming the photoluminescent behavior qualitatively observed in the images shown in Fig. 2. As expected, no fluorescence was detected for the GO\_Ref sample, while the fluorescence signal is clearly observed with maximum intensity around 450 nm for both GQDs dispersions [5,6].

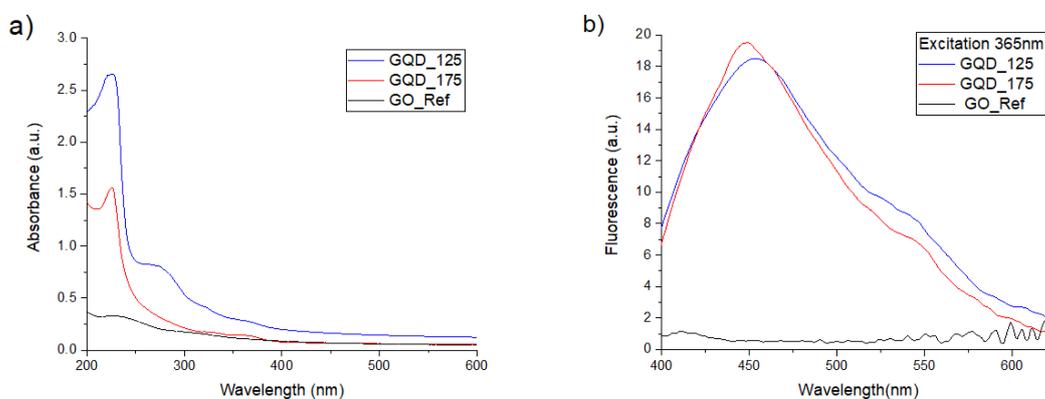


Fig. 4 – a) UV-Vis absorption spectra: blue) GQD\_125, red) GQD\_175, black) GO\_Ref. b) Fluorescence spectra under 365 nm excitation: blue) GQD\_125, red) GQD\_175, black) GO\_Ref.

Finally, the TEM images recorded for the produced samples (Fig. 7) reveal that the GQD\_125 and the GQD\_175 samples are composed of particles with average sizes around 60

and 30 nm, respectively. This result is the clearest evidence of the success of the acid-free hydrothermal synthesis with the homemade hydrothermal reactor used in this work.

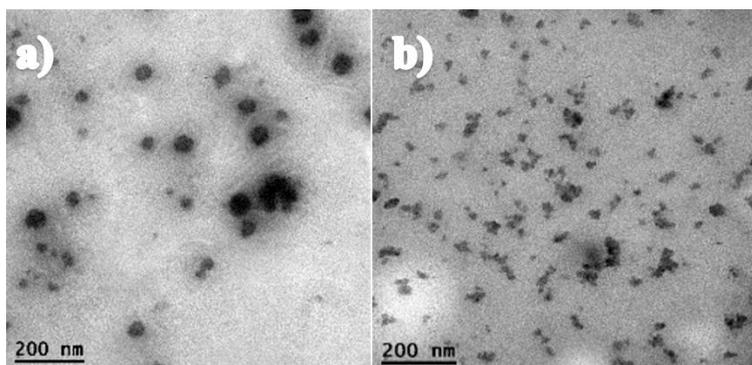


Fig. 7 – TEM images of the GQDs dispersions: a) GQD\_125 and b) GQD\_175.

#### 4. Conclusion

A simple, low-cost and acid-free route for the synthesis of GQDs, starting from an alcoholic aqueous suspension of graphene oxide and using a homemade hydrothermal reactor has been described in this work. The developed device allowed the control of the heating program and the assessment of the internal pressure generated during the reaction at high temperatures. The synthesized GQDs were fully characterized, showing the success of the chosen route and opening the way for future applications of these materials in the field of optoelectronic devices.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank Laboratory of Cellular Ultrastructure Carlos Alberto Redins (LUCCAR – UFES), grant MCT/FINEP/CT- INFRA – PROINFRA 01/2006, for performing the TEM analyses and LabPetro (UFES, Brazil) for recording the FTIR and fluorescence spectra (Technical Cooperation Agreements n. 0050.0022844.06.4). The authors also thank FAPES (grant 345/2019), CAPES and CNPq for their financial support.

#### References

- [1] TAJIK, Somayeh et al. Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination. *RSC Advances*, v. 10, n. 26, p. 15406-15429, 2020.
- [2] WANG, Xiao et al. A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in chemistry*, v. 7, p. 671, 2019.
- [3] SHEN, Shuling et al. Graphene quantum dots with high yield and high quality synthesized from low cost precursor of aphanitic graphite. *Nanomaterials*, v. 10, n. 2, p. 375, 2020.
- [4] VIEIRA, Mariana A. et al. Estudo através de RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos. *Química Nova*, v. 40, p. 1164-1171, 2017.
- [5] TIAN, Renbing et al. Facile hydrothermal method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide with different photoluminescences. *RSC advances*, v. 6, n. 46, p. 40422-40426, 2016.
- [6] XIE, Jian-De; LAI, Gui-Wen; HUQ, Mohammad Mahmudul. Hydrothermal route to graphene quantum dots: Effects of precursor and temperature. *Diamond and Related Materials*, v. 79, p. 112-118, 2017.

## LABORATORY SIMULATION OF TALC AND GRAPHITE GEOLOGICAL HETEROSTRUCTURES BY END-LOADED PISTON-CYLINDER APPARATUS

A.G. Nobre<sup>1\*</sup>; A.F. Salazar-Naranjo<sup>1</sup>, F.R.D. Andrade<sup>1</sup>, S.R.F. Vlach<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *University of São Paulo – Institute of Geosciences*

\**augusto.goncalves@usp.br*

### **Abstract**

The end-loaded piston-cylinder apparatus is an instrumentation traditionally used in experimental petrology, as it allows the simulation of pressure and temperature found in the Earth's interior. Recent works has demonstrated the existence of graphene and graphite nanoplatelets stabilized in talc-bearing rocks formed in specific metamorphic environments. In this sense, this work aimed to laboratory simulation of graphite-talc diffusion conditions in which the rocks bearing nanoplatelets and graphene were found. 24h diffusion tests were carried out at 700 °C and 9 kbar, with assemblages composed of (i) graphite and talc in billets; (ii) graphite and talc in compacted powders; and (iii) homogeneous mixture of graphite and talc powders. The results showed that the powder samples formed nanometric heterostructures of graphite and talc, thus, it is possible to raise the possibility of prospecting the natural availability of these materials in other similar rocks.

**Keywords:** Nanomaterials obtaining, Mineral nanotechnology, Graphite, Talc, Piston-cylinder.

## MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON PLA GRAPHENE NANOPATELETS FOR 3D PRINTING APPLICATION

João Antonio Nery da Silva<sup>1\*</sup>; Jorge Tadao Matsushima<sup>1,3</sup>, Beatriz Carvalho da Silva Fonseca<sup>3</sup>, Maurício Ribeiro Baldan<sup>3</sup>, Rafael T.L. Ferreira<sup>2</sup>, Rita de Cássia Mendonça Sales Contini<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup> Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos Prof. Jessen Vidal; <sup>2</sup> Department of Aeronautics, Laboratory of New Concepts in Aeronautics, Aeronautics Institute of Technology

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE-SJC, Avenida dos Astronautas, 1758, São José dos Campos, São Paulo, Brasil

\*joaonerysilva@outlook.com

### Abstract

The main objective of this work is the nanocomposite manufacture from graphene nanoplatelets and PLA for application in additive manufacturing. To characterize this new material's mechanical and thermal properties, the DSC, DMA, and FEG-SEM techniques were used. The filaments were manufactured using a single screw extruder and different mixing methods, one using CHCl<sub>3</sub> as a solvent and the other a simple mechanical mixture. DMA analyses were carried out to understand the behavior of the nanofiller within the polymeric matrix. DSC was conducted to observe possible changes in crystallization degree, glass transition, and melting temperature, while FEG-SEM was carried out to analyze fillers' dispersion and interaction with the polymeric matrix. It was verified that the filler/matrix interaction of the mechanical mixture resulted in a good interface in comparison with the solvent mixture. However, a slight decrease in melting temperature was observed and an increase in both crystallinity degree and glass temperature.

**Keywords:** Additive manufacturing, filament, graphene nanoplatelets, nanocomposite, PLA nanocomposite.

### 1. Introduction

The so-called additive manufacturing (AM) can be classified as the process of joining materials to produce objects from computer data using a three-dimensional model [1]. AM methods have been developed to meet production demands of complex design of structures, which need to be produced in small batches and possibly with a high degree of customization. However, main challenges are reduction of local defects in some processes, as well as improvements in mechanical properties. One of the most used AM methods is the technique called fused filament fabrication (FFF) [2]. The FFF method consists of a process for obtaining thermoplastic parts in which the material, usually a polymeric filament, is heated and extruded to then be selectively deposited in layers to obtain the desired geometry [1]. One of the most used filaments in the FFF method is the polymer base PLA (Polylactic acid), due to its low cost, easy processing, and biodegradable polymer [3] because it is produced using a monomer from renewable sources such as sugar cane, potatoes, or corn [4]. Certain applications of this material become unfeasible due to its low mechanical strength. Thus, reinforcement materials are added to this polymer [5], including those derived from graphene, which has become a very studied material.

Graphene is a two-dimensional (2D) sheet composed of honeycomb-shaped carbon atoms and considered a building block for other carbon-based components. Materials derived from graphene are distinguished by the number of layers, such as graphene nanoplatelets (GNP) consisting of stacking 10 to 100 sheets of graphene [6, 7]. The main objective of this work is the manufacture and characterization of the physical-mechanical properties of filaments for 3D printers produced with the incorporation of 10% w/w of GNP in the PLA matrix. Analyses were carried out to understand the interaction of the nanofiller with the polymer matrix and to observe possible changes in its mechanical properties.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

GNP was supplied by Carbonium3, with an average platelet size of 10µm and layers number from 30 to 50 [8]. Pelletized PLA was used as the matrix component of the composite. Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) was supplied by SPLabor-Brazil. To produce polymeric filaments, a bench-top extruder Wee model from Filabot® with a single screw configuration and a single heating zone was used.

### 2.2. Method

The nanocomposite preparation was carried out using two different mixtures, the first using CHCl<sub>3</sub> as a solvent and the second as a mechanical mixture directly in the extruder. Before mixture, PLA was dissolved in CHCl<sub>3</sub> at a concentration of 140.85 g/L with continuous mixing for 45 min and then sonicated for 5 min and 10% w/w GNP was dispersed in CHCl<sub>3</sub> separately in a concentration of 50g/L and sonicated for 25 min. The dispersion containing GNP was transferred to the PLA-CHCl<sub>3</sub> mixture and sonicated for 25 min. Finally, the PLA-10GS, solvent mixture, was placed in Petri plates and placed in an oven for 15 min at 100°C. The obtained films were cut into smaller pieces to be used in the extruder. Extrusion temperatures of 174°C and 190°C were used to obtain the filament of the PLA-10GS and PLA-10GM, mechanical mixture, samples, respectively.

The thermal properties and crystallization behavior of PLA nanocomposites were studied using a DSC 404 C Pegasus from Netzsch-Gerätebau GmbH. The material was cooled to -30°C at a rate of 10°C/min in an N<sub>2</sub> gas atmosphere and heated up to 250°C at the same rate of 10°C/min. Samples weights were about 9.5 mg. Thermal analyses were carried out in an inert gas atmosphere (He) and the nanocomposite degree of crystallinity ( $\chi_c$ ) was calculated according to Eq. (1) [9], where  $\Delta H_m$  is the enthalpy in melting point in J/g, and  $\Delta H_m^0$  is the enthalpy in 100% crystalline PLA melting point (value of 93.0 J/g) [9].

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 * (1 - \frac{\%wtFiller}{100})} * 100 \quad (1)$$

Dynamic-Mechanical analyses (DMA) were performed in a DMA 242 C equipment from Netzsch-Gerätebau GmbH. Samples with dimensions of 50.0 mm x 10.0 mm x 3.0 mm were tested under the 3-point bending mode with a frequency of 1 Hz and an amplitude of 20 µm with a heating rate of 3°C/min ranging from room temperature to 150°C.

High-resolution scanning electron microscopy (FEG-SEM) was used to investigate the distribution of GNP in the PLA matrix. The equipment TESCAN model MIRA3N was used at an acceleration voltage of 5 kV, beam intensity (BI) of 10, and working distance (WD) of 11 and 20 mm, the samples were previously metalized.

## 3. Results and Discussions

As shown in Fig. 1, the DSC results demonstrate that the GNP addition caused a slight decrease in the melting temperature  $T_m$  concerning the pure material, but when analyzing the glass transition temperatures  $T_g$ , an increase was verified for both samples PLA-10GS and PLA-10GM, in addition to showing an increase in the degree of crystallinity. More data about temperature changes, melting enthalpy, and degree of crystallinity are presented in Tab. 1.

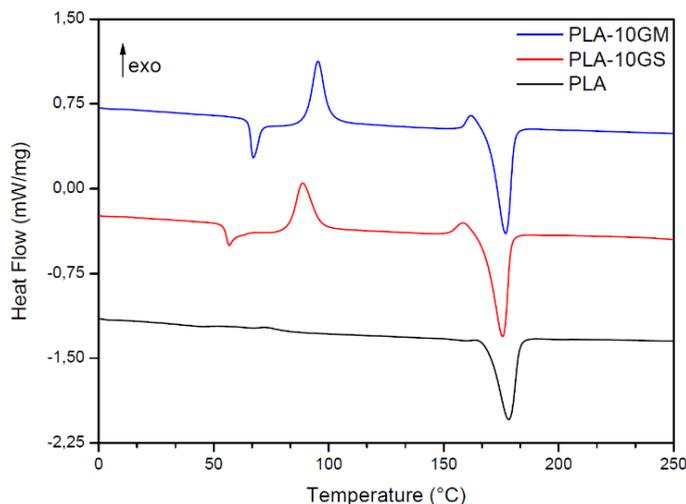


Fig.1. Thermogram for PLA, PLA-10GS and PLA-10GM

Tab. 1. DSC Results

Sample	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
PLA	50.3	-	178.3	36.44	39.18
PLA-10GS	55.6	88.7	175.7	48.29	57.69
PLA-10GM	66.2	95.5	176.9	47.95	57.29

As shown in Fig. 2, the DMA results show that the addition of nanofillers increased the samples stiffness. Specifically, the increase in the storage modulus ( $E'$ ) is related to changes made in the material's morphology [10], such as the increase in crystallinity already evidenced by the DSC analysis.

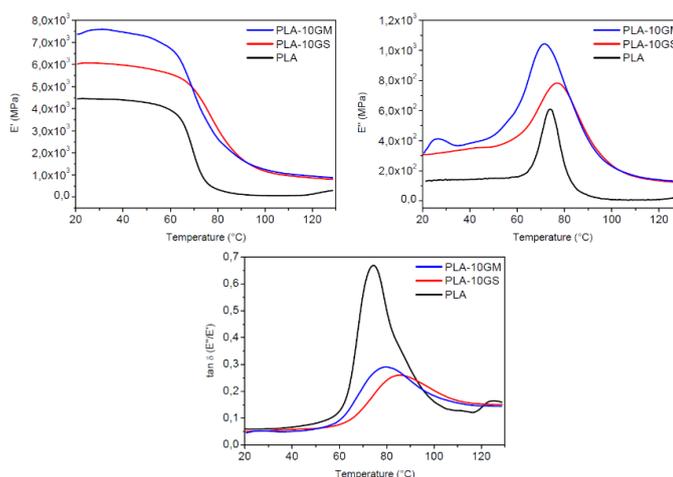


Fig. 2. Dynamic-Mechanical Properties: a)  $E'$ , b)  $E''$  and c)  $\tan \delta$ .

In addition, the increase of both samples' loss modulus ( $E''$ ), which represents the dissipation of energy in the material, indicates higher interaction between filler/matrix [11]. It is possible to verify that the filler addition in the PLA-10GM suggests better interfacial interaction compared to the PLA-10GS. A decrease in the  $\tan \delta$  (Loss Factor =  $E''/E'$ ), which is a mechanical damping ability of the material, is related to the increase in crystallinity. In this case, both PLA-10GS and PLA-10GM samples demonstrate this increase in relation to pure polymer. The data are shown in Tab. 2.

Tab. 2: Modulus, glass transition temperature obtained by DMA analysis.

Sample	E' <sub>20°C</sub> (GPa)	E' <sub>90°C</sub> (GPa)	T <sub>g</sub> (°C) tan δ
PLA	4.45	0.11	75.2
PLA-10GS	6.02	1.70	85.4
PLA-10GM	7.36	1.70	78.5

FEG-SEM images for GNP, pure PLA, PLA-10GM, and PLA-10GS are shown in Figs. 3a-d, respectively.

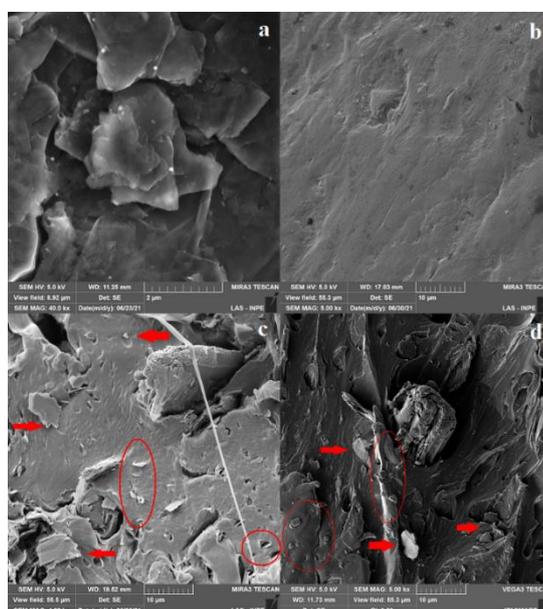


Fig. 3. FEG-SEM Images of PLA-GNP nanocomposites of a) Nanoplatelets, b) PLA, c) PLA-10GM and d) PLA-10GS

From the Fig. 3 is observed a better uniform distribution and adhesion of GNP in the PLA-10GM sample compared to the PLA-10GS sample. Both show large clusters resulting due to the packed GNP structures, and present smaller dissipated structures in platelet form, while the PLA-10GM sample presents a better distribution of these structures.

#### 4. Conclusions

The present work achieved its objective by studying the interference of the GNP fillers in the PLA matrix. The tests performed showed that the nanofiller contributed to the increase in the PLA polymer stiffness, in addition to an increase in glass transition temperatures and a drop in melting temperature, factors that contribute to the processing of these nanocomposites. It was also observed that the filler/matrix interface had a good interaction in the PLA-10GM sample. More studies are needed to obtain a better filler/matrix dispersion while maintaining good interaction, an essential factor when dealing with composite materials.

#### Acknowledgements

This project was partially supported by CNPq (PIBITI) process n°143534/2020-3. The authors also thank the FATEC (SJC) and CPS, LNCA at the Aeronautics Institute of Technology (ITA), COPDT, and CGIP at the National Institute for Space Research (INPE) for the infrastructure offered for the development of this project.

## References

- [1] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION; ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ISO/ASTM 52900:2015(E)**: Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. Geneva: ISO; West Conshohocken: ASTM International, 2016
- [2] NGO, T. D.; KASHANI, A.; IMBALZANO, G.; NGUYEN, K. T.; HUI, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications, and challenges. **Composites Part B: Engineering**, Vol. 143, p. 172-196, 2018
- [3] SPINELLI, G.; KOTSILKOVA, R.; IVANOV, E.; PETROVA-DOYCHEVA, I.; MENSEIDOV, D.; GEORGIEV, V.; MAIO, R. D.; SILVESTRE, C. Effects of Filament Extrusion, 3D Printing and Hot-Pressing on Electrical and Tensile Properties of Poly (Lactic) Acid Composites Filled with Carbon Nanotubes and Graphene. **Nanomaterials**, Vol. 10, p. 35, 2019
- [4] HAMAD, K.; KASEEM, M.; YANG, H.W.; DERI, F.; KO, Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **Express Polymer Letters**, Vol. 9, n. 5, p. 435–455, 2015.
- [5] FERREIRA, R. T. L.; AMATTE, I. C.; DUTRA, T. A.; BÜRGER, D. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. **Composites Part B: Engineering**, Vol. 124, p. 88–100, 2017
- [6] DUL, S., FAMBRI, L., & PEGORETTI, A. Development of new nanocomposites for 3D printing applications. **Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components**, p. 17–59, 2020.
- [7] PUMERA, M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, Vol. 39(11), p. 4146-4157, 2010
- [8] CARBONIUM3, “Technical Data Sheet Code: Standard Graphene Nanoplatelets”, CAS nº 7782-42-5, 2020.
- [9] HAN, S. O.; KAREVAN, M.; BHUIYAN, M. A.; PARK, J. H.; KALAITZIDOU, K. Effect of exfoliated graphite nanoplatelets on the mechanical and viscoelastic properties of poly (lactic acid) biocomposites reinforced with kenaf fibers. **Journal of Materials Science**, Vol. 47(8), p. 3535–3543, 2012
- [10] BATISTA, N. L.; OLIVIER, P.; BERNHART, G.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Materials Research**, Vol. 19 (1), p. 195–201, 2016
- [11] MAT YAZIK, M. H.; SULTAN, M. T. H.; JAWAID, M.; ABU TALIB, A. R.; MAZLAN, N.; MD SHAH, A. U.; SAFRI, S. N. A. Effect of Nanofiller Content on Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube and Montmorillonite Nanoclay Filler Hybrid Shape Memory Epoxy Composites. **Polymers**, Vol. 13 (5), p. 700, 2021

## PONTOS DE CARBONO LUMINESCENTES E SUAS APLICAÇÕES COMO SENSORES PARA ÍONS METÁLICOS

A. P. P. Zattar (PG),\* F. V. Pereira (PQ),  
Departamento de Química, UFMG;  
\*alessandrap\_passos@yahoo.com.br

### Resumo

Os pontos de carbono (PCs) são nanoestruturas zero-dimensional de carbono que apresentam uma estrutura “quase esférica” e diâmetro médio entre 2 e 10 nm. Dentre suas principais características estão a alta área superficial específica a possibilidade de sua obtenção com baixo custo e as propriedades fluorescentes, além de interessantes propriedades físico-químicas e eletrônicas, o que tem atraído grande interesse de pesquisadores no estudo de suas aplicações em diversas áreas tecnológicas. Neste trabalho, foram obtidos PCs a partir de celulose como precursor utilizando-se o método de carbonização hidrotérmica em autoclave. As nanoestruturas de carbono obtidas foram caracterizadas por diversas técnicas e os PCs modificados com amônia apresentaram rendimento quântico (RQ) de 6%. Finalmente, os PCs preparados que apresentaram maior RQ foram aplicados como sensores para íons metálicos, apresentando seletividade para íons  $Fe^{3+}$  e um limite de detecção de 0,83  $\mu M$ .

### Abstract

Carbon dots (CDs) are zero-dimensional carbon nanostructures that have a quasi-spherical morphology and an average diameter between 2 and 10 nm. Among the main characteristics of these carbon nanoparticles are the high specific surface area, low cost and also the interesting optical properties. In addition, the interesting physicochemical and electronic properties have attracted great interest of researchers in the study of its applications in various technological areas. In this work, CDs were obtained from cellulose as a precursor using hydrothermal carbonization method. The carbon nanostructures obtained were characterized by several techniques and the CDs modified with ammonia presented a quantum yield (QY) of 6%. Finally, the prepared CDs which presented the highest QY were applied as sensors for metallic ions, presenting selectivity for  $Fe^{3+}$  ions and a detection limit of 0.83  $\mu M$ .

**Palavras-chave:** Pontos de carbono, fluorescência, sensores.

### 1. Introdução

Os PCs têm atraído grande interesse para aplicações tecnológicas diversas por se tratar de um material com propriedades importantes como elevada solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e forte fluorescência, a qual depende do comprimento de onda de excitação [1,2]. Dentre as propriedades mais relevantes, a fluorescência em PCs é a que mais se destaca para as suas aplicações tecnológicas ligadas ao estudo de novos materiais. Por apresentarem estas propriedades os pontos de carbono podem ser aplicados como sensores para diversas substâncias [3]. Os PCs podem ser obtidos a partir de diferentes precursores, incluindo diferentes fontes de carbono de baixa massa molar ou precursores que podem apresentar baixo custo como fontes de biomassa, como a celulose. A celulose é um dos principais componentes da biomassa e está presente em resíduos da agroindústria, o que pode agregar valor por meio da preparação de novos materiais [4].

No que diz respeito a técnicas para o preparo de PCs, a carbonização hidrotérmica (CH) se destaca por se tratar de um método de baixo custo, ambientalmente adequado por não utilizar solventes orgânicos e que pode ser aplicado em escala [4,5].

Muitos dos PCs obtidos podem apresentar baixo rendimento quântico (RQ) de fluorescência, por isso, a modificação química da superfície dos PCs pode auxiliar na melhoria de suas propriedades óticas. Isso pode ocorrer por meio de processos como a funcionalização, que ocorre a partir da substituição de átomos de carbono situados na superfície dos PCs por átomos com orbitais p, ocupados ou não, disponíveis para se envolver em transições eletrônicas, como o nitrogênio ou boro [6, 7].

Neste trabalho, PCs foram obtidos a partir de celulose com modificação da superfície através da funcionalização com amônia pelo método de carbonização hidrotérmica. Além disso, os PCs foram aplicados como sensores para diversos metais, apresentando seletividade para íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Fibras de celulose foram obtidas comercialmente. Hidróxido de amônio 30% foi obtida da Neon (São Paulo, Brasil). Os sais metálicos  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , and  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  foram adquiridos da Neon (São Paulo, Brasil) enquanto que  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , e  $\text{HgCl}_2$  foram obtidos da Synth (São Paulo, Brazil). O sulfato de quinino, foi obtido da Sigma-Aldrich.

### 2.2. Metodologia

A fibra de celulose foi colocada em autoclave juntamente com água e hidróxido de amônio P.A. 30% m/V. A autoclave com revestimento de Teflon foi aquecida a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , em banho de óleo de silicone por 12 horas. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o material foi centrifugado por 10 minutos a 8000 RPM. Em seguida, a amostra foi filtrada por uma membrana de  $0,22\ \mu\text{m}$  e seca em liofilizador por 48 horas.

A amostra de PCs funcionalizados com amônia foi nomeada PCCELN. Em seguida o material foi caracterizado por diversas técnicas, dentre elas FTIR, TEM, UV-Vis e fluorescência, a fim de se estudar a morfologia, tamanho e os grupos funcionais presentes nos PCs preparados.

Soluções de diversos íons metálicos de concentração 0,01M foram preparadas para os testes de aplicação dos PCs como sensores. Às dispersões de PCCELN de concentração de 20 mg/L foram adicionados  $25\ \mu\text{L}$  de diferentes íons metálicos para verificar-se o efeito na fluorescência dos PCs. Para o íon metálico que apresentou maior sensibilidade, diferentes quantidades do mesmo foram adicionadas para se verificar o limite de detecção.

## 3. Resultados e Discussões

A Fig. 1 mostra uma dispersão aquosa de PCs da amostra PCCELN sob iluminação natural, em que apresentou uma coloração amarela e transparente, e sob iluminação UV (365 nm) onde se verifica uma fluorescência azul ciano.



Fig. 1: Dispersão aquosa da amostra PCCELN sob iluminação natural (à esquerda) e exposta a radiação ultravioleta, 365 nm (à direita).

Imagens de MET dos PCs mostraram tamanho entre 2-4 nm, enquanto que medidas de absorção UV e espectros de fotoluminescência (resultados não mostrados aqui) obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação, mostraram uma emissão de fluorescência entre 380-500 nm, devido ao fato das emissões em PCs serem dependentes da energia de excitação. O rendimento quântico calculado para a amostra PCCELN, utilizando sulfato de quinino como padrão foi de 6,1% indicando que a metodologia usada para a obtenção dos PCs foi eficiente.

A Fig. 2 mostra a diminuição relativa da intensidade de fotoluminescência da amostra de PCs em um comprimento de onda de 340 nm para diferentes íons metálicos. Os PCs obtidos se mostraram mais sensíveis à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o que indica uma considerável seletividade para esse íon. A seletividade à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser explicada pela interação desses íons com a grande quantidade de grupos ácidos carboxílicos presentes na superfície dos PCs obtidos. O mecanismo de extinção de fluorescência, explicado pela transferência intramolecular de elétrons dos PCs para o íon metálico, é facilitado pela presença desses grupos funcionais que podem interagir mais fortemente e seletivamente com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  [8].

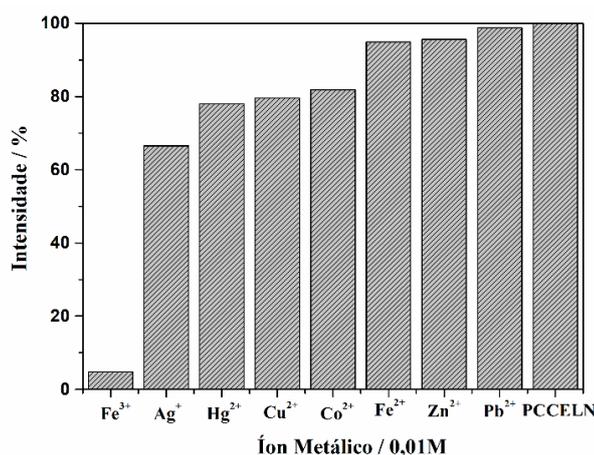


Fig. 2: Intensidade de fotoluminescência da dispersão de PCs em comparação com as intensidades após a adição de diferentes íons metálicos.

A Fig. 3 mostra a intensidade de fluorescência da amostra de PCs na presença de diferentes concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . O comportamento de diminuição da intensidade de fluorescência dos PCs é linear com um limite de detecção calculado como sendo de 0,83  $\mu\text{M}$ .

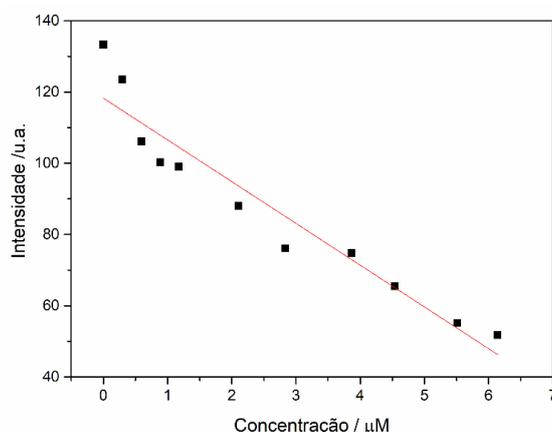


Fig. 3: Intensidade de fluorescência da amostra de PCs na presença de diferentes concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 4. Conclusões

Foram obtidos pontos de carbono a partir da celulose via carbonização hidrotérmica. Os PCs fluorescentes obtidos apresentaram rendimento quântico de 6,1% e os espectros de fluorescência mostraram comprimentos de onda de emissão dependentes da energia de excitação. Os PCs mostraram-se seletivos para a detecção da presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  com um limite de detecção de 0,83  $\mu\text{M}$ . Atualmente nosso grupo de pesquisa trabalha na modificação química dos PCs para melhorar os limites de detecção e torná-los seletivos a diferentes íons metálicos.

#### Agradecimentos

Ao CNPq (EDT Universal N° 28/2018, 427237/2018-1) e Fapemig (EDT Universal 01/2017, APQ-00979-17).

#### Referências

- [1] DEMCHENKO, P., DEKALIUK, M. O., Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging, **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 1, n. 4, 2013.
- [2] XU, X., et al., Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p. 12736-12737, 2004.
- [3] ZHOU, M., ZHOU, Z., GONG, A., Zhang, Y., Li, Q. Synthesis of highly photoluminescent carbon dots via citric acid and Trisforiron (III) ions sensors and bioimaging, **Talanta**, v.143, p. 107-113, 2015.
- [4] REZA, M. T., ANDERT, T., WIRTH, B., BUSCH, D., PIELERT, J., LYNAM, J. G., HYDROTH, J. M. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. **Appl. Bioenergy**, v. 1, p. 11–29, 2014.
- [5] MINTZ, K.J., ZHOU, Y., LEBLANC, R.M., Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure, **Nanoscale**, v.11, 2019.
- [6] SUN, Y-P., ZHOU, B., LIN, Y., WANG, W., FERNANDO, K.A.S., PATHAK, P., MEZIANI, M.J., et al., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.
- [7] MA, Z., MING, H., HUANG, H., LIU, Y., KANG, Z., One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability. **Journal of Chemistry**, n. 4, 2012.
- [8] YU, J., XU, C., TIAN, Z., LIN, Y., SHI, Z., Facilely Synthesized N- Doped Carbon Quantum Dots with High Fluorescent Yield for Sensing  $\text{Fe}^{3+}$ . **New Journal Chemistry**, n. 40, p. 2083-2088, 2016.

## PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITO CONDUTOR DE ELETRICIDADE DE POLIMETACRILATO DE METILA E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR RADIAÇÃO SOLAR

D. L. Alves<sup>1\*</sup>; F.J. H.T.V. Ramos<sup>2</sup>, R.P. Weber<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Militar de Engenharia – Seção de Ensino de Ciência de Materiais; – <sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Macromoléculas; – <sup>3</sup>Instituto Militar de Engenharia – Seção de Ensino de Ciência de Materiais

\*deboraalves@nano.ufrj.br

### Resumo

Nesse trabalho foram sintetizados, pelo método de evaporação por solvente, filmes nanocompositos (PMMA/GO) de óxido de grafeno (GO) disperso na matriz de polimetacrilato de metila (PMMA), a fim de reduzir o GO no próprio nanocompósito por radiação ultravioleta, obtendo óxido de grafeno reduzido (rGO), ou seja, filmes PMMA/rGO condutor de eletricidade. Para comparação, foram estudados o filme de PMMA e GO, além dos nanocompósitos, sendo 18 dias o tempo total de exposição à radiação solar. Os ensaios realizados foram: o FT-IR expôs que houve uma redução do filme de GO para rGO e que tem que haver uma quantidade necessária de carga na matriz de PMMA que seja suficiente para avaliar essa redução no nanocompósito; a condutividade elétrica para o filme de GO, reduzido a rGO, aumentou, já os materiais compósitos e PMMA, permaneceram isolantes.

### Abstract

In this work were sintetised nanocomposites films (PMMA/GO) of graphene oxide (GO) dispersed on poly (methyl methacrylate) matrix (PMMA), with the objective of reduce the GO on the nanocomposite by ultra violet radiation, to obtain reduced graphene oxide (rGO), i.e., an electrical conductor film PMMA/rGO. The PMMA and GO besides the nanocomposites films were studied too for comparation and the total time exposed to the sun was 18 days. The analysis: FT-IR exposed a reduction in GO film to rGO and there is a limit of amount of filler in PMMA matrix capable to notice that reduction in the nanocomposite; The electrical conductivity of the the materials remain the same, a isulating, but the conductivity of rGO film raised.

**Palavras-chave:** Nanocompósito, Grafeno, Radiação UV, Condutividade elétrica, Polímero condutor.

## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE $\alpha$ -GRAFINO NÃO TRADICIONAIS

T.A. de Oliveira<sup>1\*</sup>; P. V. Silva<sup>2</sup>, E. C. Girão<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Univeridade Federal do Piauí – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais; <sup>2</sup> Universidade Federal do Piauí - Departamento de Física

\*thaina-psique@gmail.com

### Resumo

Grafinos (GYs) são exemplos representativos da família alotrópica de nanocarbons. Essas nanoestruturas são constituídas por átomos com hibridizações  $sp$  e  $sp^2$  que os tornam sistemas desejáveis para serem explorados em diversas aplicações. Neste trabalho, as propriedades eletrônicas de nanofitas de  $\alpha$ -GYs não tradicionais são investigadas por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Todas as nanofitas apresentam comportamento metálico. No entanto, dependendo das condições de contorno impostas pelo confinamento quântico, os estados de fronteira são delocalizados sobre toda estrutura ou localizados nas bordas. Essas características dos níveis de fronteira abrem a possibilidade de usar tais sistemas em aplicações de nanodispositivos.

**Palavras-chave:** Grafinos, *haeckelite*, nanofitas, estrutura de bandas.

### Abstract

Graphynes (GYs) are relevant examples of the allotropic family of nanocarbons. This family is composed of atoms with  $sp$  and  $sp^2$  hybridization, making these systems interesting to be exploited in various applications. In this work, the electronic properties of non-traditional  $\alpha$ -GY nanoribbons are investigated through computational simulations based on Density Functional Theory (DFT). All nanoribbons present metallic behavior. However, depending on the boundary conditions imposed by the quantum confinement, the boundary states are delocalized over the entire structure or located at the edges. These boundary-level features open up the possibility to use such systems in nanodevice applications.

**Palavras-chave:** Graphynes, *haeckelite*, nanoribbons, band structures.

## SÍNTESE DE NANOMATERIAS ESTRUTURADOS DE CARBONO VIA TOCHA DE PLASMA DE MICRO-ONDAS

M. Isoldi<sup>1\*</sup>; E.M.Ozono, R.D.Mansano<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> *Laboratory of Integral Systems of the University of Sao Paulo -  
\*e-mail do apresentador:mauricio.isoldi@terra.com.br*

### Resumo

A síntese de estruturas envolvendo o carbono, de um modo geral, necessitam de energia considerável para a sua formação. Neste artigo, os autores empregaram o uso de uma cavidade ressonante para manter e formar plasma a pressão atmosférica em seu interior, tendo as micro-ondas como fonte de energia. Os resultados obtidos, verificados via Raman e microscopia eletrônica de varredura, foram bastante satisfatórios, uma vez que, foi possível sintetizar, a partir do plasma, esferas de carbono, e diamante hexagonal. Na formação dessas estruturas foi utilizado o álcool isopropílico, como fonte de carbono, o arame galvanizado, como catalisador e a energia proveniente do plasma. As condições de processo são controladas através da temperatura do calorímetro onde é mantido o álcool isopropílico, entre 4°C e 15°C, resultando em diferentes estruturas. Portanto, a utilização desta poderosa fonte de energia, abre caminhos para muitas possibilidades de síntese, das mais diversas estruturas envolvendo o carbono.

### Abstract

The synthesis of structures involving carbon, in general, requires considerable energy for their formation. In this article, the authors used the use of a resonant cavity to maintain and form plasma at atmospheric pressure in its interior, using microwaves as a source of energy. The results obtained, verified via Raman and scanning electron microscopy, were completely satisfactory, since it was possible to synthesize, from plasma, carbon spheres and hexagonal diamond. In the formation of these structures, isopropyl alcohol was used as a carbon source, galvanized wire as a catalyst and energy from the plasma. The process conditions are controlled through the temperature of the calorimeter where the isopropyl alcohol is kept, between 4°C and 15°C, resulting in different structures. Therefore, the use of this powerful source of energy, opens the way for many possibilities of synthesis, of the most diverse structures involving carbon.

**Palavras-chave:** Nano estruturas de Carbono, Cavidade Ressonante, Plasma de Micro-ondas.

## SÍNTESE DE ÓXIDOS DE GRAFENO FUNCIONALIZADOS COM FÓSFORO

T. L. G. Costa<sup>1\*</sup>; D. F. Cipriano<sup>1</sup>, A. Siervo<sup>2</sup>, J. C. C. Freitas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin

\*tainara\_lu@hotmail.com

### Resumo

O óxido de grafeno (OG) é um material bidimensional obtido a partir da esfoliação e oxidação química do grafite e que possui aplicações em diversas áreas; atualmente, muitos trabalhos tratam do estudo de funcionalizações e formações de híbridos de OG. A inserção de fósforo na estrutura do OG, por exemplo, leva à formação de híbridos com promissoras aplicações em supercapacitores, baterias e outros dispositivos eletrônicos. Dentro desse contexto, este trabalho trata de uma investigação sobre a inserção de fósforo na estrutura do OG por meio de uma reação envolvendo a oxidação de grafite na presença de misturas de ácidos sulfúrico e fosfórico. A presença de fósforo nos produtos obtidos foi estudada e confirmada por meio da análise de resultados de XPS, RMN de <sup>31</sup>P e <sup>13</sup>C, TG e DRX, obtendo-se bons OGs, com teores acima de 0,3 % (m/m).

**Palavras-chave:** óxido de grafeno; funcionalização; fósforo.

### 1. Introdução

O processo de obtenção de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO) é diversificado e é crescente na literatura a divulgação de novos métodos de obtenção não só de óxido de grafeno, mas também deste contendo diferentes tipos de funcionalização, tais como funções sulfuradas e fosforiladas (1). Dentre as sínteses de GO descritas mais comumente na literatura, destaca-se o método de Tour et al. [1]. A fosforilação do GO vem recebendo bastante destaque devido principalmente a sua aplicação na produção de nanocompósitos utilizados em supercapacitores e baterias [1]. Nesse contexto, é comum a redução química do GO ou do híbrido contendo fósforo, uma vez que a redução propicia uma melhor condutividade elétrica do material. O fósforo contribui grandemente no processo de armazenagem de íons, como por exemplo o sódio, em baterias do tipo íon-Na, justificando o elevado interesse na área de nanomateriais [2]. Diante disso, este trabalho apresenta um estudo sobre a síntese de híbrido de GO com fósforo, por meio da modificação estequiométrica da reação utilizada no método de Tour et al. [1].

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados grafite reciclado de baterias do tipo íon-Li [3], ácido sulfúrico e fosfórico concentrados, peróxido de hidrogênio (30 % v/v) e permanganato de potássio P.A.

#### 2.2. Metodologia

Para síntese dos GOs utilizou-se a metodologia proposta por Tour et al. [1], envolvendo a reação de 1 g de grafite com 6 g de KMnO<sub>4</sub>, em meio a uma mistura de ácido sulfúrico e fosfórico concentrados (9:1 v/v), sob temperatura de 50 °C. Nesse trabalho as proporções dos ácidos foram variadas, conforme mostrado na Tabela 1. Para a caracterização dos GOs obtidos foram empregadas as seguintes análises: termogravimetria (fluxo de O<sub>2</sub> de 50 mL/min, taxa de 5°C/min, até 900 °C); difração de raios-X (radiação Cu-Kα, λ = 1,5418 Å, 2θ de 5 a 50°, passo de 0,04°); ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido, sob campo magnético de

9,4 T, correspondendo às frequências de ressonância de 100,52 MHz e 161,81 MHz para os núcleos sondas  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , respectivamente, utilizando rotação em torno do ângulo mágico (MAS) com frequência de rotação de 14 kHz e referenciando os deslocamentos químicos nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  aos sinais correspondentes ao tetrametilsilano (TMS) e a uma solução aquosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % (m/m), respectivamente; espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), com fonte de raios-X de  $\text{Al K}_\alpha$  (1486,6 eV), potência de 240 W e pressão  $< 10^{-8}$  mbar.

Tabela 1: Volumes de ácidos utilizados nas sínteses dos GOs.

Amostra	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (mL)	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (mL)
GO 120:20	120	20
GO 100:40	100	40
GO 90:50	90	50
GO 80:60	80	60
GO 70:70	70	70
GO 60:80	60	80
GO 50:90	50	90
GO 40:100	40	100
GO 20:120	20	120
GO 0:140	0	140

### 3. Resultados e Discussões

As sínteses realizadas com diferentes razões estequiométricas  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$  demonstraram que a formação da óxido de grafeno foi bem sucedida mesmo com uso de maiores concentrações de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em comparação com o método original.<sup>4</sup> A formação da estrutura do óxido de grafeno foi verificada diretamente pela análise de difratogramas de raios X dos óxidos obtidos em comparação com os difratogramas correspondentes ao material de partida grafítico, em que o pico de difração principal (002) da estrutura do grafite ( $2\theta \sim 26^\circ$ ) desloca-se para baixos ângulos ( $2\theta \sim 9^\circ$ ). Esse deslocamento ocorre devido ao aumento da distância interplanar causada pelas funções oxigenadas e também devido à existência de moléculas de água intercaladas entre os planos da estrutura [4]. A formação da estrutura do óxido de grafeno foi confirmada por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 1a) no estado sólido, sendo detectadas várias funções oxigenadas típicas do óxido de grafeno (como grupos epóxidos e álcoois) [5]. A incorporação de fósforo na estrutura do óxido de grafeno foi verificada por espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  no estado sólido (Figura 1b), com a observação de sinais na região em torno ou pouco abaixo de 0 ppm, atribuídos a grupos fosfatos [6], além de sinais em deslocamentos positivos possivelmente associados a ligações P-O-C ou P-C [6]. Para a síntese em que se utilizou somente ácido fosfórico, todos os resultados indicaram a não oxidação e ainda quantidades desprezíveis de fósforo incorporadas na estrutura do material grafítico. A quantificação da presença de fósforo na superfície do material feita por XPS indicou teores de fósforo acima de 0,3 % (m/m), obtendo-se o maior valor para a amostra GO 50:90, com 2,2 % de P (m/m), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Concentrações de P, S, C e O obtidas por XPS para as amostras sintetizadas.

Amostra	P (m/m %)	S (m/m %)	C (m/m %)	O (m/m %)
GO 100:40	0,3	1,7	62,2	35,8
GO 70:70	0,7	0,4	66,6	32,3
GO 50:90	2,2	0,7	61,1	36,0
GO 40:100	1,6	0,5	68,7	27,7

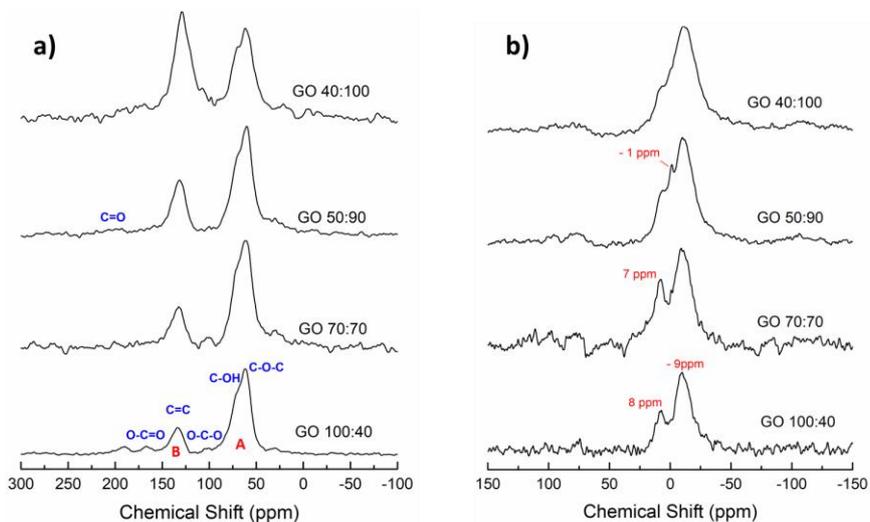


Figura 1: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (a) e  $^{31}\text{P}$  (b) para amostras obtidas.

Os espectros de XPS para as amostras sintetizadas são mostrados na Figura 2. Os espectros de XPS de alta resolução para C1s apresentam picos em energias próximas a 284, 285, 287 e 288 eV, associados a ligações dos tipos C=C/C-C, C-O/C-S (incluindo grupos éter e ligações P-O-C), O-C-O/C-OH (grupos epóxido e hidroxila), O-C=O (grupos carboxílicos), respectivamente [7, 8]. Para o espectro de O1s os picos foram deconvoluídos em quatro componentes principais. Os picos próximos a 530 eV podem ser atribuídos a grupos do tipo C=O e possivelmente a átomos de oxigênio ligados a fósforo via ligação do tipo P=O. Os picos próximos a 531 eV são relacionados a ligações do tipo C-O-C. E os picos próximos a 532 eV podem ser associados a ligações do tipo C-O, como em ligações com grupos hidroxilas (-OH), e ainda a grupos do tipo C-O-P, no caso da presença de grupos derivados de fosfato. Os picos em 534 eV podem ser atribuídos a ligações do tipo O-C=O [7, 8]. Para o espectro de P2p, dois picos principais foram predominantes. O pico mais intenso possui energia próxima a 133 eV e pode ser atribuído a grupos do tipo fosfato ( $\text{PO}_4^-$ ), em diferentes tipos de ambientes químicos. Grupos do tipo fosfonatos poderiam dar origem a picos na faixa 132-133 eV, mas nenhuma contribuição destacada nessa região foi percebida [7–10]. Os picos menos intensos próximos a 134 eV podem também ser associados a ligações do tipo P-O-C (mas não exclusivamente a grupos fosfatos), tal como em estruturas dos tipos  $\text{CO-P(O)(OH)}_2$  e  $(\text{CO})_2\text{-P(O)}$  [8, 11]. Ao encontro dos resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , os resultados de XPS confirmam a existência de funções oxigenadas e por isso a formação de OG e ainda a presença de funções fosforiladas, obtidas por meio da funcionalização covalente dos OG sintetizados [2].

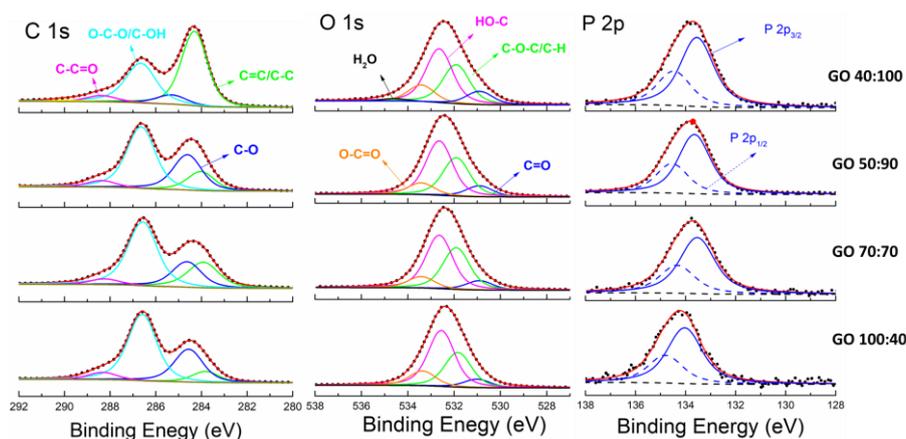


Figura 2: Espectros de XPS para as amostras sintetizadas.

#### 4. Conclusões

O método proposto para síntese do material híbrido de GO com fósforo demonstrou-se efetivo e de fácil implementação, sendo a formação da estrutura do óxido bem-sucedida nas reações em que se variou a estequiometria e manteve-se o reagente ácido sulfúrico. A oxidação foi comprovada pelas análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  e difração de raios X. A presença de fósforo na estrutura do híbrido foi verificada por RMN de  $^{31}\text{P}$  e XPS, abrindo caminho para futuros estudos de aplicação desses materiais híbridos.

#### Agradecimentos

UFES, CAPES, FAPES, CNPq, FAPESP, LabPetro.

#### Referências

- [1] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS nano*, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- [2] Ghafuri, H.; Talebi, M. Water-Soluble Phosphated Graphene: Preparation, Characterization, Catalytic Reactivity, and Adsorption Property. *Industrial & Engineering Research*, v. 55, p. 2970–2982, 2016.
- [3] Vieira, M.A.; Frasson, C.M.R.; et al. Estudo através de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite. *Química Nova*, v. 40, n. 10, p. 1164–1171, 2017.
- [4] Roy Chowdhury, D.; Singh, C.; et al. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Advances*, v. 4, p. 15138–15145, 2014.
- [5] Vieira, M.A.; Gonçalves, G.R.; et al. Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state C nuclear magnetic resonance. *Carbon*, v. 98, p. 496–503, 2016.
- [6] Godinot, C.; Gaysinski, M.; et al. On the use of  $^{31}\text{P}$  NMR for the quantification of hydrosoluble phosphorus-containing compounds in coral host tissues and cultured zooxanthellae. *Nature Publishing Group*, n. August 2015, p. 1–11, 2016.
- [7] Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, v. 46, n. 15, p. 2113–2123, 2008.
- [8] Al-gaashani, R.; Najjar, A.; et al. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019.
- [9] Zhang, C.; Mahmood, N.; et al. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries. *Advanced Materials*, v. 25, n. 35, p. 4932–4937, 2013.
- [10] Moreno-fernández, G.; Gómez-urbano, J.L.; et al. Understanding enhanced charge storage of phosphorus-functionalized graphene in aqueous acidic electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 361, p. 136985, 2020.
- [11] Wang, Y.; Zuo, S.; et al. Evolution of Phosphorus-Containing Groups on Activated Carbons during Heat Treatment. *Langmuir*, v. 33, p. 3112–3122, 2017.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO PARA INIBIÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO

J.P. Cuenca<sup>1\*</sup>; J. D. López<sup>1</sup>, M.M. Werneck<sup>1-2</sup>; D.F. Franceschini<sup>3</sup>; S.S. Camargo<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro – Programa de pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia;

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro – Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica;

<sup>3</sup> Universidade Federal Fluminense – Instituto de Física; <sup>4</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro – Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

\*ihojanan@utp.edu.co

### Resumo

Neste trabalho, relatamos a síntese e a caracterização de filmes finos de carbono depositados em aço inoxidável (AI) com objetivo de inibir a incrustação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Os filmes finos foram sintetizados pela técnica de ablação a laser, irradiando um alvo de grafite durante 10 min com uma taxa de repetição de 10 Hz, a uma temperatura de 750 °C e em uma pressão de 2x10<sup>-6</sup> torr. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, difração de raios-X e microscopia de força atômica. Os resultados das técnicas de caracterização permitiram observar a formação de óxido de grafeno (GO) na superfície do substrato. As amostras com e sem revestimento foram testadas em uma solução supersaturada de CaCO<sub>3</sub> para avaliar a inibição de incrustação. Os resultados evidenciaram que as amostras com revestimento de GO apresentaram uma redução na formação de incrustação de até 4 vezes.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno, Ablação a laser, Aço inoxidável, Carbonato de cálcio.

### Abstract

In this work, we report the synthesis and characterization of carbon thin films deposited on stainless steel (AI), aiming to inhibit calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) scale deposition. The thin films were synthesized by the pulsed laser deposition technique (PLD), by irradiating a graphite target during 10 min, with a repetition rate of 10 Hz, at a temperature of 750 °C and at a pressure of 2x10<sup>-6</sup> torr. The samples were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy. The results showed the formation of graphene oxide (GO) on the surface of the AI. Coated and uncoated samples were immersed in a supersaturated CaCO<sub>3</sub> solution to evaluate the incrustation inhibition. The results showed that the GO-coated samples presented a reduction in the incrustation formation of up to 4 times.

**Keywords:** Graphene oxide, Pulsed laser deposition, Stainless steel, Calcium carbonate.

### 1. Introdução

Na indústria de petróleo existe um grande problema devido à incrustação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) que se deposita na superfície do aço, uma vez que que a superfície interna dos tubulações e equipamentos por onde o óleo é transportado estão em contato direto com soluções supersaturadas de CaCO<sub>3</sub> [1]. Na maioria dos casos, as incrustações são depositadas nos orifícios de tubos de produção, válvulas, bombas e em qualquer tipo de sistemas que esteja em contato direto. O problema da incrustação impede a passagem de qualquer fluido, implicando em uma redução considerável na eficiência dos sistemas, com a consequente perda de fluxo. As consequências da incrustação são: aumento nos custos de manutenção e de gasto de energia, também perdas econômicas devido ao tempo de inatividade. Além disso, o tratamento de remoção de incrustações é muito caro e difícil, especialmente quando seções inteiras de tubos, válvulas ou bombas precisam sofrer intervenção. Por outro lado, existe também o risco de que outros elementos importantes do equipamento sejam afetados, comprometendo a capacidade operacional e a segurança [2]. Com a crescente demanda por novas técnicas para prevenir e eliminar a incrustação que ocorre na indústria, há um intenso esforço para desenvolver revestimentos que inibam o processo de incrustação em superfícies metálicas [3, 4]. Charpentier *et al.* [4] propuseram uma variedade de revestimentos, à base de carbono, orgânicos e inorgânicos, compostos fluorados, polímeros fluorados e tintas texturizadas para avaliar a redução da incrustação salina. Os autores concluíram que revestimentos de baixa energia

superficial e (ultra-) lisos aumentariam a inibição de incrustação salina. Neste trabalho estudamos a influência de filmes finos de carbono na inibição de incrustação de  $\text{CaCO}_3$  em superfícies de aço inox (AI). Para alcançar objetivo, filmes finos de carbono foram depositados sobre AI com e sem o uso de catalisador metálico, utilizando a técnica de ablação a laser (Nd:YAG, 266 nm). As amostras foram submetidas a testes com soluções supersaturadas de  $\text{CaCO}_3$  e os resultados mostraram que nas amostras revestidas com carbono a deposição de incrustação foi muito reduzida quando comparada com amostras sem revestimentos.

## **2. Materiais e métodos**

### 2.1. Materiais

1. Aço inoxidável AISI 304 (AI).
2. Politriz com lixas (# 100 - 2500) e panos para polimento de (6-1  $\mu\text{m}$ ).
3. Laser pulsado de Nd:YAG operando na quarta frequência (266 nm).
4. Alvo de grafite e níquel (99,9 % e 99,5% de pureza respectivamente).
5. Soluções de carbonato de sódio e cloreto de cálcio di-hidratado.

### 2.2. Metodologia

Todas as peças de AI foram lixadas e polidas antes do revestimento com filmes de carbono. Posteriormente, as peças foram limpadas em banho de ultrassom em álcool isopropílico por 30 min e, em seguida, secas em um forno a 100 °C por 2 horas. Para a realização dos revestimentos, as peças de AI pré-tratadas foram colocadas em uma câmara de vácuo até atingir uma pressão de  $9,2 \times 10^{-6}$  torr. Posteriormente, as peças foram aquecidas a 750 °C por 20 min e, em seguida, iniciou-se a ablação do alvo de grafite por 10 min com energia de 70 mJ. Para as amostras que usaram catalisador, o alvo de níquel foi primeiro irradiado por 10 min e logo em seguida, o alvo de grafite foi igualmente irradiado por 10 min, ambos com uma energia de 70 mJ. A amostra revestida unicamente com carbono foi nomeada GO-a e amostras revestida com níquel-carbono foi nomeada GO-Ni. Nos ensaios de incrustação de  $\text{CaCO}_3$ , foram misturadas soluções de carbonato de sódio e cloreto de cálcio di-hidratado em concentrações de 7,6 g/L e 10,6 g/L, e com pH de 6,9 e 5,6, respectivamente. A solução obtida foi mantida dentro de um banho isotérmico a 30 °C e as amostras com e sem revestimento foram fixadas na ponta de uma peça de aço acoplada a um misturador girando a 1000 rpm. Cada amostra foi imersa na solução por 165 min. Após os ensaios de incrustação, as amostras foram secas em um forno a 80 °C por 24 hs.

## **3. Resultados e Discussão**

Os espectros Raman das amostras GO-a e GO-Ni são mostrados na Fig. 1a. Nas amostras GO-a e GO-Ni foi possível identificar as bandas D, G e 2D características do óxido de grafeno (GO), comumente localizadas em 1310-1370, 1550-1600 e 2750-2800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [5]. A banda D é comumente associada com os defeitos da estrutura da amostra, enquanto a banda G é associada à cristalinidade do filme fino, e a razão  $I_D/I_G$  permite determinar o nível de desordem da estrutura depositada [6]. De acordo com os resultados da Fig. 1a, a razão  $I_D/I_G$  foi de 1,09 e 1,81 para GO-a e GO-Ni, respectivamente. Isto sugere uma maior desordem no caso do filme de carbono depositado sobre o filme fino de níquel (usado como “catalisador”).

O surgimento da banda 2D está geralmente associado à deposição de GO e a razão  $I_{2D}/I_G$  pode fornecer informação sobre o número de camadas que foram depositadas [5]. Para as amostras

GO-a e GO-Ni, a razão  $I_{2D}/I_G$  foi de aproximadamente de 0,06 e 0,21, respectivamente, indicando formação de multicamadas ( $> 7$  camadas) [5].

Na Fig. 1b podem ser observados os espectros de difração de raios-X (DRX) para as amostras GO-a e GO-Ni. Nos difratogramas foram observadas duas bandas, em torno de  $2\theta = 20^\circ$  e  $2\theta = 40^\circ$ , que correspondem ao plano (002) e à reflexão bidimensional (10), respectivamente, da estrutura de cristal hexagonal do GO [7, 8]. Os resultados obtidos desde DRX e Raman nos permitem afirmar que a estrutura dos filmes finos depositados foi de GO.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) mostram uma grande diferença entre as superfícies das amostras, conforme observado na Fig. 1c-d. Observou-se que o tamanho do grão foi maior para GO-a (Fig. 1c) que para GO-Ni (Fig. 1d). Além disso, foi observada uma protuberância na amostra GO-a que pode ser decorrente do desprendimento de uma partícula do alvo de carbono irradiado. As superfícies de GO-Ni parecem contínuas (padrão), embora a amostra GO-a apresenta uma superfície com grãos menos homogêneos a diferença da amostra GO-Ni, isso pode ser porque a nucleação do grau ocorre com mais dificuldade no interior do Ni já que o este elemento tem uma solubilidade maior para o carbono em tal grau que a amostra apresenta um melhor controle e uniformidade de seus grãos, contrário aos grãos de GO-a, que têm mais liberdade de crescimento. O valor da rugosidade (RMS) obtido para a amostra GO-a foi de 4,22 nm e para GO-Ni foi de 7,24 nm, o que indica que amostra GO-a é mais homogênea.

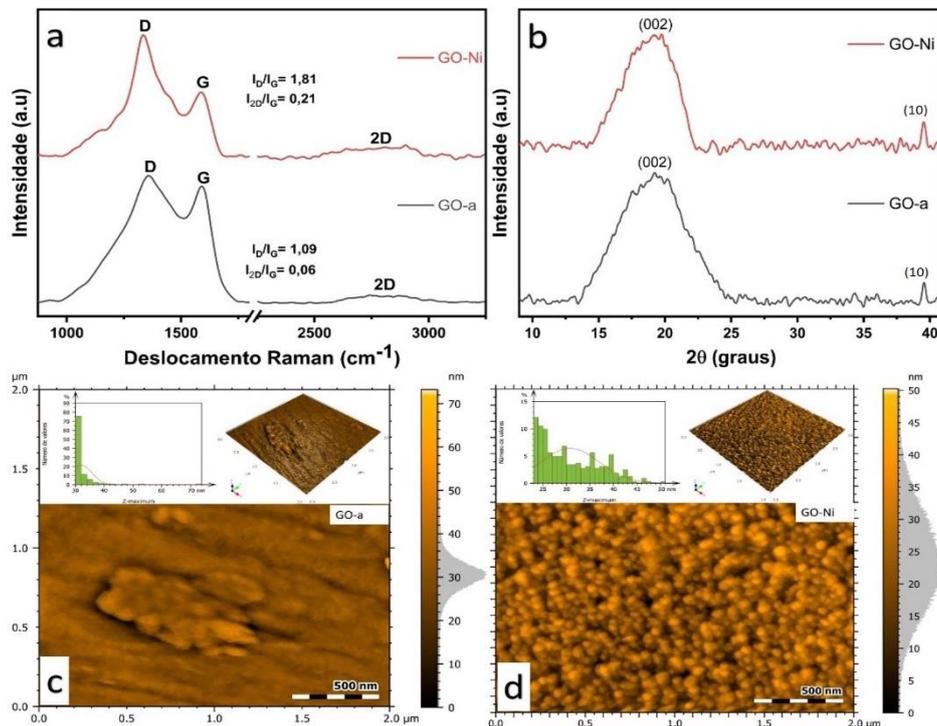


Fig. 1. Resultados da caracterização das amostras: a) Raman, b) DRX, c) AFM da amostra GO-a e d) AFM da amostra GO-Ni.

A energia superficial foi calculada através do método de OWRK (Owens, Wendt, Rabel & Kälble), usando 5  $\mu$ l de diiodometano e água destilada como líquidos de prova. Os resultados de incrustação de  $\text{CaCO}_3$  para as amostras sem revestimento (A1 e A2), apenas lixadas e polidas, mostram que ao diminuir a rugosidade, a energia de superfície também diminui e, conseqüentemente, leva a uma maior incrustação de  $\text{CaCO}_3$ .

No entanto, para as amostras revestidas, o mesmo não acontece, visto que a incrustação é aproximadamente a mesma nas duas amostras (GO-a e GO-Ni), como pode-se observar na Tabela 1. Finalmente, observou-se que os revestimentos de GO-a e GO-Ni permitiram reduzir

a quantidade de incrustação em até 4 vezes em comparação com as amostras sem revestimento. No entanto, os mecanismos físico-químicos que ocorrem entre a solução de  $\text{CaCO}_3$  e o revestimento de GO para uma superfície anti-incrustação eficaz, não é bem compreendido. A topografia do GO pode influenciar na formação de incrustação. Na verdade, muitos estudos têm apontado para o papel fundamental da rugosidade entre os fenômenos que evitam a incrustação na superfície. A tendência à formação de  $\text{CaCO}_3$  geralmente aumenta com o parâmetro de rugosidade da superfície. No entanto, isso não indica que a rugosidade tem uma forte correlação com a eficiência do revestimento e não é por si só uma característica topográfica de superfície conclusiva para prever o acúmulo de incrustações.

Tab. 1. Resultados dos testes de incrustação com  $\text{CaCO}_3$ .

Amostras	Energia superficial (mN/m)	Rugosidade (nm)	Massa incrustada (mg/cm <sup>2</sup> )
A1	48,22	7,3	23 ± 0,1
A2	46,29	3,7	30,2 ± 0,1
GO-a	43,41	4,2	5,0 ± 0,1
GO-Ni	45,41	7,2	5,3 ± 0,1

#### 4. Conclusão

Os resultados mostram que os filmes depositados diretamente sobre aço inoxidável apresentam semelhanças com a estrutura do óxido de grafeno. Também foi observado que o nível de desordem na estrutura do óxido de grafeno foi maior quando foi depositado sobre Ni, usado como catalisador. Os testes preliminares de incrustação com  $\text{CaCO}_3$  mostraram que, enquanto para as amostras sem revestimento quanto maior for a rugosidade, menor a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  incrustada, o mesmo não ocorre para as amostras com revestimentos de GO. Finalmente foi comprovado que as amostras revestidas com filmes finos de GO reduziram a incrustação de  $\text{CaCO}_3$  em até 4 vezes.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Programa de Recursos Humanos da Agência Brasileira do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis PRH-ANP e também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Rio de Janeiro (FAPERJ).

#### Referências

- [1] A. Khormali, D. G. Petrakov, and G. Y. Shcherbakov, "An In-depth Study of Calcium Carbonate Scale Formation and Inhibition An In-depth Study of Calcium Carbonate Scale Formation and Inhibition," no. December 2014, 2015, doi: 10.22050/ijogst.2014.7523.
- [2] M. M. Vazirian, T. V. J. Charpentier, M. de Oliveira Penna, and A. Neville, "Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 137, pp. 22–32, 2016, doi: 10.1016/j.petrol.2015.11.005.
- [3] Z. Wang, A. Neville, U. Leeds, and A. W. Meredith, "How and Why Does Scale Stick — Can the Surface Be Engineered To Decrease Scale Formation and Adhesion?," 2005.
- [4] T. V. J. Charpentier, A. Neville, and C. Hurtevent, "Evaluation of Anti-fouling Surfaces for Prevention of Mineral Scaling in Sub-surface Safety Valves," 2014.
- [5] Y. Bleu et al., "Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD)," *Front. Chem.*, vol. 6, no. NOV, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00572.
- [6] A. Y. Lee, K. Yang, N. Duc, C. Park, S. Mi, and T. Geol, "Applied Surface Science Raman study of D \* band in graphene oxide and its correlation with reduction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 536, no. September 2020, p. 147990, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147990.

- [7] I. Rodriguez-Pastor, G. Ramos-Fernandez, H. Varela-Rizo, M. Terrones, and I. Martin-Gullon, “Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic-and fulvic-like oxidized debris,” *Carbon N. Y.*, vol. 84, no. 1, pp. 299–309, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.12.027.
- [8] L. Stobinski et al., “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, no. August, pp. 145–154, 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE GRAFITE E ESPUMA DE CARBONO PARA USO COMO MATERIAIS ADITIVOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

R.C. Portes<sup>1\*</sup>; G.A. Amaral-Labat<sup>1,2</sup>, M.R. Baldan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica – Ciências e Tecnologias Espaciais 1; <sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório Associado de Materiais e Sensores 2  
\*portes@ita.br , robertoportes@gmail.com

### Resumo

Novos materiais carbonosos são cada vez mais estudados e desenvolvidos para aprimoramento de propriedades físicas e processos de síntese e fabricação eficiente. Materiais nanométricos vêm ganhando grande espaço por possibilitar o desenvolvimento de novas tecnologias, no entanto, ainda possuem um custo elevado. Portanto, o desenvolvimento de compósitos contendo materiais sustentáveis e nanomateriais pode representar uma alternativa na redução do custo final do produto. Este trabalho apresenta os processos de síntese química para obtenção de (1) Nanofolhas de Grafite (NG), material obtido através da expansão de flocos de grafite natural, e (2) Espumas de Carbono (EC) de origem sustentável, material inovador obtido através do reaproveitamento de resíduos da indústria de papel e celulose. As NG e as EC foram respectivamente sintetizadas através do método de Hummers modificado e polimerização/carbonização do resíduo “licor negro” proveniente processo de polpação Kraft e apresentam características promissoras para serem utilizados contra efeitos ambientais como radiação eletromagnética.

**Palavras-chave:** Carbonização. Exfoliação de grafite. Grafeno. Nanomateriais. Síntese de materiais carbonosos.

## STUDY OF THE EFFECT OF NITROGEN ON CORROSION, WEAR AND ADHESION PROPERTIES OF THE DLC FILM ON AISI 321H

M. S. Pereira<sup>1</sup>, L. S. Almeida<sup>2\*</sup>, C. A. Antônio Junior<sup>2</sup>, M. D. Manfrinato<sup>1,2</sup>, L. S. Rossino<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba - <sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR Campus Sorocaba  
*solano.larissa@gmail.com*

### **Abstract**

The deposition of DLC films on 321H stainless steel aims to attribute properties such as high wear resistance and low friction coefficient to the treated material. Nitrogen added to DLC can improve film adhesion to substrates, but little research shows the effect of adding N<sub>2</sub> on corrosion resistance. The DLC film was deposited using methane, varying the percentage of N<sub>2</sub> from 0 to 50% in the treatment. The results show that DLC films with and without N<sub>2</sub> incorporation increased the wear resistance of 321H steel. Adding 10 and 20% N<sub>2</sub> to the treatment improved film adhesion and wear resistance compared to base material and DLC. However, the high addition of N<sub>2</sub> in the treatment reduced corrosion resistance compared to 321H steel and DLC film. Thus, DLC films improve the wear and corrosion resistance of 321H stainless steel, and the incorporation of N<sub>2</sub> influences the behavior of the DLC film.

**Keywords:** micro-abrasive wear, DLC, corrosion potential, nitrogen.

## STUDY OF SYNTHESIS PARAMETERS FOR OBTAINING DIFFERENT CARBON NANOSTRUCTURES BY PECVD.

L. S. Almeida<sup>1\*</sup>, A. L. O. Pinto<sup>2</sup>, M. D. Manfrinato<sup>1,2</sup>, L. S. Rossino<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR Campus Sorocaba - <sup>2</sup>Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba  
solano.larissa@gmail.com

### **Abstract**

In recent decades, studies and discoveries of several carbon nanostructures have been intensified, such as amorphous carbon films, carbon nanotubes, graphene and its derivatives. These structures have unique physical and chemical properties, attributed by their structures, and can be applied in different areas. However conventional methods of synthesis require a very high temperature, reaching 1000° C. Thus, the Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PECVD) method has been explored to synthesize carbon nanostructures, due to relatively large-scale production at low treatment temperature. The objective of this work is the production and characterization of carbon nanostructures by the PECVD technique with pulsed-DC source. The results obtained showed the efficient production of carbon nanostructures by the PECVD method, obtaining the structures of graphene, carbon nanotubes and DLC films influenced by the treatment parameters.

**Keywords:** graphene, carbon nanotube, oxidation, plasma, pulsed-DC source.

## STUDY OF THIN FILMS OF ALUMINA / MWCNTS NANOCOMPOSITES FOR OPTICAL APPLICATIONS

A. Elzubair<sup>1\*</sup>; S.S.A. Venâncio<sup>2</sup>; R. Vasconcelos<sup>3</sup>; S.S. Camargo Jr<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Seção de Engenharia de Materiais Instituição Militar de Engenharia (IME); <sup>2</sup>Laboratório de Hidrogênio (LABH2)/COPPE/ UFRJ; <sup>3</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM)/COPPE-UFRJ

\*amal@ime.eb.br

### **Abstract**

Taking advantage of transparency of alumina film together with the conductivity of carbon nanotubes, we prepared Alumina/MWCNTs (1, 2 and 3 wt%) nanocomposites by sol-gel technique aiming to manufacture optical sensors, which are attracting enormous interest due to their wide range of chemical, biochemical, medical and imaging applications. After obtaining the composite paste, free-standing films were prepared by Gel-Casting. The casted films were characterized for the purity and existence of MWCNTs which were verified by Raman and UV-Vis techniques. The crystalline and chemical structures of the films were confirmed by XRD and FTIR. SEM images indicates uniform dispersion of MWCNTs in the alumina matrix. The methods of manufacturing produce homogeneous free-standing films, which is easy and cost-effective to fabricate high performance optical sensors.

**Keywords:** MWCNTs, Alumina, Optical sensor, Raman.

## SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS BY THERMAL PLASMA: A BRIEF REVIEW

E. S. P. Prado <sup>a,b,\*</sup>, F. S. Miranda <sup>b</sup>, G. A. Amaral-Labat <sup>a</sup>, A. Essiptchouk <sup>c</sup>, A. S. da Silva Sobrinho <sup>b</sup>, G. Petraconi <sup>b</sup>, M. R. Baldan <sup>a</sup>

<sup>a</sup>*National Institute of Space Research, Av. dos Astronautas, 1758 – Jardim da Granja, São José dos Campos, SP, 12227-010, Brazil*

<sup>b</sup>*Technological Institute of Aeronautics, Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias, São José dos Campos, SP, 12228-900, Brazil*

<sup>c</sup>*São Paulo State University, Av. Eng. Francisco José Longo, 777 – Jardim São Dimas, São José dos Campos, SP, 12245-000 Brazil*

*\*edu.petraconi@gmail.com*

### **Abstract**

The current production of carbon nanomaterials is facing the following two challenges: high selectivity toward specific chemical compositions or morphologies and their scalable production. These properties of the carbonaceous materials are directly associated with the chemical and physical phenomena occurring under the process conditions. In this context, thermal plasma technology rises as an alternative method to produce carbonaceous materials. Thermal plasmas promote extreme process conditions, due to their characteristics where gas and electrons temperatures reach their equilibrium state around 10000K, providing high fluxes of energy and chemically active species including electrons and ions. Beyond that, the thermal plasma technology allows the conversion of any organic carbon precursor: liquid, solid, or gaseous to valuable nanostructures, which can range from carbon black, carbon nanotubes, graphene and fullerenes, with high product selectivity. In this perspective, we carry out a brief review of the latest progress in the application of thermal plasma for the production of carbon nanomaterials. This review guides new challenges and opportunities for further advances in the development and implementation of the thermal plasma process for the synthesis of carbon nanoparticles.

**Palavras-chave:** production, synthesis; carbon nanomaterial; thermal plasma.

## **Resumos simples e expandidos**

### **Sustentabilidade e meio ambiente**

## ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E VERDE MALAQUITA EM BIOCARVÃO DE CASCA DE COCO

M.C. Kasemodel<sup>1\*</sup>; E.L. Romão<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena - Departamento de Ciências Básicas e Ambientais

\*mariana.kasemodel@usp.br

### Resumo

A remoção de corantes orgânicos de águas residuárias por adsorção possui vantagens sobre os materiais convencionais devido ao seu baixo custo, abundância, capacidade de adsorção e reciclagem. Sendo assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de corante azul de metileno e verde malaquita em biocarvão comercial de casca de coco. Para isso, foram realizados ensaios do tipo *batch-test* visando identificar a influência da massa de biocarvão e do corante no processo adsorptivo. A mistura foi mantida em agitador rotativo em temperatura ambiente e a concentração foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS. Como resultado, foi verificada remoção de 53,3 mg g<sup>-1</sup> de azul de metileno e 42,9 mg g<sup>-1</sup> de verde malaquita pelo biocarvão de casca de coco.

**Palavras-chave:** corante orgânico, adsorção, biocarvão

### Abstract

Removal of organic dyes from wastewater by adsorption has advantages over conventional materials due to its low cost, abundance, adsorption capacity, and recycling. Therefore, this study aims to evaluate the adsorption capacity of methylene blue and malachite green dye in commercial coconut shell biochar. For this, batch-tests were carried out to identify the influence of biochar mass and dye concentration in the adsorptive process. The mixture was kept on a rotary shaker at room temperature, and the concentration was determined in a UV-VIS spectrophotometer. As a result, the removal of 53.3 mg g<sup>-1</sup> of methylene blue and 42.9 mg g<sup>-1</sup> of malachite green by coconut shell biochar was verified.

**Keywords:** organic dye, adsorption, biochar

## BISPHENOL-A REMOVAL ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM MANGROVE'S PLANT LITTER PREPARED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND PHOSPHORIC ACID ACTIVATION

M. Chaves<sup>1\*</sup>; J.L.C. Cordeiro<sup>1</sup>, A.J.S. Mascarenhas<sup>1,2</sup>, R.A. Fiuza-Jr<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia - DQGI; <sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia - CIENAM

\*matheuscms@ufba.br

### Abstract

Bisphenol-A constitutes various plastic polymers, it is said to cause obesity, early puberty, diabetes, etcetera. It is classified as an emerging contaminant, a heterogeneous group of substances that have been acquiring increasing use by society, can cause adverse effects on human health and to the ecosystem but are not removed in conventional water and sewage treatment. Alternative methods can be used for their removal, such as the use of activated carbons, which, among other advantages, can be produced from biomass residues that are abundant, cheap and of natural occurrence. Such as plant litter: soil's superficial layer composed of organic residues. In this work, mangrove plant litter was used in the production of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated carbons to be employed in the removal of bisphenol-A. Produced activated carbons obtained surface areas up to 969 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and bisphenol-A maximum adsorptive capacity to form a monolayer of 174.63 mg g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** *Activated carbon, adsorption, emerging contaminant, bisphenol-A, plant litter.*

### 1. Introduction

For decades, substances produced for the most diverse uses, have been discarded into the environment, without much consideration about the consequences [1]. Some are contaminants, and range from potentially toxic metals, microbial and priority pollutants to the most recently studied: emerging pollutants [2]. Emerging pollutants are a heterogeneous group of substances, of natural or synthetic origin, that may cause adverse effects to human health and the ecosystem in which they are inserted [2]. Furthermore, they are still little monitored in water, soil and air, as they are found in concentrations at trace levels [2]. Among the emerging contaminants, there are groups such as pesticides, drugs, beauty products, plasticizers, among other groups of substances that have acquired increasing use by society [2].

Among these pollutants, there is bisphenol-A, or BPA, which is the main ingredient in the production of polycarbonates, epoxy resins, flame retardants, unsaturated polyester and polysulfone resins [3]. In addition to being used as a stabilizing or antioxidant agent in glues, plastics and paints [3]. The pollutant causes endocrine disruption, interfering with the production, processing and transmission of hormones, with effects similar to those of estrogen in the human body, in addition to affecting aquatic fauna [3]. Low doses of BPA can cause alterations in brain chemistry, behavior, immune system, enzyme activity, and male and female reproductive systems in a variety of animals, including snails, frogs, fish and mammals [4].

Alternative removal methods have been developed to remove emerging pollutants, such as membrane separation, biological processes, advanced oxidative processes and adsorption processes on different materials [2], one option is the use of activated carbon (AC). Activated carbons are very versatile carbonaceous materials since adjustments in texture (surface area and porosity) and surface chemistry can be easily made using different preparation methods [5]. These materials are widely used in the removal of pollutants, for air purification and water and sewage treatment [5]. The sustainable production of such materials has attracted the attention of the scientific community, even more so with the use of abundant, cheap and safe biomass residues, as precursors, mainly for large-scale applications [5].

An example of possible precursor biomass is plant litter, which consists of the superficial layer of organic residues that cover the soil of different ecosystems, due to the periodic fall of leaves, branches, among other constituents that may differ in different ecosystems, depending

on the local vegetation. BPA removal during water and sewage treatment would be beneficial to the coastal ecosystem as well as to humans and marine fauna. Thus, this work aims to use a local biomass, plant litter from mangroves in Todos os Santos Bay, intending to facilitate the implementation of cheap and easily accessible technologies for the treatment of aqueous sources in the region, now focusing on the study of bisphenol-A removal. However, further studies must be done to investigate whether the benefits from the use of plant litter-derived ACs in aqueous treatment would compensate for the extraction of this local natural resource. Still, the methodology described in this work would be easily applicable using another biomass, without losing its purpose.

## **2. Methodology**

Activated carbons were prepared by biomass impregnation with  $H_3PO_4$ , in three different concentrations (~10, 20 and 40% m/v), initially in a hydrothermal pyrolysis ( $T = 200^\circ C$ ;  $t = 2h$ ), then being properly carbonized in a dry pyrolysis ( $T = 800^\circ C$ ;  $\beta = 10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ;  $t = 2h$ ;  $N_2$  flow of  $150 \text{ mL min}^{-1}$ ). The resulting materials were called P10, P20 and P40 (relative to  $H_3PO_4$  concentration). Carbon without activation (SA), called biochar, was equally produced and used as reference material. The produced materials had their texture analyzed by  $N_2$  adsorption and desorption, their morphologies were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and superficial functional groups by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). For the adsorption experiments, initially, the effect of adsorbents' mass variation was studied (3-100 mg), front of 20 mL of a  $60 \text{ mg L}^{-1}$  BPA solution, for a stirring time of 24h at  $25^\circ C$ . Adsorption time was evaluated (0.25-24h), in experiments with 25 mg of AC and  $60 \text{ mg L}^{-1}$  of BPA at  $25^\circ C$ . The BPA's concentration influence in the adsorption was studied ranging [BPA] from 3-150  $\text{mg L}^{-1}$ , keeping 25 mg of AC and 6h stirring time. Solution pH was also measured after AC's mass and [BPA] studies. In all cases ACs and BPA solution were put in Erlenmeyer flasks (125 mL), shaking at 230 rpm in a thermostated shaker. The final solutions from the adsorption tests were read by electronic absorption spectroscopy in the UV/visible region, at 226 nm. Not all results will be presented here, for the lack of space.

## **3. Results and Discussion**

Plant litter yields 15.98% in biochar production. The yield for activated carbon production increases considerably with yields of 55.14%, 48.42% and 39.64% for P10, P20 and P40 respectively. This higher yield for ACs relates to the reactions between phosphoric acid and the biomass, such as dehydration and breaking of bonds, followed by redistribution of biopolymers through the lignocellulosic material, caused by crosslinking reactions (increasing aromatic character) and formation of phosphate and polyphosphate linkages between biomass' fragments. Converting matter that would otherwise volatilize, into bulk carbonaceous material, increasing pyrolysis yield [6]. In contrast, as activating agent concentration increases, the yield of activated carbon production decreases. This can be due to higher  $H_3PO_4$  concentrations contributing to the formation of less thermally stable species, releasing more volatile compounds [7].

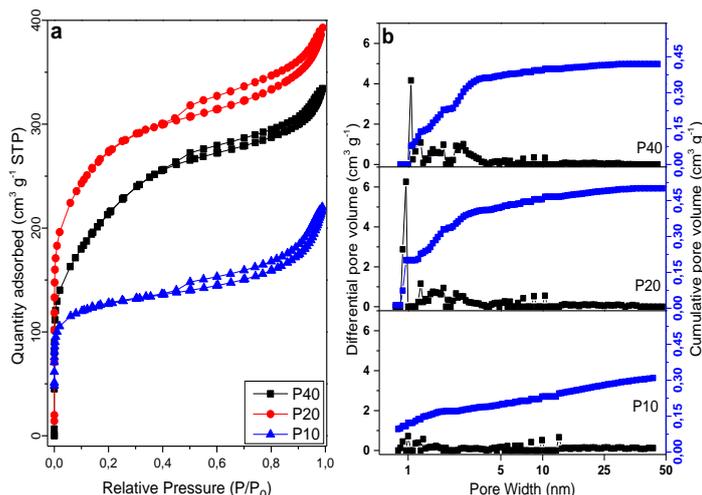


Fig. 1 Nitrogen sorption isotherms (a) and pore distribution obtained by NLDFT (b)

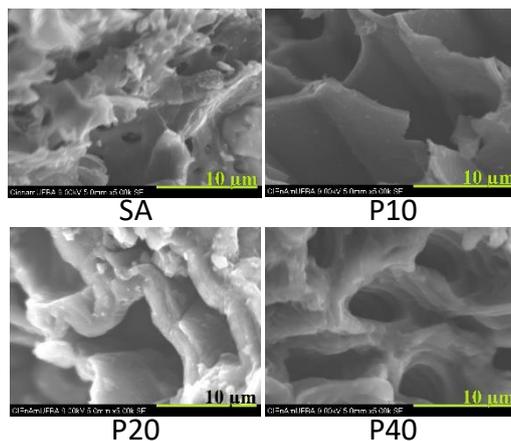
Fig. 1(a) shows the ACs' N<sub>2</sub> sorption isotherms. Sample P10 shows strong nitrogen adsorption at low pressures P/P<sup>0</sup>, indicating the presence of micropores. The isotherm corresponding to P10 shows the appearance of Point B (beginning of the curve's most linear section), which corresponds to a complete monolayer. The smaller orthogonality of this region found in the P20 and P40's isotherms indicates that the monolayer and multilayer filling occur mutually, indicating the presence of mesopores [8]. Raise relative pressure caused a slight slope in the adsorption branch until P/P<sup>0</sup> = 0.8, due to adsorption in pores larger than 4 nm. Soon after, the adsorption tends to infinite, at relative pressures close to P/P<sup>0</sup> = 1.0, due to capillary condensation. Thus, the isotherm can be classified as type I, in transition to type IV, characteristic of materials rich in micropores and with the presence of mesopores [8], as observed in the pore distribution (fig. 1(b), table 1). The isotherms (Fig. 1(a)) also present hystereses, attributed to adsorption metastability and/or network effect [8]. These hysteresis can be classified as H4 type, common in micro-mesoporous ACs, associated with an initial region with reversible micropore filling, followed by multilayer physisorption and capillary condensation [8].

Table 1 Textural analysis of activated carbons

Carbon	a <sub>S<sub>BET</sub></sub> (m <sup>2</sup> /g)	b <sub>S<sub>mic</sub></sub> (m <sup>2</sup> /g)	c <sub>TPV</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Volume (10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup> /g)								n
				V <sub>Micro</sub>				V <sub>Meso</sub>				
				V<0.7nm	V <sub>0.7-1.0nm</sub>	V <sub>1.0-2.0nm</sub>	TV Micro	V <sub>2-22.5nm</sub>	V <sub>22.5-37nm</sub>	V <sub>37-46nm</sub>	TV Meso	
P10	449	558	0.4059	966	257	492	1715	1036	261	81	1378	1
P20	969	1070	0.5009	131	1880	1348	3359	1516	133	1	1650	1
P40	757	789	0.4197	0	0	2319	2319	1818	60	0	1878	1

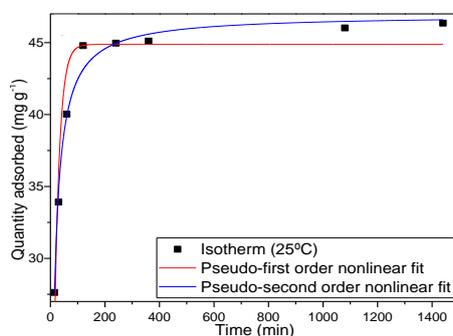
a: S<sub>BET</sub>, surface area calculated by the BET equation at P/P<sup>0</sup> = 0.05-0.2. b: S<sub>mic</sub>, micropore surface area calculated by the Dubinin-Astakhov method. c: TPV, total pore volume calculated by the Non-Local Density Functional Theory method. TV: Total Volume.

Fig. 2 displays biochar and ACs' SEM images. Sample SA presents irregular morphology, formed by large shallow cavities. Activation with phosphoric acid caused the decomposition of part of the macrocomponents forming large open and deep cavities, similar to tubes grouped in parallel, in materials P10, P20 and P40. Acid-catalyzed dehydration reactions may explain the presence of larger cavities in activated carbons, compared to the ones seen in SA [9]. AC's FTIR analysis pointed towards surface aromaticity, as well as superficial groups such as O—H, P=O, P—O—C and P=OOH.



**Fig. 2** SEM images

Materials characterization was followed by BPA removal studies. Carbon P10's mass variation test showed an increasing percentage of removal, reaching a maximum of 84% with 100 mg of adsorbent. Samples P20 and P40 showed a removal efficiency of 97% with 25 mg. At last, P20 was selected for further studies, because it achieved high removal with lower mass than P10 and used less phosphoric acid in the activation, when compared to P40, being more environmentally and economically viable. In equilibrium time studies (Fig. 3), P20 reached 94% BPA removal between 2-6h and an evident growth of removal percentage within 2h. There is also a less steep growth after that period, suggesting that in longer periods the removal yield may increase even more. Initially, more collisions occur between BPA-BPA and BPA-P20, easing BPA diffusion in the solution and boundary layer, as well as the entry of these molecules into P20's pores. As expected, with the increase of occupied sites in the adsorbent surface, there is a weakening in the driving force for adsorbate transport to AC's surface [10], reaching close to 97% only after 24h. However, to facilitate experimental cycles dynamics, the next studies were performed in 6h. BPA's initial concentration variation study, showed that P20's surface was saturated, from an initial concentration of 30 mg L<sup>-1</sup> onwards. Solutions pH, measured after AC's mass and initial BPA concentration variation tests, were in the range of 6-7. Which are close to pH in sewage treatment plants, confirming that pH control isn't necessary.



**Fig. 3** Nonlinear fit of pseudo-first and pseudo-second order models

Kinetic studies are displayed in fig. 3 and 4. It can be observed from fig. 3 that the pseudo-second order model is the one that best suited the experimental data, with an  $R^2_{adj}$  (0.9863) closer to 1, than that of the pseudo-first order model (0.9125). Hence this is an indication that P20 is abundant in active sites and the process is controlled by adsorption onto active sites [11]. Observing BPA's adsorption isotherm in fig. 4, it is noted that, between the models fitted, the one that best fit was Langmuir's, as its  $R^2_{adj}$  value is closer to 1 (0.9507 compared to 0.8955 for

Freundlich's). As Langmuir's model Assumes that adsorption occurs in a monolayer on a homogeneous adsorbent's surface, this is evidence that the adsorption of BPA by P20 occurs primarily on a monolayer [12]. P20 has a maximum BPA adsorption capacity to form a monolayer of 174.63 mg g<sup>-1</sup>.

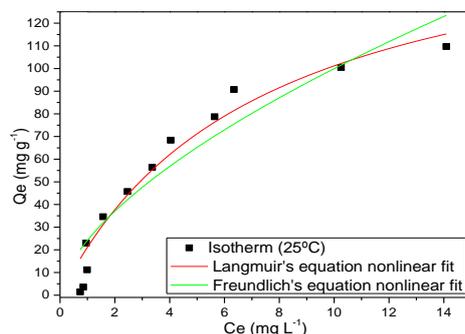


Fig. 4 Isotherm with Langmuir and Freundlich models nonlinear fits

#### 4. Conclusions

Plant litter proved to be a good precursor for the production of activated carbons, using hydrothermal pretreatment and activation by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The impregnation ratio to obtain the best surface area (969 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and total pore volume (0.5009 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) was 0.8 (P20). The process of bisphenol-A adsorption by P20 is consistent with the pseudo-second order model, inferring that P20 is an adsorbent rich in active sites and the process is controlled by BPA's adsorption onto active sites. Bisphenol-A adsorption by P20 primarily occurs in a monolayer, and P20 has a maximum bisphenol-A adsorption capacity to form a monolayer of 174.63 mg g<sup>-1</sup>, at 25°C.

#### Acknowledgments

This study was financed in part by the CNPq, the National Council for Scientific and Technological Development (Process: 441264/2017-4) — Brazil.

#### References

- [1] BARCELÓ, D.; LÓPEZ, M. J. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. **Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla**, 2008.
- [2] RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.
- [3] RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. Properties, threats, and methods of analysis of bisphenol A and its derivatives. **Acta chromatographica**, v. 16, p. 7, 2006.
- [4] VOM SAAL, F. S.; VANDENBERG, L. N. Update on the health effects of bisphenol A: Overwhelming evidence of harm. **Endocrinology**, v. 162, n. 3, p. bqaa171, 2021.
- [5] NOR, N. M. et al. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 658-666, 2013.
- [6] JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Carbon**, v. 36, n. 7-8, p. 1085-1097, 1998.
- [7] BHATI, S. et al. Study on effect of chemical impregnation on the surface and porous characteristics of activated carbon fabric prepared from viscose rayon. **Carbon Letters**, v. 15, n. 1, p. 45-49, Jan 2014.
- [8] THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- [9] BENADDI, H. et al. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. **Carbon (New York, NY)**, v. 36, n. 3, p. 306-309, 1998.

- [10] SHI, S. et al. Robust Taguchi Optimization of Activated Carbon Preparation from Phragmites australis for Bisphenol A Adsorption. *Environmental Engineering Science*, v. 37, n. 5, p. 337-345, 2020.
- [11] WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of hazardous materials*, v. 390, p. 122156, 2020.
- [12] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

## CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DA CASCA DE CACAU E OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

L.O. Galvão<sup>1\*</sup>; G. L. Lima<sup>1</sup>, R.A. Fiuza Jr.<sup>2</sup>, A.J.S. Mascarenhas<sup>2</sup>, R. De Paula<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – Centro de Formação de Professores/Amargosa-BA;

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia – Departamento de Química Geral e Inorgânica/Salvador-BA

\*luriiegalvao@gmail.com

### Resumo

A utilização de biomassa tem se mostrado uma alternativa econômica viável para gerar produtos de alto potencial científico e tecnológico. A casca do cacau é o principal resíduo gerado durante o processo de seu beneficiamento, correspondendo a 80% do peso do fruto, se tornando uma fonte viável para o desenvolvimento de materiais adsorventes. Os resultados obtidos para teor de umidade (11,2%), de cinzas (6,77%), voláteis (79,68%), carbono fixo (2,36%) e minerais (por EDX) apontaram valores concordantes com dados reportados na literatura da área. O carvão ativado produzido neste estudo apresentou rendimento de 26%. A partir destes resultados preliminares, observou-se que o resíduo da casca de cacau apresenta características adequadas para serem utilizadas no desenvolvimento de materiais adsorventes para a remoção de substâncias potencialmente tóxicas.

**Palavras-chave:** Caracterização, biomassa, casca de cacau, carvão ativado

### Abstract

The use of biomass has been shown to be a viable economic alternative for the generation of products with high scientific and technological potential. Cocoa husk is the main residue generated during the processing process, corresponding to 80% of the fruit weight, becoming a viable source for the development of adsorbent materials. The results obtained for moisture (11.2%), ash (6.77%), volatiles (79.68%), fixed carbon (2.36%) and minerals (by EDX) are in agreement with the literature. The activated charcoal produced in this study had a yield of 26%. From these preliminary results, it was observed that the cocoa husk biomass has adequate characteristics to be used in the development of adsorbent materials for the removal of potentially toxic substances.

**Keywords:** Characterization, biomass, cocoa husk, activated carbon

## 1. Introdução

A utilização de biomassa lignocelulósica na produção de carvão ativado tem sido um método bastante explorado atualmente por apresentar resultados significativos na remoção de poluentes em água por meio de adsorção. A biomassa é constituída basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e, eventualmente, enxofre. As paredes celulares de biomassa são formadas de microfibrilas de celulose, rodeadas por uma matriz de hemicelulose e lignina [1].

O cacauzeiro é uma planta nativa das matas equatoriais da região amazônica, pertencente à família das *Sterculiaceae*, do gênero *Theobroma* e espécie *Theobroma cacao*. O cacau é classificado sob duas variedades, denominados como *Criollo* e *Forastero*, a hibridização entre *Forastero* e *Criollo* dá origem a outra variedade conhecido como *Trinitário* [2].

Durante o beneficiamento do cacau na produção de produtos para indústria alimentícia, são gerados vários resíduos, sendo a maior parte desse resíduo a casca do cacau, que corresponde cerca de 80% do peso do fruto [3]. Diante da importância de ser desenvolvido alternativas viáveis para o tratamento dos resíduos obtidos do cacau, que são descartados em grande quantidade sob o solo e exposto a proliferação, o objetivo desse estudo foi identificar a composição química da biomassa da casca de cacau através da análise imediata e da análise de espectroscopia de raios X por dispersão (EDX) e avaliar o seu potencial de conversão térmica para a obtenção de carvão ativado, com o propósito de explorar as potencialidades de aplicação do carvão ativado na remoção de poluentes potencialmente tóxicos.

## 2. Materiais e métodos

## 2.1. Materiais

Os materiais utilizados foram de grau P.A. ou superior e foram usados sem tratamento prévio (HCl 35%, gás N<sub>2</sub>). As cascas de cacau foram coletadas em uma zona rural da cidade de Amargosa/BA. Dentre a instrumentação usual, é importante destacar a peneira granulométrica (80 mesh) e mufla. Para a produção do carvão ativado, empregou-se um forno tubular EDG - FT- HI e um Reator em aço inox (diâmetro interno  $\phi = 5,0$  cm).

## 2.2. Metodologia

### 2.2.1. Preparação do material precursor

As cascas de cacau foram pesadas e cortadas em pedaços pequenos e, em seguida, foram submetidas a secagem seguindo o procedimento estabelecido por Lopes [4].

### 2.2.2. Caracterização da biomassa do cacau

Para a determinação do teor de cinzas, utilizou-se o método ASTM E1755. O teor foi obtido através da equação (1).

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_i - m_f}{(m_i - m_c)} * 100 \quad (1)$$

Em que  $m_i$  = massa inicial do conjunto;  $m_f$  = massa final do conjunto (g).  $m_c$  = massa do cadinho.

Para determinação do teor de voláteis e de carbono fixo, utilizou-se o método ASTM D5832 e o teor foi obtido através da equação (2).

$$\text{Teor de voláteis (\%)} = \frac{C - D}{C - B} * 100 \quad (2)$$

Onde, B = massa do cadinho + tampa (g); C = massa do cadinho + tampa + amostra (g); D = massa do cadinho + tampa + de-volatilizado amostra (g);

Com os valores de material volátil e de cinzas, obteve-se o teor de carbono fixo através da equação (3).

$$CF(\%) = 100 - (\% \text{ em cinzas} + \% \text{ em voláteis}) \quad (3)$$

A análise elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) foi realizada em um equipamento EDX720 da Shimadzu. As amostras das cinzas da biomassa de cacau foram analisadas na forma de pó, em um suporte de polipropileno, empregando uma fonte de Rh e monocromador de Mo, no modo semiquantitativo.

### 2.2.3. Obtenção do carvão ativado

A pirólise para a produção de carvão ativado foi realizada com uma massa de 94,77g da amostra de biomassa de cacau em um reator ( $\phi = 5,0$  cm), na vertical, utilizando um forno tubular, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) com vazão volumétrica de 150 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup> até 800°C, permanecendo nesta temperatura durante 2 h. Após completar o tempo de reação, o carvão foi retirado do reator. Após a secagem o carvão ativado foi macerado e pesado. Para calcular o rendimento do carvão ativado, utilizou a equação (4).

$$R_{CA}(\%) = \frac{m_{CA}}{m_p} * 100\% \quad (4)$$

Em que,  $R_{CA}$  = Rendimento do carvão ativado (%);  $m_{CA}$  = massa do carvão ativado (g);  $m_p$  = massa do material precursor (g).

### 3. Resultados e Discussões

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise imediata da casca do cacau deste trabalho e valores encontrados na literatura para o mesmo tipo de biomassa.

Tab. 1. Resultados da análise imediata da biomassa da casca do cacau e valores reportados na literatura.

Parâmetro	Valor obtido	Literatura		
		Ref. [5]	Ref. [6]	Ref. [7]
Teor de umidade, %	11,2	10,29	-	6,3
Teor de cinzas, %	6,767	10,8	7,5	8,3
Teor de voláteis, %	79,678	68,41	81,0	74,1
Teor de carbono fixo, %	2,355	10,43	11,5	17,6

Os parâmetros avaliados estão em boa concordância com resultados publicados. Destes, destaca-se que o valor no teor de voláteis, cuja quantidade pode facilitar a combustão a baixas temperaturas, sendo um parâmetro interessante para a produção de bio-óleo [5]. O teor de carbono fixo é baixo frente aos valores publicados. Valores elevados facilitam o processo de conversão, diminuindo tempo de residência para o alcance da combustão completa [6]. Segundo Almeida [7], isso pode ocorrer devido a uma variedade de fatores característicos da biomassa como por exemplo, localização geográfica, idade da planta, clima e condições do solo. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos da análise das cinzas da biomassa do cacau por EDX.

Tab. 2. Composição elementar da cinza da biomassa obtida por EDX.

Analito	K	Ca	Mg	Fe	S	P	Zn
Teor, %	79,53	14,34	0,99	2,17	0,88	0,63	0,36
Desvio	± 1,02	± 0,16	± 1,05	± 0,13	± 0,02	± 0,01	± 0,04
Analito	Rb	Mn	Cr	Si	Cu	Sr	
Teor, %	0,30	0,25	0,08	0,23	0,12	0,13	
Desvio	± 0,01	± 0,017	± 0,13	± 0,06	± 0,01	± 0,003	

A análise elementar por EDX para as cinzas revelou maior concentração dos elementos potássio (K) e cálcio (Ca). A elevada concentração de potássio e cálcio pode gerar a formação de compostos com menor temperatura de fusão nas cinzas e, em consequência disso, pode ocorrer uma deposição nos reatores de conversão térmica e redução das taxas de transferência de massa. Devido a isso, indica-se utilizar temperaturas mais baixas no processo ou realizar a combustão com outro elemento de maior temperatura de fusão das cinzas [8].

O rendimento obtido na preparação do carvão ativado a partir da biomassa de cacau neste estudo foi 25,95%. No trabalho desenvolvido por Coutinho [6], o rendimento foi de 38,87% utilizando uma temperatura de ativação de 380 ° C e um rendimento de 38,76% foi obtido por Gonçalves [9] utilizando uma temperatura de ativação de 500 ° C. Durante o processo de preparação do carvão, houve combustão espontânea após retirá-lo do reator. Deste modo, baixando o rendimento. A diferença entre o resultado aqui reportado e os valores publicados pode ser atribuída pela diferença na temperatura de ativação utilizada no processo, visto que este parâmetro e o diâmetro das partículas influenciam diretamente no rendimento do carvão

ativado [9]. Estudos apontam que quanto menor o diâmetro das partículas e menor a temperatura de ativação, melhor é o rendimento obtido [9].

#### 4. Conclusões

Por se tratar de um resultado preliminar, concluiu-se que os resíduos da biomassa de cacau avaliados nesse estudo apresentam características adequadas para a produção de carvão ativado. Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, sendo as pequenas diferenças encontradas atribuídas a variáveis externas ao processo. Do mesmo modo, o rendimento obtido de carvão ativado diferiu-se dos valores publicados, principalmente, pela diferença na temperatura de ativação utilizada neste trabalho. O uso desta biomassa é uma alternativa interessante para a produção de material de valor agregado, despertando possível projeto social de coleta seletiva. A avaliação das características de superfície do carvão ativado produzido está em curso, bem como os estudos de aplicação na remoção de substâncias potencialmente tóxicas.

#### Agradecimentos

Ao programa PIBIC/UFRB e ao CNPq pela bolsa PIBITI nº 22184/2021-1

#### Referências

- [1] VIEIRA, G. E. G.; et al. **Biomassa: uma visão dos processos de pirólise**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/9227/20160387e8fbd3e7d7c3be6e266fc22fe278.pdf>>. Acesso em: 29 de julho de 2021.
- [2] SENAR - Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Cacau: produção, manejo e colheita / Serviço Nacional de Aprendizagem Rural**. Coleção Senar, 145p. Brasília, 2018. Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/assets/arquivos/215-CACAU.pdf>>. Acesso em: 29 de Julho de 2021.
- [3] PINHEIRO, I. R.; SILVA, R. O. **Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos da Indústria Cacaueira**. Blucher Proceedings, 2016. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/vsequfes2016/022.pdf>>. Acesso em: 29 de julho de 2021.
- [4] LIMA, G. L. **Desenvolvimento e aplicação de bio-adsorventes e catalisadores magnéticos derivados de resíduos de biomassa**. Tese (Doutorado-Química) – Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2018.
- [5] DUKU, M. H. **Bio-oil production from Lignocellulosic biomass using fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor**. 2014. Tese de Doutorado. NKRUH UNIVERSITY. Disponível em: <<http://ir.knust.edu.gh/bitstream/123456789/7101/1/BIO-OIL%20PRODUCTION%20FROM%20LIGNOCELLULOSIC%20BIOMASS%20USING.pdf>>. Acesso em: 31 de Julho de 2021.
- [6] COUTINHO, B. A. **Aspectos fundamentais da pirólise da casca de cacau: análise da cinética do processo e dos efeitos de condições operacionais sobre os produtos**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, São Mateus, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufes.br/jspui/handle/10/8466>>. Acesso em: 31 de Julho de 2021.
- [7] ALMEIDA, P. S. **Análise da fluidodinâmica da casca de cacau em leito de jorro estudo experimental e simulação via cfd**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Disponível em: <[https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/5356/1/tese\\_9535\\_Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Priscilla%20S%20Almeida%20%20vers%C3%A3o%20inicial.pdf](https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/5356/1/tese_9535_Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Priscilla%20S%20Almeida%20%20vers%C3%A3o%20inicial.pdf)>. Acesso em 31 de Julho de 2021.
- [8] MARCELINO, M.M. **Biomassa residual do coco para obtenção de energia e intermediários químicos via gaseificação: caracterização, modelagem e simulação**. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial) Universidade Federal da Bahia, UFBA - UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, 2017. Disponível em: <<http://www.pei.ufba.br/sites/pei.ufba.br/files/marcelamagalhaes.pdf>>. Acesso em 31 de Julho de 2021.
- [9] GONÇALVES, M. S. **Imobilização de lipase em carvão ativado produzido a partir da biomassa fermentada, aplicado na produção de compostos aromáticos**. Dissertação (Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia-UESB), 2021. 78f. Disponível em: <<http://www2.uesb.br/ppg/ppgecal/wp-content/uploads/2021/03/Vers%C3%A3o-Final-Disserta%C3%A7%C3%A3o-M%C3%A1rcia.pdf>>. Acesso em 03 de Agosto de 2021.

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE

G.P. Almeida<sup>1\*</sup>; E.L. Romão<sup>1</sup>, M.C. Kasemodel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena –  
Departamento de Ciências Básicas e Ambientais

\*grazielle.pa@usp.br

### Resumo

A biomassa e seus resíduos estão disponíveis em grandes quantidades em diversas fontes e vem sendo amplamente utilizados na geração de energia. Alguns inconvenientes tais como alto teor de umidade, cinzas com baixo ponto de fusão e baixa densidade que afetam o processo de combustão, limitam sua utilização como biocombustível. Muitos destes resíduos podem ser empregados para a produção de biocarvão e utilizados na remediação de áreas contaminadas. O tipo de resíduo e os parâmetros de processo são fundamentais na qualidade e aplicação do biocarvão. Para isto, se faz necessário a utilização de técnicas de análises para caracterização do biocarvão. Desta forma, este trabalho tem por objetivo apresentar as análises normalmente utilizadas para caracterização do biocarvão visando sua aplicação como adsorvente em áreas contaminadas, o que levou a elaboração de um guia prático de laboratório, com a descrição de forma simples das metodologias como material de consulta para alunos e profissionais que estão ingressando nesta área de pesquisa.

### Abstract

Biomass and its residues are available in large quantities from various sources and have been used in energy generation. Some inconveniences such as high moisture content, ash with low melting point and low density that affect the combustion process, limit its use as a biofuel. Many of these residues can be used as biochar in the remediation of contaminated areas. The type of residue and the process parameters are fundamental for the quality and application of biochar. For this, it is necessary to use analysis techniques for the characterization of biochar. Thus, this work aims to present the analyzes normally used to characterize biochar specific students its application as an adsorbent in contaminated areas, which led to the development of a practical laboratory guide, with a simple description of the methodologies as reference material for are entering this area of research.

**Palavras-chave:** Biocarvão, Adsorção, Caracterização, Metodologias, Guia prático.

### 1. Introdução

As biomassas lignocelulósicas e seus resíduos vem sendo utilizadas em diversas aplicações devido a sua grande disponibilidade no Brasil. Existe uma grande aplicação como biocombustível para geração de energia, mas a biomassa na sua forma bruta possui algumas dificuldades na utilização como a natureza fibrosa, propriedades físicas sem uniformidade, o baixo teor de carbono fixo, alto teor de matéria volátil, baixa densidade energética, natureza higroscópica, baixa densidade e alto teor de cinzas [1]. Algumas biomassas possuem alto teor de umidade, da ordem de (45 - 60%) dificulta o controle do processo durante a queima e tendo um impacto negativo sobre a produção de energia, ocasionando a redução do poder calorífico [2]. O alto teor de cinzas também é outra limitação quanto ao uso da biomassa como biocombustível pelo fato de levar a formação de depósitos e incrustações ocasionando corrosão nas caldeiras.

A disposição inadequada de resíduos tem ocasionado em um aumento do número de áreas contaminadas; como poluição do solo e das águas (superficiais e subterrâneas). Estudos vêm sendo realizados em busca de processos para reduzir a contaminação. Assim, o processo de adsorção é considerado uma das melhores alternativas, em termos de facilidade de operação e eficiência, para o tratamento de áreas contaminadas [3].

Devido ao alto custo dos produtos utilizados na adsorção, como é o caso do carvão ativado, a biomassa e os resíduos lignocelulósicos vêm se destacando na remediação de áreas contaminadas sendo que os inconvenientes relatados para geração de energia, não interferem nessa aplicação. Nesse sentido, alguns trabalhos têm utilizado o “biocarvão” produzido através

de processo termoquímicos, como material adsorvente, [3-4] produzido de diferentes tipos de biomassas e resíduos agrícolas. O biocarvão é um produto que possui porosidade desenvolvida, é capaz de adsorver gases, líquidos ou impurezas e também pode passar por processo de ativação para melhorar sua eficiência de adsorção.

Com o aumento da preocupação com o meio ambiente e versatilidade de utilização do biocarvão para tratamentos de água e ar, existe uma grande tendência do mercado para o desenvolvimento desta tecnologia.

A conversão termoquímica é o processo mais comum para produção do biocarvão, podendo ser obtido por pirólise, carbonização hidrotérmica, gaseificação, torrefação e carbonização instantânea. Cada técnica possui suas especificidades de processo como: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, rendimento dos produtos, tipo de reator, etc., podendo ser adotada conforme o interesse da pesquisa [5]. O biocarvão, também denominado “biochar” é a fração sólida obtida no processo e para cada condição o produto obtido apresenta diferentes características, sendo fundamental a realização de análises para caracterização e aplicação do biocarvão.

A caracterização é uma etapa importante para determinar a capacidade adsorvente do biocarvão na remoção de poluentes durante sua aplicação. Assim, este trabalho teve como objetivo verificar quais as principais técnicas de análises vêm sendo utilizadas para caracterização de biocarvão utilizado como adsorvente de contaminantes ambientais e elaborar um material de fácil acesso aos alunos e profissionais que pretendem trabalhar na área.

## **2. Materiais e métodos**

### 2.1. Materiais

Este trabalho trata-se de um levantamento de dados bibliográficos sobre técnicas de análises de biocarvão, assim foram utilizadas como fonte de informações dissertações, teses e artigos pesquisa em arquivos públicos oriundo de trabalhos da área de biocarvão com aplicações como material adsorvente.

### 2.2. Metodologia

A metodologia desenvolvida neste trabalho trata-se de um estudo de caso com abordagem qualitativa do tipo bibliográfica. A pesquisa bibliográfica é baseada em uma análise documental em um conjunto de fontes de trabalhos de maior interesse ao tema, na forma de coletar informações, analisar e interpretar visando uma conclusão.

O levantamento de dados foi realizado por meio de plataformas digitais de informações “on-line” de instituições de ensino.

Fez parte desse trabalho a descrição do princípio e finalidade das análises e a elaboração de um guia prático com a descrição de forma simples, das normas utilizadas para as análises durante a atividade no laboratório.

## **3. Resultados e Discussões**

As técnicas de caracterização do biocarvão são baseadas na sua estrutura, nos grupos funcionais de superfície e na composição elementar. Inúmeras técnicas são relatadas para caracterização do biocarvão, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), etc., como mostrado na Figura 1 [5] e alguns autores ainda acrescentam as análises elementar e imediata.

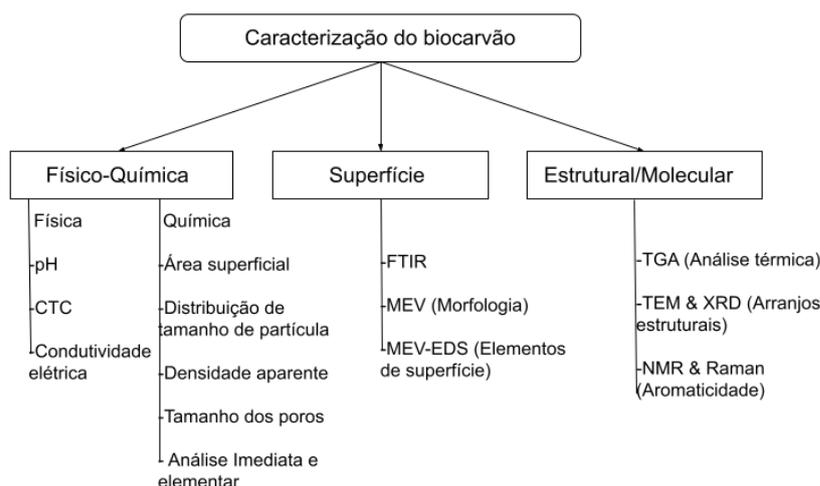


Fig. 1. Caracterização físico-química, superfície e estrutural do biocarvão [5]

Essas técnicas são baseadas nas características físico-químicas, de superfície e estrutural do material com o objetivo de determinar a capacidade de remover poluentes do meio ambiente. Como por exemplo, a influência do pH. Este parâmetro parece simples, mas é importante por ter um efeito significativo na capacidade adsorviva do material, uma vez que influencia interações eletrostáticas entre a carga superficial e os íons dissociados no meio. O pH irá determinar a carga da superfície do adsorvente e “governar” as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, é um índice que informa a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH [6].

Dada a importância da caracterização detalhada do biocarvão a ser aplicado com a finalidade de remediação de áreas contaminadas, foi elaborado um guia com algumas análises de laboratório. O guia é intitulado “guia prático para caracterização de biocarvão como material adsorvente” e nele são detalhadas as análises listadas na ramificação físico-química e modo de preparo das amostras para as análises da ramificação superfície listadas na Fig. 1. Na Figura 2 é apresentado um exemplo da página deste guia.

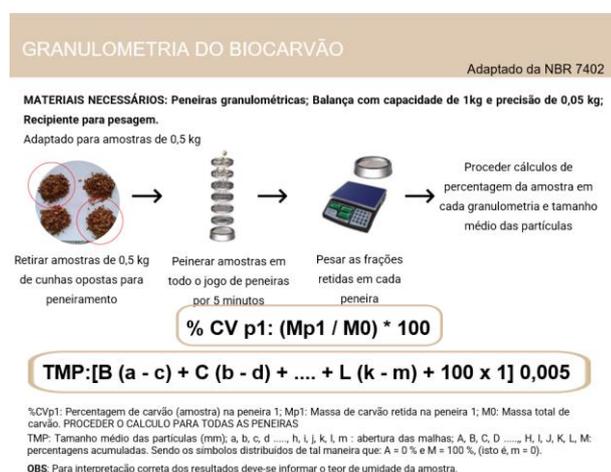


Figura 2 – Modelo de uma técnica de análise do guia prático

Os métodos de caracterização do biocarvão vêm progredindo devido aos desenvolvimentos de novas técnicas e aplicações [5]. Entender os princípios das técnicas e apresentar as análises

para caracterização de forma simples tende uma melhor aplicação do carvão, uma vez que este emergiu como uma fonte alternativa de descontaminação para o meio ambiente.

#### 4. Conclusões

O biocarvão é um recurso renovável que tem apresentado características para lidar com muitos problemas ambientais, atuando na descontaminação do solo, do meio aquoso e gasoso. A produção de biocarvão pode advir de uma ampla variedade de matéria-prima e ser tratado por diversos processos termoquímicos e em diferentes condições de temperatura, tendo suas características influenciados para atuar como adsorvente. O desenvolvimento do biocarvão está focado no aprimoramento de suas propriedades, assim a importância evidenciar o princípio das técnicas de análises e a criação de um guia como forma a facilitar e simplificar o dia a dia no laboratório. Dado o grande número de análises necessárias para caracterização das propriedades do biocarvão e a ausência de um manual de análises específico para este tipo de material, o guia prático elaborado serve como uma ferramenta para os alunos e profissionais que pretendem atuar nesta área de pesquisa.

#### Agradecimentos

Ao Programa Unificado de Bolsas da Universidade de São Paulo (PUB/USP) pela bolsa concedida a aluna para o desenvolvimento deste trabalho.

#### Referências

- [1] NHUCHHEN, D. R.; BASU, P.; ARCHARYA, B. A comprehensive review on biomass torrefaction. **International Journal of Renewable Energy & Biofuels**, v. 2014, 2014.
- [2] ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VASQUEZ, R. V. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4849–4854, Jan. 2011.
- [3] LI, L.; YANG, M.; LU, Q.; ZHU, W.; MA, H.; DAI, L. Oxygen-rich biochar from torrefaction: A versatile adsorbent for water pollution control. **Bioresource Technology**, v. 294, 122142, Sep. 2019.
- [4] WAN, J.; LIU, L.; AYUB, K. S.; ZHANG, W.; SHEN, G.; HU, S.; QIAN, X. Characterization and adsorption performance of biochars derived from three key biomass constituents. **Fuel**, v. 269, 117142, Jun. 2020.
- [5] YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; VARJANI, S.; SARAVANAN, A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports**, 28, Dez. 2020.
- [6] GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. **Tese de Doutorado** em Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2018, 324p. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-13092018-144036/pt-br.php>>. Acesso em 10 ago. 2021.

## CARVÕES SULFONADOS COMO CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS

Gabrielle M. Reis<sup>1\*</sup>; Renan S. Nunes<sup>1</sup>; Dalmo Mandelli<sup>1</sup>, Wagner A. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC – Centro de Ciências Naturais e Humanas - Santo André, Brasil

\*gabriellemathiasr@gmail.com

### Resumo

Recentemente, há necessidade de substituir os produtos oriundos do petróleo por produtos renováveis e ambientalmente amigáveis. A biomassa tem se mostrado promissora na obtenção do 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), produto plataforma de interesse industrial. Dessa forma, inúmeras pesquisas envolvendo a conversão de carboidratos têm sido realizadas. Este trabalho visou a preparação de carvões sulfonados para atuarem como catalisadores na reação de desidratação da frutose à 5-HMF. Os carvões foram produzidos a partir do glicerol e da glicose, utilizando a metodologia de carbonização e sulfonação *in situ* na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Com aquecimento promovido por radiação micro-ondas, os carvões sulfonados permitiram converter 46% de frutose em 300 s, utilizando uma solução de frutose a 5% em DMSO e catalisador a 5% em peso. Além disso, o presente trabalho evidenciou a importância de se considerar a relação entre a área superficial e a quantidade dos grupos ácidos em estudos catalíticos.

**Palavras-chave:** Carvões Sulfonados; Desidratação da Frutose; 5-HMF; Densidade superficial; Catálise.

### 1. Introdução

A biomassa é uma das alternativas sustentáveis e renováveis na produção de insumos químicos e energia para a substituição de combustíveis fósseis. Pesquisas tem tido um grande avanço na transformação da biomassa envolvendo a conversão de carboidratos do tipo C<sub>6</sub> em um intermediário plataforma de suma importância na indústria química, o 5-hidroximetilfurfural. Dentre os carboidratos, a frutose tem se mostrado como o substrato mais atraente para este fim [1].

O 5-HMF foi listado pelo Departamento de Energia dos EUA como uma molécula plataforma. devido à sua estrutura química versátil, a qual possibilita a sua utilização como molécula de partida na síntese de produtos químicos sustentáveis e de alto valor agregado, com o intuito de substituir os derivados do petróleo [2]. No entanto, a obtenção do 5-HMF de forma sustentável ainda requer a superação de alguns obstáculos, em virtude das reações de polimerização cruzada, que dão origem à huminas, as quais são responsáveis pela queda do rendimento e da seletividade do 5-HMF [1].

Uma maneira de evitar estas interferências negativas é pela utilização de catalisadores ativos e meios de aquecimento que acelerem a reação de conversão da frutose. Os carvões sulfonados (CS) são um dos catalisadores promissores, visto que os CS possuem baixo custo e capacidade catalítica. Além disso, podem atuar como suporte de sítios ácidos de Brønsted na desidratação da frutose à 5-HMF e são obtidos a partir de resíduos ou subprodutos agroindustriais, contribuindo para a Economia Circular [3]. Em relação ao meio de aquecimento, a utilização do aquecimento por radiação via micro-ondas são preferíveis em relação ao aquecimento convencional, devido à capacidade de redução do tempo reacional e rápido aumento de temperatura, diminuindo assim a ocorrência das reações de polimerização cruzada [4].

Este trabalho visou a produção de CS a partir de glicose e glicerol via carbonização *in situ*. A reação de desidratação da frutose foi conduzida sob aquecimento convencional ou micro-ondas em sistema solvente DMSO, a fim de otimizar as condições para a formação do 5-HMF de forma mais seletiva, evitando as reações colaterais.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Os carvões sulfonados foram preparados utilizando os precursores glicerol e glicose adquiridos na LabSynth (Diadema - SP). Para carbonizar e ancorar grupos sulfônicos nos catalisadores utilizou-se o ácido sulfúrico (>98%) (LabSynth, Diadema-SP). Os materiais sólidos foram lavados com acetona (>98%) da empresa Cosmoquímica Indústria e Comércio (Barueri-SP). Na avaliação catalítica dos carvões sulfonados utilizou-se D(-)-Frutose(>99%) (Sigma Aldrich, São Paulo, SP) em Dimetilsulfóxido (>99,9 %)(LabSynth, Diadema-SP). Compostos como D(-)-Glicose (>99%) (LabSynth, Diadema-SP), D(-)-Frutose(>99%) (Sigma Aldrich, São Paulo, SP), Ácido Levúlinico (Sigma, São Paulo-SP) e Ácido Fórmico (Sigma, São Paulo-SP) foram aplicados para calibrar o instrumento de análise, HPLC High Performance LiquidChromatography (HPLC).

### 2.2. Metodologia

Os carvões sulfonados (CS) foram produzidos pelo processo de carbonização assistida por ácido, utilizando como precursores glicerol ou glicose. Neste processo, o precursor (ou seja, 10 g de glicerol ou glicose) foi misturado com o volume necessário de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em um reator de aço inoxidável revestido com Teflon (80 mL) para obtenção dos CS. Posteriormente, o reator foi selado e aquecido em banho de óleo sob agitação magnética durante um intervalo de tempo necessário, proporcionando carbonização e sulfonação simultâneas. Os materiais obtidos foram lavados com água destilada para remover íons sulfato livres e com acetona (em um sistema Soxhlet) para remover a matéria orgânica restante. Ao final do processo, os CS obtidos foram secos a 60 °C e armazenados em frascos de vidro antes do uso.

Os CS foram nomeados como "OL(x)y-z" ou "OSE(x)y-z", onde "OL" e "OSE" indicam o precursor usado (OL para glicerol e OSE para glicose), "x" é a proporção de massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usada, "y" é o tempo de carbonização e "z" é a temperatura de carbonização. Por exemplo, um CS produzido com glicose usando a proporção de massa de glicose: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1: 3, tempo de carbonização de 1 h e temperatura de carbonização de 180°C foi denominado como "OSE(3)1h-180".

Para elucidar as características físico-químicas, foram utilizadas as técnicas de caracterização Espectroscopia no IV com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar (CHNS) e Teor de Cinzas, Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX), Fisissorção de N<sub>2</sub>, Difração de Raios-X, Titulações de Boehm, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Análise Térmica (TGA).

Testes catalíticos com os CS na reação de desidratação de frutose foram efetuadas em sistema convencional à banho de óleo e sob radiação via micro-ondas. A avaliação da atividade catalítica, sob aquecimento por micro-ondas, foi otimizada para promover a desidratação da frutose de modo mais brando possível. Reações em branco também foram testadas para verificar a atividade catalítica do solvente. Foram calculadas a conversão de frutose em produtos, rendimento e seletividade para os produtos identificados (5-HMF, ácido levúlinico e ácido fórmico).

## 3. Resultados e Discussões

O método de carbonização e sulfonação *in situ* utilizado sob condições brandas foi promissor ao desenvolver os CS. Este método de preparação mostrou ser possível obter catalisadores

ácidos ativos com capacidade catalítica para atuarem na reação de desidratação da frutose à 5-HMF. Os valores de grupos ácidos totais e grupos carboxílicos + sulfônicos para os CS foram, respectivamente: OL(3)0,25h-180 (3,00 e 1,1 mmol g<sup>-1</sup>), OSE(1)0,25h-120 (5,0 e 3 mmol g<sup>-1</sup>) e OSE(3)6h-180 (7,48 e 3 mmol g<sup>-1</sup>). Os resultados da caracterização por fisissorção de N<sub>2</sub> mostraram que os catalisadores preparados com o precursor de glicose, OSE(1)0,25h-120 e OSE(3)6h-180, possuíam 290 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 480 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de área superficial, respectivamente. Por outro lado, o CS preparado como precursor de glicose, OL(3)0,25h-180, apresentou 90 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Os testes catalíticos realizados sob aquecimento convencional e radiação via-micro-ondas estão mostrados na Fig.1. Como mostrado na Fig.1a, a reação em branco (na ausência de catalisador), obteve uma conversão de frutose de 20%, com rendimentos de 5-HMF insignificativos. Dessa forma, a frutose convertida, foi transformada, quase em sua totalidade, em huminas. Na mesma condição, nenhuma diferença entre os desempenhos dos CS foi observada. Neste caso, a média da conversão de frutose foi 45% com uma seletividade média para 5-HMF de 64,2%.

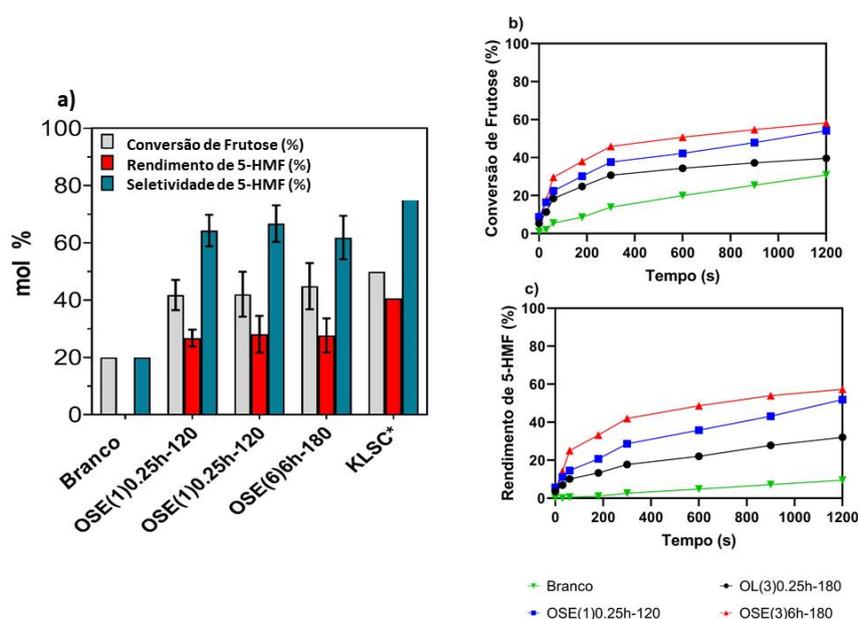


Fig.1 Atividade catalítica para os catalisadores OL(3)0,25h-180, OSE(1)0,25h-120 e OSE(3)6h-180. A reação de desidratação da frutose foi realizada com 5% em peso de frutose em DMSO, 5% em peso de catalisador em relação à frutose, 100 °C. a) Resultados de Conversão, Rendimento e Seletividade por 1h sob aquecimento convencional; Dados extraídos de trabalho anterior [3] b) Cinética da conversão de frutose sob radiação micro-ondas e c) Cinética do Rendimento de 5-HMF sob radiação micro-ondas.

Os catalisadores derivados de glicose (OSE(3)6h-180 e OSE(1)0,25h-120) exibiram uma quantidade maior de grupos ácidos e propriedades texturais mais desenvolvidas do que o catalisador derivado de glicerol (OL(3)0,25h-180). Apesar disso, os resultados obtidos sob aquecimento convencional foram iguais para esses catalisadores. Além dessas observações, o catalisador KLSC produzido em nosso trabalho anterior [3] também exibiu um desempenho semelhante quando comparado aos CS produzidos neste trabalho, mas com uma seletividade ligeiramente superior ao 5-HMF. Neste caso, KLSC possui uma grande quantidade de grupos ácidos, o que é comparável ao OSE(3)6h-180, mas as características texturais mais pobres entre os catalisadores.

Provavelmente, os sítios ativos de OL(3)0,25h-180 são mais facilmente acessíveis à frutose, uma vez que as propriedades texturais pobres desse catalisador significam que a maioria de seus grupos ácidos estão localizados na superfície externa ao invés de dentro dos poros. A mesma observação pode ser feita para KLSC [3]. Por outro lado, os sítios ativos dos carbonos derivados da glicose, que possuem propriedades texturais mais desenvolvidas, estão possivelmente distribuídos pelo interior dos poros; portanto, eles são possivelmente menos acessíveis à frutose, já que o substrato deve superar as barreiras de difusão adicionais para acessar esses sítios.

No estudo da atividade catalítica sob radiação micro-ondas (Fig.1b e 1c), a reação na ausência de catalisador obteve 30,8% de conversão de frutose e 9,5% de rendimento de 5-HMF após 1200s. A baixa seletividade nesse processo catalítico da reação em branco foi devido às reações de polimerização cruzada, promovidas pelo DMSO. De acordo com os resultados apresentados nas Fig.1b e 1c, os catalisadores reduziram o tempo necessário para promover a desidratação da frutose, além de obter 5-HMF de maneira mais seletiva. A conversão de frutose para OL(3)0,25h-180, após 1200s de reação, foi 39,6%. Já para OSE(1)0,25h-120 foi de 54%. O CS, OSE(3)6h-180, obteve uma conversão máxima de 58,2% neste mesmo tempo de reação.

Em ambos tipos de aquecimento, esses resultados implicam que a acessibilidade dos sítios ativos deve ser avaliada cuidadosamente para cada catalisador aplicado nesta reação. Portanto, ao analisar-se o desempenho catalítico de um catalisador é necessário avaliar a relação entre os sítios ácidos ativos e a área superficial, denominada como densidade dos grupos ácidos ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ )

#### 4. Conclusões

A metodologia empregada neste trabalho, a carbonização e sulfonação *in situ*, foi promissora na preparação dos CS, em virtude dos elevados grupo ácidos presentes em suas superfícies. Ao empregar os CS na reação de desidratação de frutose sob aquecimento convencional, verificou-se formação de huminas, as quais contribuíram para a queda da seletividade do 5-HMF. Em contrapartida, o aquecimento via radiação micro-ondas promoveu a redução do tempo da reação, por essa razão favoreceu uma reação mais rápida, reduzindo as reações de polimerização cruzada, aumentando a seletividade do 5-HMF. Utilizando esse tipo de aquecimento, houve uma redução do tempo de reação de 1h para 300s de reação (queda de ~92% do tempo reacional) para obtenção de resultado de conversão similar (~46%) ao obtido por aquecimento convencional (~ 45%), utilizando como catalisador OSE(3)6h-180. Este trabalho mostrou, também, a importância de se considerar a relação entre a área superficial e a quantidade dos grupos ácidos, a densidade de acidez superficial, ao invés de se analisar cada parâmetro separadamente.

#### Agradecimentos

Agradecimentos à FAPESP (2017/24931-4 e 2016/05006-5), CAPES, CNPq (404843/2018-2) e CEM/UFABC pelo financiamento e suporte experimental prestados.

#### Referências

- [1] M. Mantovani, D. Mandelli, M. Gonçalves, and W. A. Carvalho, "Fructose dehydration promoted by acidic catalysts obtained from biodiesel waste," *Chem Eng J*, vol. 348, no. April, pp. 860–869, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.059.
- [2] T. C. Tudino, R. S. Nunes, D. Mandelli, and W. A. Carvalho, "Influence of Dimethylsulfoxide and Dioxygen in the Fructose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural Mediated by Glycerol's Acidic Carbon," *Front Chem*, vol. 8, no. April, pp. 1–11, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00263.

- [3] R. S. Nunes, T. C. Tudino, L. M. Vieira, D. Mandelli, and W. A. Carvalho, "Rational production of highly acidic sulfonated carbons from kraft lignins employing a fractionation process combined with acid-assisted hydrothermal carbonization," *Bioresour Technol*, p. 122882, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122882.
- [4] R. S. Nunes, G. M. Reis, L. M. Vieira, and D. Mandelli, "Ultra-fast and Selective Fructose Dehydration promoted by a Kraft Lignin Sulfonated Carbon under Microwave Heating in DMSO system," *Catal Letters*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s10562-020-03305-w.

## DESIDRATAÇÃO ULTRARRÁPIDA E SELETIVA DA FRUTOSE PROMOVIDA POR CARVÕES SULFONADOS DE LIGNINA KRAFT

Renan S. Nunes<sup>1\*</sup>; Gabrielle M. Reis<sup>1</sup>, Lígia M. Vieira<sup>2</sup>, Dalmo Mandelli<sup>1</sup>, Wagner A. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do ABC – Centro de Ciências Naturais e Humanas;

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense – Instituto de Ciências Exatas

\*renannunes.bm@gmail.com

### Resumo

O uso indiscriminado de recursos naturais não renováveis para a produção industrial de bens de consumo tem causado impactos ambientais extremamente graves. Nesse sentido, a reação de desidratação da frutose, que é um carboidrato obtido de biomassas renováveis, para a obtenção de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) tem se mostrado como uma alternativa promissora e sustentável para a obtenção de produtos largamente utilizados na indústria química, substituindo derivados de petróleo. Assim, neste trabalho um carvão sulfonado foi obtido a partir de Lignina Kraft de Eucalipto (um resíduo gerado em grande quantidade pela Indústria do Papel e Celulose no Brasil) e utilizado como catalisador na desidratação da frutose empregando radiação micro-ondas. O catalisador obtido, que é reutilizável e regenerável, demonstrou boa atividade na reação. Nas condições otimizadas foi possível converter 93.3% da frutose em 5-HMF com 98% de seletividade utilizando o tempo de reação mais curto já reportado na literatura, de apenas 10 segundos.

**Palavras-chave:** frutose, 5-hidroximetilfurfural, carvões sulfonados, lignina kraft, catálise.

### Abstract

The careless use of non-renewable natural resources for the industrial production of final goods causes extremely serious environmental impacts. In this sense, the dehydration reaction of fructose, a carbohydrate extracted from renewable biomass, to obtain 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) has been shown to be a promising and sustainable alternative for obtaining products widely used in the chemical industry, in replacement to petroleum products. Thus, in this work, a sulfonated carbon was produced from Eucalyptus Lignin Kraft (a waste generated in large quantities by the Pulp and Paper Industry in Brazil) and used as a catalyst in the dehydration of fructose employing microwave radiation. The catalyst obtained, which is reusable and regenerable, exhibited good activity in the reaction. Under the optimized conditions it was possible to convert 93.3% of the fructose into 5-HMF with 98% selectivity using the shortest reaction time ever reported in the literature, of just 10 seconds.

**Keywords:** Fructose, 5-hydroxymethylfurfural, sulfonated carbons, kraft lignin, catalysis.

### 1. Introdução

A desidratação da frutose é uma rota promissora e sustentável para a obtenção de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Essa substância (5-HMF) foi eleita pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos como um dos 10 compostos mais importantes que podem ser obtidos a partir da biomassa renovável. O 5-HMF pode ser transformado numa grama de compostos largamente utilizados na indústria química, como combustíveis renováveis, solventes e intermediários sintéticos importantes para a fabricação de diversos produtos [1].

A frutose, que tem sido considerada como o substrato ideal para a obtenção de 5-HMF, é um carboidrato que pode ser obtido a partir da hidrólise da biomassa, incluindo resíduos agroindustriais como bagaços de cana-de-açúcar, de soja, cascas de grãos, frutas e etc [1]. O Brasil é um país líder mundial na exportação de produtos agrícolas, destacando-se no cenário internacional na exportação de diversos *commodities* [2]. Logo, a indústria nacional produz grande quantidade de resíduos agroindustriais, especialmente bagaços. Dessa forma, a exploração do uso de biomassa renovável pode trazer diversos benefícios não só para a economia do setor, mas também para a preservação do meio ambiente e para um uso mais proveitoso dos nossos recursos naturais.

Apesar do cenário promissor, ainda existem muitos desafios para alcançar uma conversão eficiente da frutose em 5-HMF. A reação é muito sensível aos parâmetros de operação, resultando na formação de muitos subprodutos, como o ácido fórmico, ácido levulínico e

huminas [3]. Por conta disso, esforços têm sido concentrados na investigação de sistemas catalíticos eficientes e seletivos. Dentre eles, destacam-se os sistemas em que carvões sulfonados são utilizados como catalisadores fazendo uso de radiação micro-ondas como forma de aquecimento. Assim como o 5-HMF, os carvões também podem ser obtidos a partir de resíduos de biomassa, contribuindo para uma destinação mais nobre dela [3].

Nesse contexto, a Lignina Kraft é um resíduo de biomassa produzido pela indústria de Papel e Celulose com estimativa de geração de cerca de 130 milhões de toneladas por ano no mundo. Suas propriedades físico-químicas, especialmente sua estrutura poliaromática que contém enxofre, tornam esse material atrativo para a produção de carvões sulfonados ácidos. Um trabalho prévio do nosso grupo de pesquisa demonstrou ser possível produzir carvões sulfonados com acidez de Brønsted elevada e grande potencial para uso na catálise a partir de Lignina Kraft de Eucalipto gerada no setor industrial brasileiro [4].

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivos principais (1) explorar a produção de carvões sulfonados utilizando a Lignina Kraft de Eucalipto como matéria-prima, (2) aplicar os materiais obtidos como catalisadores na reação de desidratação da frutose sob aquecimento micro-ondas, (3) otimizar os parâmetros da reação para minimizar a geração de subprodutos e (4) investigar as propriedades físico-químicas dos catalisadores produzidos por meio de técnicas de caracterização adequadas.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

A Lignina Kraft de Eucalipto foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose SA. Ácido sulfúrico (>98%) e Dimetilsulfóxido (DMSO, >99%) foram adquiridos na LabSynth (Diadema, São Paulo). Acetona foi adquirida na Cosmoquímica Indústria e Comércio (Baurueri, São Paulo). D(-)-frutose (>99%), ácido levulínico (>99%), ácido fórmico (>99%) e resinas Amberlyst™ foram adquiridos na Sigma-Aldrich (São Paulo, São Paulo). Todos os reagentes foram utilizados com recebidos, sem tratamentos prévios.

### 2.2. Metodologia

Os carvões sulfonados foram produzidos utilizando o método da carbonização *in situ* com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Detalhes sobre a caracterização, a produção e a otimização do método podem ser vistos em [4]. Num processo típico, uma fração rica em oxigênio de Lignina Kraft de Eucalipto (LE) foi isolada por meio de um processo de fracionamento com solução aquosa de acetona a 10% v/v. A fração isolada (5 g) foi carbonizada e sulfonada simultaneamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado na proporção mássica 1:6 lignina:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando um reator autoclave de aço inoxidável revestido com teflon a 180 °C por 6 horas. O carvão sulfonado obtido foi lavado com água destilada para remover o ácido residual e com acetona para remover a matéria orgânica não carbonizada. Os materiais foram secos em estufa a 60 °C por 24 horas antes do uso.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um sintetizador de micro-ondas CEM Discover (300 W) equipado com um tubo de vidro modelo Ace Glass Pressure Tube #15 (15 mL). Os produtos foram identificados e quantificados por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Detalhes adicionais podem ser vistos na referência [1].

### 3. Resultados e Discussões

A metodologia de carbonização utilizada neste trabalho permitiu a obtenção de um carvão sulfonado com acidez elevada, exibindo 6.29 mmol/g de grupos ácidos totais e 2.62 mmol/g de grupos ácidos fortes, como carboxílicos e sulfônicos (41.6% do total de grupos ácidos), os quais são ativos na reação de desidratação da frutose. Os grupos ácidos e demais aspectos da estrutura carbonácea do catalisador também puderam ser identificados por meio de diversas técnicas, como FTIR, XPS e MEV-EDX (detalhes na referência [4]).

O resumo dos resultados obtidos nos testes catalíticos de desidratação da frutose pode ser visto na Fig. 1.

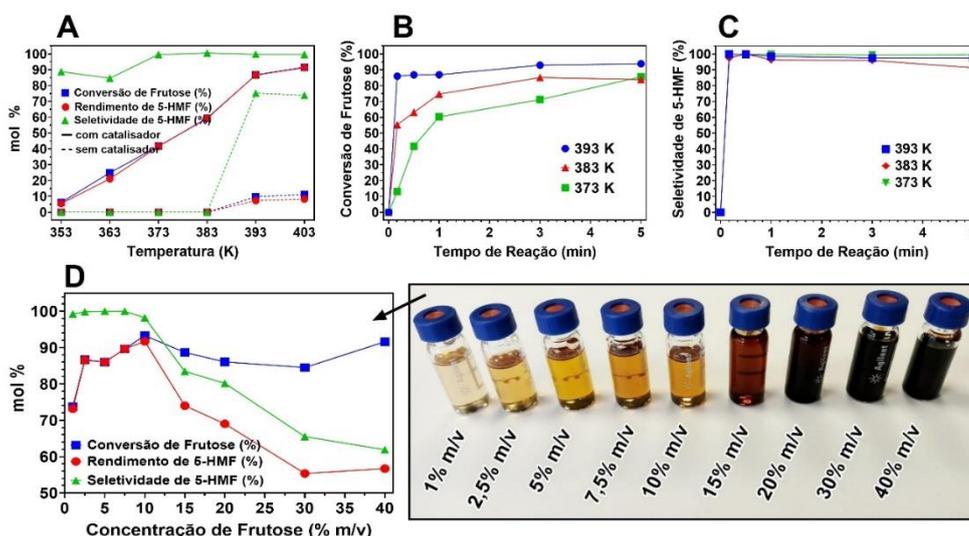


Fig. 1. Efeito da temperatura e concentração de substrato na desidratação da frutose. (A) testes preliminares para a temperatura, (B) e (C) dados cinéticos para a temperatura, (D) efeito da concentração de frutose. Condições: (A), (B) e (C) 5% m/v de frutose em DMSO, 15% m/m de catalisador, 30 s de reação para testes preliminares. (D) 5 mL de DMSO, 15% m/m de catalisador, 393 K, 10 s de reação. A dosagem de catalisador foi previamente otimizada [1].

Como pode ser visto na Fig. 1A, na ausência de catalisador a reação não ocorreu ou ocorreu com conversão de frutose e seletividade para 5-HMF muito baixas, ressaltando a atividade do material na reação. Os estudos cinéticos mostrados nas Fig. 1B e 1C evidenciaram que o catalisador é extremamente ativo, promovendo uma conversão de frutose próxima de 100% com seletividades para 5-HMF acima de 90% nas condições investigadas. Pode-se notar que a reação atingiu um patamar de equilíbrio em apenas 10 segundos a 393 K (120 °C). Na Fig. 1D é possível observar que a concentração de frutose na reação pode ser elevada para até 10% sem redução significativa na conversão do substrato ou seletividade do produto de interesse. Nas condições otimizadas (120 °C, 10% m/v frutose em DMSO, 15% m/m cat., 10 s), obteve-se 93.3% de conversão de frutose com 98% de seletividade para 5-HMF, sendo esse resultado reportado na literatura como a reação de desidratação da frutose mais rápida e seletiva já realizada [1], o que confirma a eficiência do sistema catalítico desenvolvido neste trabalho.

O catalisador desenvolvido também foi comparado com outros catalisadores comerciais ácidos de custo elevado, conforme pode ser visto na Fig. 2A. A performance obtida pelo carvão foi superior à observada para todos os catalisadores comerciais avaliados. Testes de reciclagem (Fig. 2B), onde o carvão gasto foi reutilizado por diversas vezes e recarbonizado nas mesmas condições de síntese, também evidenciaram um perfil favorável para o reuso e regeneração.

Não foi observada nenhuma perda de performance ao regenerar o catalisador. No geral, a boa performance pôde ser atribuída a acidez privilegiada do material obtido a partir da Lignina Kraft de Eucalipto nacional, que se mostrou como uma matéria-prima promissora para a produção de carvões sulfonados.

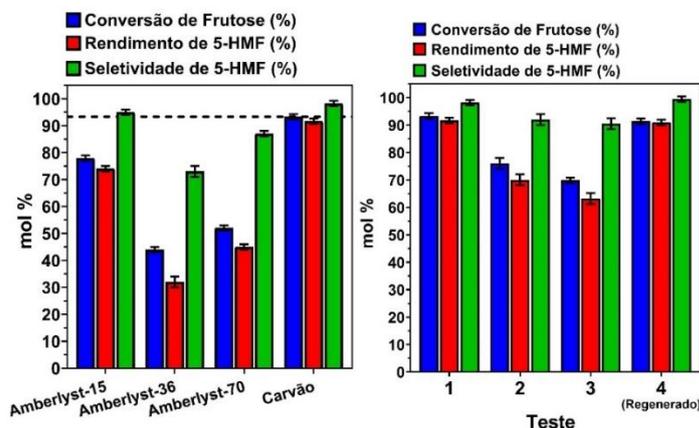


Fig. 2. (A) Testes de comparação com catalisadores comerciais. Condições: 10% m/v de frutose em DMSO (5 mL), 393 K (120 °C), 10 s. Carvão: 75 mg (15% m/m), Amberlyst-15: 42.5 mg, Amberlyst-36: 37 mg, Amberlyst-70: 75 mg (mesma quantidade grupos ácidos). (B) Testes de reuso. Condições: 10% m/v de frutose em DMSO (5 mL), 393 K, 10 s, 15% m/m de catalisador.

#### 4. Conclusões

O catalisador desenvolvido neste trabalho se mostrou extremamente ativo na reação de desidratação da frutose, com conversão e seletividade para o produto de interesse superior à de catalisadores comerciais de custo elevado. O catalisador exibiu um perfil favorável de reuso e pôde ser reciclado sem perda de performance. O sistema catalítico proposto é capaz de converter 93.3% da frutose com 98% de seletividade para o 5-HMF em apenas 10 segundos utilizando condições brandas e concentração de substrato elevada. O presente trabalho contribui para o desenvolvimento de processos competitivos de transformação de resíduos agroindustriais produzidos em território nacional em produtos de alto valor agregado, promovendo um uso mais nobre e racional dos nossos recursos naturais.

#### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP (2017/24931-4 e 2016/05006-5), CAPES, CNPq (404843/2018-2) e CEM/UFABC pelo financiamento e suporte experimental prestados.

#### Referências

- [1] NUNES, R. S. et al. Ultra-Fast Selective Fructose Dehydration Promoted by a Kraft Lignin Sulfonated Carbon Under Microwave Heating. *Catalysis Letters*, 6 Jul. 2020.
- [2] EMBRAPA. Mercado de Cultivares Brasileiro. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tema-mercado-de-cultivares/sobre-o-tema>>.
- [3] TUDINO, T. C. et al. Influence of Dimethylsulfoxide and Dioxygen in the Fructose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural Mediated by Glycerol's Acidic Carbon. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, n. April, p. 1–11, 2020.

[4] NUNES, R. S. et al. Rational production of highly acidic sulfonated carbons from kraft lignins employing a fractionation process combined with acid-assisted hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, v. 303, 2020.

## EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO NA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/GRAFENO A PARTIR DA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE DE PILHAS

Tiffany M. Yu<sup>1,3\*</sup>; Márcio Sousa Góes<sup>2,3</sup>, José R. C. Salgado<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Centro de Energias Renováveis, Parque Tecnológico de Itaipu, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

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

<sup>3</sup> Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade, ILATIT, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

\*tiffanymy94@gmail.com

### Resumo

A pilha é um objeto de uso comum que está presente em nosso cotidiano nas suas mais variadas formas e aplicações, mas milhares delas são descartadas em aterros sanitários ou incineradas em todo o mundo. Neste trabalho, objetivando uma redução de impacto ambiental, ocasionado pelo descarte não adequado, hastes de grafites extraídas de pilhas de zinco-carbono descartadas são utilizadas para produzir óxido de grafeno a partir da esfoliação eletroquímica em meio ácido. Foi realizado um estudo do processo para avaliar o desempenho, rendimento e estrutura dos materiais obtidos variando, a concentração do eletrólito, a marca da pilha e a utilização de um pré-tratamento de imersão. Os resultados demonstram que a obtenção de óxido de grafeno independe da marca da pilha usada e a variação da concentração do eletrólito é um parâmetro que influencia tanto na quantidade (rendimento de 7,1% a 41,9%) quanto na qualidade do material obtido.

**Palavras-chave:** Esfoliação eletroquímica, Grafeno, Óxido de Grafeno, Pilha, Sustentabilidade.

### Abstract

Dry cell batteries are common objects in our daily life in its most varied forms and applications, but thousands of them are getting disposed of in a landfill or incinerated worldwide. In this work, aiming to reduce the environmental impact caused by inadequate disposal, graphite rods extracted from discarded zinc-carbon batteries are used to produce graphene oxide from electrochemical exfoliation in an acidic media. A process study was carried out to evaluate the performance, yield and structure of the materials obtained, varying the concentration of the electrolyte, the battery brand and the use of an immersion pre-treatment. The results demonstrate that the obtainment of graphene oxide is independent of the battery brands and concentration variation of the electrolyte is a parameter that influences both the quantity (yield from 7,1% to 41,9%) and the quality of the material obtained.

**Keywords:** Batteries, Electrochemical exfoliation, Graphene, Graphene Oxide, Sustainability.

### 1. Introdução

A pilha, um objeto de uso comum no dia-a-dia das pessoas, possui em sua composição alguns produtos químicos (metais pesados) que podem poluir o meio ambiente e serem prejudiciais à saúde quando descartados de forma incorreta. Apesar de existir uma regulamentação quanto a destinação deste objeto, em muitos locais, seu descarte ainda é em aterro sanitário ou a incinerados [1]. Durante o processo de reciclagem de algumas pilhas, as hastes de grafite são queimadas, transformando-se em CO<sub>2</sub> (gás carbônico) ou outros resíduos [2].

O grafite é uma das formas alotrópicas do carbono, sendo composto por monocamadas de átomos de carbono, denominado de grafeno. Dentre os métodos de obtenção de grafeno ou óxido de grafeno (OG), destaca-se a esfoliação eletroquímica como um dos mais simples e seguros.

Assim, no presente trabalho, adotamos o método de esfoliação eletroquímica para a síntese de estruturas de grafeno utilizando hastes de grafites extraídas de 3 marcas de pilhas usadas como eletrodos (ânodo e cátodo). Este processo consiste na aplicação de corrente em uma célula eletroquímica, na qual a polarização dos eletrodos atrai íons de carga oposta da solução eletrolítica e, conseqüentemente, ocorre a intercalação e expansão entre as camadas do grafite

de forma a romper as forças de Van der Waals presente, obtendo-se o OG, um derivado do grafeno. Além disso, realiza-se um estudo de um pré-tratamento dos grafites proveniente de pilhas com imersão em água ultrapura ou em solução de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A imersão faz com que ocorra a intercalação de moléculas nas camadas e nos espaços vazios na estrutura do grafite de forma a formar um material higroscópico, resultando em um processo mais rápido, facilitado pela presença dessas moléculas [3].

Almeja-se, assim, reduzir custos de produção do óxido de grafeno e, como efeito, minimizar danos ambientais causados pelo descarte incorreto ou processamento incorreto na reciclagem de pilhas.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

O grafite utilizado foi a haste de grafite presente em pilhas (Tipo AA) 1,5 V de zinco-carbono, o qual possui dimensões da ordem de 4,0 mm de diâmetro e 47,0 mm de comprimento. Para o processo de esfoliação eletroquímica, utilizou-se como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) da Synth (98 %) e água ultrapura.

### 2.2. Metodologia

A haste de grafite foi extraída cuidadosamente, a partir do desmonte de pilhas usadas de zinco-carbono, de forma a não danificar a haste presa no interior, seguida da remoção de resíduos com polimento mecânico e água ultrapura. Os grafites extraídos foram utilizados como eletrodos (cátodo e ânodo) em uma célula eletroquímica, contendo como meio eletrolítico 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e uma fonte de alimentação AC/DC da marca MCP lab electronics com potencial de 7,0 V DC por 60 minutos. Após este período, fez-se a lavagem com água ultrapura e separação do material utilizando uma centrífuga modelo 80-2B da Daiki (aproximadamente 4000 rpm) até pH neutro com o auxílio de tubos Falcon (25 mL). Posteriormente, secou-se o material a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 72 horas em estufa (Ethikthechnologies). Além disso, alguns grafites foram submetidos a um pré-tratamento de imersão em água ultrapura e solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas, sendo utilizado a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como meio eletrolítico para a síntese. Estes materiais foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 3. Resultados e Discussões

Neste trabalho utilizamos grafites de três marcas diferentes de pilhas (A, B e C) para investigar o desempenho, rendimento e estrutura dos materiais obtidos utilizando a técnica de esfoliação eletroquímica. Entre os parâmetros envolvidos na técnica de esfoliação eletroquímica, a concentração do eletrólito é um importante fator no controle do grau de oxidação do material final. Um estudo do efeito da concentração do eletrólito foi realizado e demonstrou influenciar no rendimento do processo, sendo obtido na esfoliação do grafite com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (EG0.1M) 7,1%, com  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (EG0.5M) 30,4% e com  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (EG1M) 41,9%. Além disso, um comparativo com a utilização de um pré-tratamento, tanto em água (WG) como em solução ácida de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (AG), melhora na questão de rendimento (Tab. 1). Entretanto, observa-se uma maior heterogeneidade no tamanho do material final.

Um comparativo entre as marcas da pilha do grafite precursor com pré-tratamento em água, apresentou um rendimento médio de 34%, demonstrando que o processo independe da origem do eletrodo (pilha) nas condições aplicadas.

Tab. 1. Efeito do pré-tratamento dos grafites.

	Sem tratamento (EG0,5M)	com água (WG)	com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (AG)
<b>Rendimento médio</b>	30,4%	33,9%	38,6%

Nas análises de DRX (Fig.1a), foi observado a diminuição relativa da intensidade do pico característico do grafite (002) em 26,6° (2θ), na qual corresponde a estrutura bem organizada das camadas do grafite [2]. A diminuição da intensidade e o alargamento do pico (002) indica a presença de fases cristalinas rearranjadas de forma aleatória quando comparadas a organização da estrutura do grafite. Esse efeito pode ser causado pela formação de óxidos de grafeno de uma única ou algumas camadas, consequência do rompimento das ligações entre as camadas, a oxidação e a esfoliação do grafite, resultado que é corroborado pelos dados de espectroscopia vibracional.

Os espectros de FTIR (Fig. 1b), observa-se as bandas vibracionais correspondentes aos estiramentos C=C ou vibrações esqueléticas do domínio de grafite não oxidados (presença do anel aromático do grafeno) em 1634 cm<sup>-1</sup> e 1383 cm<sup>-1</sup> e, em 1089 cm<sup>-1</sup> as vibrações de alongamento C-O que evidencia a presença de grupos C-OH e C-O-C. A presença dessas bandas vibracionais nos materiais esfoliados confirma um certo grau de oxidação devido ao processo, indicando a presença de grupos oxigenados nas bordas e no plano basal da estrutura.

Os resultados indicam a presença de grupos funcionais, principalmente os grupos oxigenados com diferentes graus de oxidação.

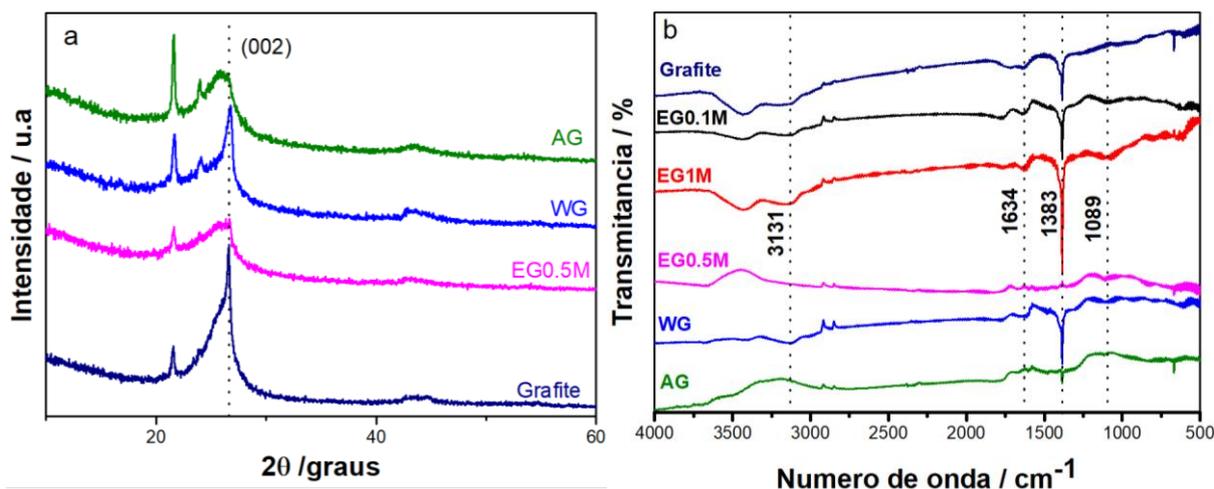


Fig. 1. a) DRX e b) FTIR das amostras de grafite e óxido de grafeno obtidas por meio das hastes de grafites de pilhas com pré-tratamento em água.

As micrografias da MEV mostram a presença de aglomerados e com elevada heterogeneidade com o pré-tratamento da haste de grafite de pilhas em Fig. 1a) água e Fig. 1b) solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol·L<sup>-1</sup>. A Fig. 2 mostra os produtos com uma das maiores dimensões nos ensaios com pré-tratamento, sendo em água observado uma morfologia de “esponja” com camada espessa que possui uma certa rugosidade. Já no sistema com pré-tratamento contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, há a existência de um sistema particulado com aglomerados. Nesse sentido, o efeito de

superfície provocado por íons na superfície modifica a tensão superficial, modificando a característica final do material.

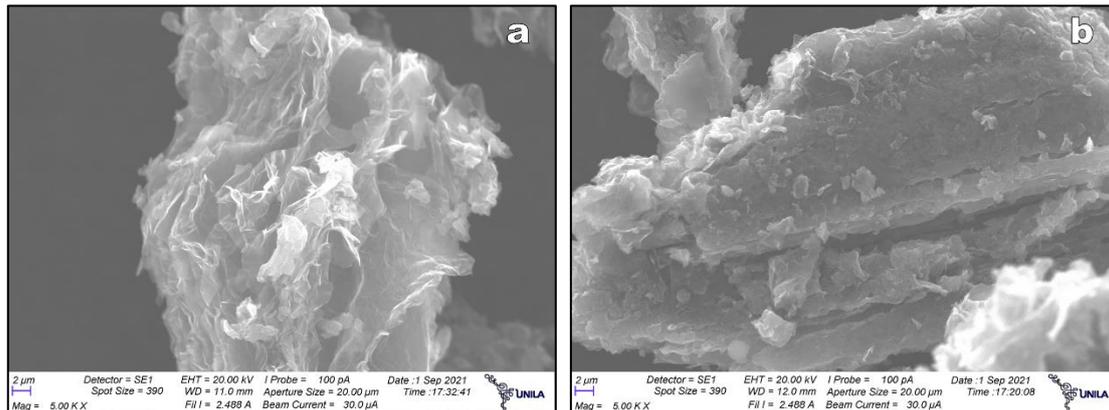


Fig. 2. Imagens de MEV das estruturas de grafeno com pré-tratamento da haste de grafite de pilhas em a) água e b) solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 4. Conclusões

Os resultados demonstram que hastes de grafites oriundas de pilhas usadas possuem potencial, nas condições aplicadas, de produzir óxido de grafeno/grafite independente da marca precursora. Os resultados de difração de raios X mostram uma diminuição do grau de organização e o aumento do grau de oxidação da estrutura quando comparada ao grafite, resultado que é corroborado pelos dados de espectroscopia vibracional. A microscopia de varredura mostra a presença de alguns aglomerados e com elevada heterogeneidade em alguns ensaios, demonstrando a possível presença de uma mistura de óxido de grafeno/grafeno, resultado que poderá ser elucidado com futuros espectros de Raman. O rendimento médio foi de 34% de esfoliação do grafite quando comparadas as marcas das pilhas, nas condições de análise. A variação da concentração do eletrólito influencia tanto na quantidade (rendimento entre 7% a 40%) quanto na qualidade do material obtido. O pré-tratamento do grafite demonstra ser eficaz, aumento a eficiência do processo, entretanto, a solução de imersão influencia no produto final, demonstrando que a presença de grupos oxigenados é maior em um pré-tratamento em água do que em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Assim, a utilização do grafite proveniente de pilhas usadas como eletrodos no processo de esfoliação eletroquímica pode ser usada para a síntese de óxido de grafeno/grafeno, como forma de reciclagem de recursos e ajuda ao meio ambiente.

#### Referências

- [1] FERELLA, F.; MICHELIS, I. de; VEGLIÒ, F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. **Journal of Power Science**, v. 183, n. 2, p. 805-811, Set. 2008.
- [2] BANDI, S. et al. Graphene from discharge dry cell battery electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 358-369, Mar. 2019.
- [3] MUNERA, J. M. et al. A simple strategy to improve the yield of graphene nanosheets in the anodic exfoliation of graphite foil. **Carbon**, v. 115, p. 625-628, Maio. 2017.
- [4] PAVOSKI, G. et al. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 53-61, Jan-Fev. 2017.

## ESTUDO DA IMPREGNAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM CARVÃO ATIVADO PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.

T. A. P. Mendonça<sup>1\*</sup>, N. C. S. Vieira<sup>1</sup>, M. Gonçalves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Paulo, Instituto de ciência e Tecnologia, São José dos Campos São Paulo

\* (thais.mendonca@unifesp.br)

### Resumo

Nos últimos anos a preocupação com poluição ambiental vem aumentando, por isso é urgente medidas mitigadoras para reverter esta situação. Como problema recorrente a poluição das águas por diversos componentes exige soluções diferenciadas. Assim com o intuito de realizar descontaminação de água, novos materiais adsorventes vêm sendo estudados. Este trabalho visa o estudo dos métodos de impregnação de um filme fino de óxido de grafeno (GO) em carvão ativado (CA) para aplicação na detecção ou adsorção de contaminantes orgânicos. É interessante o incremento de GO em CA, pois o GO pode fornecer grupos funcionais adicionais ou mais específicos para melhorar a adsorção de vários contaminantes. Para isso, foi realizada uma revisão da literatura de métodos de deposição GO na superfície do CA. As diferentes características de uma rede porosa e alta área superficial dos materiais carbonáceos CA/GO, torna este material bom em adsorver contaminantes devido a área superficial o que foi mostrada pela capacidade de adsorção nas literaturas pesquisadas. Assim a dissolução é a melhor metodologia devido dispensar o processo de sinterização com obtenção de  $S_{BET}$  e capacidade de adsorção relevantes.

### Abstract

In recent years, the concern with environmental pollution has increased, which is why mitigating measures are urgently needed to reverse this situation. As a recurrent problem, water pollution by various components requires different solutions. Thus, in order to perform water decontamination, new adsorbent materials have been studied. This work aims to study the methods of impregnation of a thin film of graphene oxide (GO) in activated carbon (AC) for application in the detection or adsorption of organic contaminants. The increase of GO in CA is interesting, as GO can provide additional or more specific functional groups to improve the adsorption of various contaminants. For this, a literature review of GO deposition methods on the AC surface was performed. The different characteristics of a porous network and high surface area of AC/GO carbonaceous materials make this material good at adsorbing contaminants due to its surface area, which was shown by the adsorption capacity in the researched literatures. Thus, dissolution is the best methodology because it dispenses with the sintering process with obtaining relevant SBET and adsorption capacity.

**Palavras-chave:** Carvão Ativado, Óxido de Grafeno, Adsorção.

### 1. Introdução

Nas últimas décadas, a complexidade da poluição ambiental principalmente da água, vem crescendo de forma exorbitante, gerando discussões sobre formas de reverter os impactos causados ao meio ambiente e conseqüentemente à sociedade. Cada vez mais, a poluição por descartes inadequados de efluentes tem recebido atenção em pesquisas sobre questões ambientais. Desta forma carvão ativado/óxido de grafeno (CA/GO) se apresenta como material com requisitos aplicáveis para descontaminação de efluentes.

O CA é um material com grande quantidade de carbono com estrutura amorfa, o qual desenvolveu uma massa de carbono fixo no processo de ativação e possui elevada área superficial específica [1–3]. Para produção do CA, o material sofre oxidação parcial na massa carbônica normalmente após impregnação, se tratando de ativação química, obtendo assim, uma área superficial elevada (acima de 1000 m<sup>2</sup>/g) [3, 4]. A aplicação do CA é variada, destacando seu uso em purificação, suporte catalítico, filtros, além de material adsorvente para retirada de poluentes em meio gasoso ou aquoso, tais como os contaminantes emergentes [1, 3, 5, 6].

O grafeno é um alótropo do carbono proveniente de uma monocamada atômica de carbonos com hibridização sp<sup>2</sup>, arranjada em uma estrutura de cristal hexagonal bidimensional [7]. O grafeno tem se destacado significativamente para várias aplicações tecnológicas, até mesmo na

utilização como adsorvente devido à sua alta área superficial específica, estabilidade química e térmica [8]. GO é o grafeno funcionalizado com presença de oxigênio, distribuindo aleatoriamente estrutura do carbono em diversos grupos como hidroxila de alta densidade, epoxi e carboxila [9].

Com a presença de grupos funcionais no GO surge as vantagens em muitas aplicações pelo fato apresentarem considerável reatividade química, o que não acontece com o grafeno puro. O grafeno quimicamente modificado poderia construir grupos contendo oxigênio ligados à cadeia principal de carbono, formando assim a suspensão aquosa homogênea, melhorando a dispersão [10]. O GO em um estudo foi utilizado com sucesso para a remoção de toxinas produzidas por cianobactérias da água, apresentando desempenho superior ao filtro de carvão ativado puro [11]. No mesmo sentido, pesquisas indicam o uso eficiente de GO para remoção de íons metálicos da água. Exemplos incluem a complexação de íons de ferro, cromo, chumbo, európio, prata, cobre, estrôncio, cézio, zinco e níquel [8, 12].

Muitos trabalhos descrevem a aplicação de materiais à base de grafeno como adsorventes para a remoção de contaminantes inorgânicos, orgânicos e gasosos [12]. Além de demonstrarem que a conjugação de óxido de grafeno (GO) com CA poderia simultaneamente aumentar a área de superfície específica, e a capacidade de adsorção, bem como diminuir a agregação de GO [13]. Bhattacharyya e colaboradores encontraram um aumento significativo na adsorção do azul de metileno chegando a 1000 mg/g utilizando o CA/GO bem superior aos resultados encontrados com cada substância individualmente [14].

## **2. Metodologia**

A revisão de literatura foi realizada em bases de dados dos Periódicos Capes, considerando artigos completos disponíveis sobre as diferentes rotas de impregnação de GO em CA.

Com os artigos selecionados foi criada uma tabela com foco nas metodologias de impregnação de GO em CA para planejamento de um método simples para realização de futuros experimentos com o carvão ativado previamente produzido. Desta forma foi considerado materiais, equipamentos, condições presentes no laboratório,  $S_{BET}$  e capacidade de adsorção das referências encontradas, como critério para seleção dos métodos a serem trabalhados.

## **3. Resultados e Discussões**

De acordo com as referências levantadas alguns parâmetros foram levados em consideração para determinar um método de impregnação como: reagentes utilizados, tipo de impregnação e temperatura máxima do processo empregado. Na Tabela 1 é apresentado um resumo dos principais métodos selecionados priorizando metodologias com menos etapas. Com as metodologias referenciadas na Tabela 1 foi observado a variação de processos sendo a grande variação na aplicação de aquecimento. Com foco ambiental os processos com temperaturas próximas a 25°C são mais relevantes para base deste trabalho. Os processos com temperatura acima de 300°C sofreram processo de sinterização, os quais aumentam o custo de processo.

Os processos da referência 14 e 15 apresentam apenas duas etapas agitação e secagem, já os processos das referências 17 e 19 apresentaram 5 etapas (Agitação- Filtração- Aquecimento- Agitação e Secagem), desta forma o método com duas etapas é mais indicado para ser utilizado. E todos os procedimentos estudados não utilizam grande quantidade de reagentes nem muito diferenciados.

Reagentes	Processamento	Contaminante	Temperatura °C	Capacidade Adsorção mg/g	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	Ref.
Álcool isopropílico	Dissolução	Au(CN) <sup>2-</sup>	25	226	2029	[15]
Pysa	Ultra-som/ Sinterização	Sulfametazina	600	-	350	[16]
Extrato de farinha de mandioca	Agitação/ Sinterização	Azul de metileno	400	248	760	[17]
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O / FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / Hidrazina	Agitação	Oxitetraciclina	80	15	394	[18]
H <sub>2</sub> O	Ultra-som	Azul de metileno	80	1000	-	[14]
H <sub>2</sub> O	Agitação/ Sinterização	Azul de metileno	300	21	-	[10]
Tetraetil ortossilicato	Hidrólise/ Condensação	Azul de Metileno	50	147	-	[13]

Tabela 1: Parâmetros para determinação da impregnação.

Assim o mecanismo mais adequado é da referência 15 o qual descreve a preparação de dispersão de grafeno com álcool isopropílico, depois o material vai para a agitação por 24h com CA, e sequencialmente segue para estufa para secar, além de conter reagentes menos nocivos tanto para o executor quanto para geração de efluentes da produção. Essa metodologia une processamento mais simplificado, sem necessidade de sinterização que aumenta o custo de processo, além de obter expressiva S<sub>BET</sub> de 2029 m<sup>2</sup>/g comparada com 980 m<sup>2</sup>/g do CA. Assim como a boa capacidade de adsorção de Au(CN)<sup>2-</sup> de 226 mg/g pelo CA/GO comparada com 55 mg/g pelo CA. Já avaliando a capacidade de adsorção do azul de metileno o trabalho [14] obteve de resultado 1000 mg/g pelo compósito CA/GO, e no mesmo estudo testou para o CA com adsorção de 180 mg/g e o GO individualmente 500 mg/g, corroborando para uma maior vantagem de se produzir o compósito para melhora desta característica.

#### 4. Conclusões

Portanto, a escolha do método a ser utilizado como base na impregnação do CA por GO está baseada pelo custo, processabilidade e reagentes. Além da S<sub>BET</sub> e capacidade de adsorção obtidas nos trabalhos estudados. O que contribui com novas rotas de produção de compósito CA/GO gerando maior capacidade adsorptiva na tratativa de efluentes com presença de contaminantes emergentes. Assim pelo estudo dos trabalhos anteriores pesquisados produzir o compósito CA/GO se mostra relevante para emprego nos projetos futuros, visto que resultados expressivos de S<sub>BET</sub> e capacidade de adsorção em comparação aos componentes individualmente vem sendo encontrados pelos pesquisadores mencionados.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

- [1] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated carbon, 2006.
- [2] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate, *Adv Environ Res*, 6 (2002) 191-198.
- [3] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M. Sellés, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon*, 33 (1995) 1105-1113.
- [4] J. Zang, P. Tian, G. Yang, S. Jia, S. Zhou, H. Xu, Y. Wang, A facile preparation of pomegranate-like porous carbon by carbonization and activation of phenolic resin prepared via hydrothermal synthesis in KOH solution for high performance supercapacitor electrodes, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 2900-2907.
- [5] Q. Zuo, Y. Zhang, H. Zheng, P. Zhang, H. Yang, J. Yu, J. Tang, Y. Zheng, J. Mai, A facile method to modify activated carbon fibers for drinking water purification, *Chemical Engineering Journal*, 365 (2019) 175-182.
- [6] J.L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. Galán, J. García, Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 240 (2014) 443-453.
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science*, 306 (2004) 666-669.
- [8] X. Liu, R. Ma, X. Wang, Y. Ma, Y. Yang, L. Zhuang, S. Zhang, R. Jehan, J. Chen, X. Wang, Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review, *Environmental pollution*, 252 (2019) 62-73.
- [9] H. Kim, M.-Y. Cho, M.-H. Kim, K.-Y. Park, H. Gwon, Y. Lee, K.C. Roh, K. Kang, A Novel High-Energy Hybrid Supercapacitor with an Anatase TiO<sub>2</sub>-Reduced Graphene Oxide Anode and an Activated Carbon Cathode, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 1500-1506.
- [10] A.P.d.O. Schmitz, M. Vieira, C.d.A. Antonioli, W.d. Silveira, J.P.d. Prado, L.B. Beltran, L.F. Cusioli, R. Bergamasco, Estudo Da Cinética De Adsorção Do Carvão Ativado Impregnado Com Óxido De Grafeno / Study of the Adsorption Kinetics of Activated Carbon Impregnated with Graphene Oxide, *Brazilian Journal of Development*, 7 (2021) 10732-10743.
- [11] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178-1271.
- [12] F. Perreault, A. Fonseca de Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem Soc Rev*, 44 (2015) 5861-5896.
- [13] A. Abd-Elhamid, E.A. Kamoun, A.A. El-Shanshory, H.M. Soliman, H. Aly, Evaluation of graphene oxide-activated carbon as effective composite adsorbent toward the removal of cationic dyes: Composite preparation, characterization and adsorption parameters, *Journal of Molecular Liquids*, 279 (2019) 530-539.
- [14] A. Bhattacharyya, S. Ghorai, D. Rana, I. Roy, G. Sarkar, N.R. Saha, J.T. Orasugh, S. De, S. Sadhukhan, D. Chattopadhyay, Design of an efficient and selective adsorbent of cationic dye through activated carbon - graphene oxide nanocomposite: Study on mechanism and synergy, *Materials Chemistry and Physics*, 260 (2021).
- [15] J. Shahrivar, M. Gharabaghi, Separation of AuCN<sub>2</sub><sup>-</sup> by activated carbon and functionalized graphene/activated carbon composite, *Advanced Powder Technology*, (2020).
- [16] D. Huang, X. Wang, C. Zhang, G. Zeng, Z. Peng, J. Zhou, M. Cheng, R. Wang, Z. Hu, X. Qin, Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: Influencing factors and mechanism, *Chemosphere*, 186 (2017) 414-421.
- [17] P. Ndagijimana, X. Liu, Q. Xu, D. Lai, G. Wang, B. Pan, Y. Wang, Cassava flour extracts solution to induce gelatin cross-linked activated carbon-graphene oxide composites: The adsorption performance of dyes from aqueous media, *Environmental Advances*, 5 (2021).
- [18] Y. Sun, J. Tian, L. Wang, H. Yan, F. Qiao, X. Qiao, One pot synthesis of magnetic graphene/carbon nanotube composites as magnetic dispersive solid-phase extraction adsorbent for rapid determination of oxytetracycline in sewage water, *J Chromatogr A*, 1422 (2015) 53-59.

# SÍNTESE DE BIOCÁRVÕES DE PALHA DE CAFÉ COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

J. V. Fernández<sup>1\*</sup>; D. N. Faria<sup>1</sup>, M. C. Santoro<sup>1</sup>, D. F. Cipriano<sup>1</sup>, G. M. Brito<sup>2</sup>, M. A. Schettino Jr<sup>1</sup>, J. L. González<sup>1</sup>, J. C. C. Freitas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Ambiental, Centro Universitário FAESA

\* joycel.verde84@gmail.com

## Resumo

O estado do Espírito Santo é o segundo maior produtor de café do país e conseqüentemente gera uma considerável quantidade de resíduos sólidos. Por outro lado, o uso de catalisadores homogêneos na indústria encarece o processo de refino do biodiesel. Este trabalho trata do uso de biocárvoes, preparados em diferentes temperaturas, derivados da palha de café como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel a partir de óleo de soja. Os resultados obtidos pelas técnicas de RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido, termogravimetria e difração de raios X evidenciaram a conversão da estrutura lignocelulósica da matéria prima em estruturas aromáticas, assim como a presença de compostos inorgânicos como K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nos biocárvoes. As análises de RMN de <sup>1</sup>H em solução dos produtos líquidos da reação mostraram uma conversão em biodiesel em torno de 62 a 85%, indicando que esses biocárvoes são promissores catalisadores, mesmo sem adição de quaisquer outras fases ativas.

**Palavras-chave:** *Biocárvoes, palha de café, catalisadores heterogêneos, biodiesel.*

## 1. Introdução

O Brasil está entre os maiores produtores e exportadores de biodiesel e café do mundo [1], sendo o estado do Espírito Santo o segundo maior produtor de café do país. Apesar de ser uma importante atividade econômica, a produção de café é responsável pela geração de uma considerável quantidade de resíduos [2], sendo necessário tornar o processo mais sustentável. Em paralelo, os catalisadores homogêneos encarecem a operação de separação dos produtos formados da síntese de biodiesel, ocasionando também aumento na geração de resíduos líquidos e sólidos derivados do processo [3]. Conseqüentemente, os catalisadores heterogêneos suportados em biocárvoes se apresentam como potenciais candidatos a substituir os catalisadores homogêneos na produção de biodiesel [4,5].

O objetivo deste trabalho é investigar a produção de biocárvoes a partir da palha de café a diferentes temperaturas de tratamento e a utilização desses biocárvoes como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja para a síntese de biodiesel.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Para produzir os biocárvoes foi usada a palha de café oriunda da cidade de Alegre, Espírito Santo; o material recebido foi lavado com água comum, seco e triturado. Para a reação de transesterificação e preparação da catálise foram utilizados os seguintes materiais: óleo de soja refinado geneticamente modificado (marca Soya®), manufaturado por Bunge Inc.; gorduras saturadas: 17.5 wt. %; gorduras monoinsaturadas: 27 wt. %; gorduras poli-insaturadas: 55.8 wt. %) [6]; metanol P.A. (99.8 % de pureza, Proquimios®).

### 2.2. Metodologia

Os biocarvões de palha de café foram produzidos em um forno tubular sob fluxo de argônio e com as temperaturas de tratamento de 400, 500, 600, 700 e 800 °C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de residência de 1 h, sendo as amostras produzidas denominadas de PCC400, PCC500, PCC600, PCC700 e PCC800, respectivamente. Os testes catalíticos foram executados usando as seguintes condições operacionais: temperatura de reação: 60 °C; proporção em massa de metanol: óleo: 0.5:1; concentração do catalisador: 3 % em relação à massa de óleo (10 g); tempo de reação: 3 h [7]. Os difratogramas de raios X foram registrados em temperatura ambiente em amostras de pó em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA. O ângulo de difração (2θ) foi variado de 10 a 90° em passos de 0,02°, com radiação Cu-Kα (λ= 1,5418 Å). As curvas de termogravimetria (TG) foram registradas em um instrumento Shimadzu TGA-50H, sendo as amostras aquecidas a uma taxa de 10 °C/min da temperatura ambiente até 800 °C em atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>), com fluxo de 50 mL/min. Os biocarvões foram caracterizados por experimentos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C no estado sólido em temperatura ambiente, em um espectrômetro Varian / Agilent VNMR 400MHz, operando com campo magnético de 9,4 T (correspondendo a uma frequência de 100,5 MHz para <sup>13</sup>C e 399,7 MHz para <sup>1</sup>H). Foram usados dois métodos: polarização cruzada (CP) <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C para a amostra natural e polarização direta (DP) de <sup>13</sup>C para os biocarvões. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro e com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a uma frequência de 14 kHz. O cálculo da conversão em biodiesel das amostras líquidas foi realizado através de espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H em solução, sendo os espectros registrados em temperatura ambiente, usando o mesmo espectrômetro e com as amostras dos produtos da reação dissolvidas em clorofórmio deuterado. A Eq. 1 foi usada para avaliar a conversão em biodiesel (C<sub>RMN</sub>) [8].

$$C_{RMN}(\%) = \frac{2I_{CH_3}}{3I_{CH_2}} \times 100 \quad (1)$$

### 3. Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra os espectros de RMN de <sup>13</sup>C da amostra natural e dos biocarvões produzidos. O espectro obtido para a amostra natural é composto por sinais associados aos principais componentes da estrutura lignocelulósica do material (celulose, hemicelulose e lignina) [9]. No caso dos biocarvões, são observados sinais alargados com deslocamentos químicos entre 120 e 130 ppm, indicando a reorganização do material em estruturas aromáticas causada pelos tratamentos térmicos; a redução progressiva no deslocamento químico do principal sinal aromático à medida que a temperatura de tratamento aumenta é consequência do crescimento dos planos do tipo grafeno na estrutura turbostrática dos biocarvões [10].

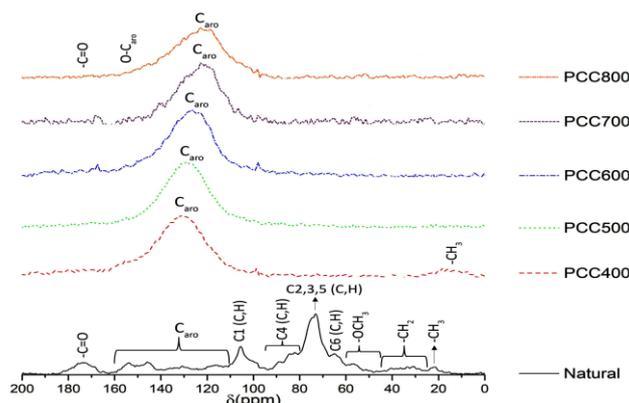


Fig. 1. Espectros de RMN de <sup>13</sup>C obtidos para a amostra natural (CP/MAS) e para os biocarvões produzidos (DP/MAS).

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de biocarvões. Esses resultados mostram a presença de compostos inorgânicos, tais como  $K_3PO_4$  e  $CaCO_3$ , na composição química da palha de café. A presença desses compostos na parte mineral indica o potencial desse precursor lignocelulósico para produção de biocarvões com atividade catalítica na formação de biodiesel [11].

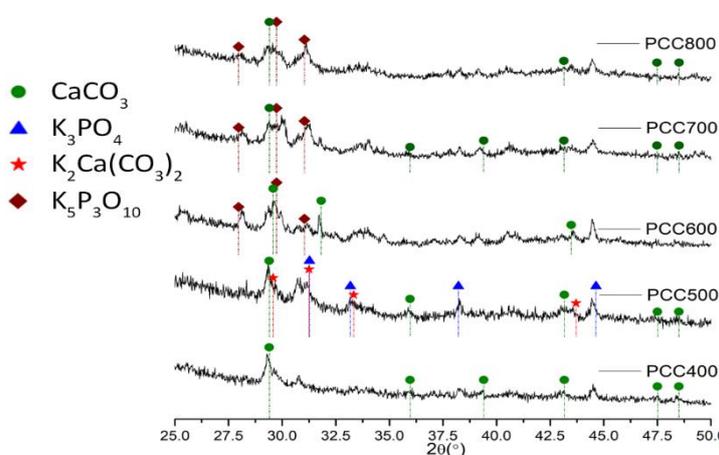


Fig. 2. Difratogramas de raios X dos biocarvões produzidos, antes dos testes catalíticos.

As curvas de TG (Figura 3) mostram que os perfis de decomposição dos biocarvões produzidos são similares. A principal queda de massa ocorre na faixa entre 400 e 500 °C, associada à combustão da estrutura carbonosa. Nota-se uma segunda queda nas amostras de PCC400 a PCC700 que está associada a decomposição do composto  $CaCO_3$  em temperaturas acima de 600 °C, identificadas por difração de raios X (Fig. 2).

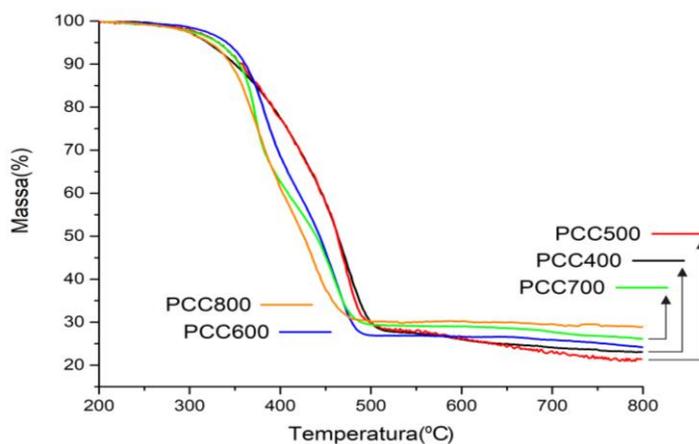


Fig. 3. Curvas de TG registradas para os biocarvões produzidos.

Tab. 1. Resultados da conversão em biodiesel ( $C_{RMN}$ ).

Amostras	$C_{RMN}$ (%)
PCC400	70
PCC500	85
PCC600	62
PCC700	75
PCC800	73

A Tabela 1 mostra os valores de conversão do óleo em biodiesel determinados por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos líquidos da reação. Todos os valores de  $C_{\text{RMN}}$  estão na faixa de 62 a 85%, mostrando que os biocarvões produzidos apresentam boa atividade catalítica sem a necessidade de adição de quaisquer outras fases ativas.

#### 4. Conclusões

Os biocarvões de palha de café demonstraram ser bons catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel, com destaque para a amostra PCC500, que obteve o melhor desempenho, devido à presença de compostos inorgânicos (como  $\text{K}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CaCO}_3$  na composição química da palha de café. Esses resultados possuem relevância do ponto de vista ambiental, especialmente por contribuir para o manejo de resíduos da agroindústria.

#### Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Também se reconhece o suporte das agências FAPES e CNPq, assim como do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias de Análise do Petróleo (LabPetro) e da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

#### Referências

- [1] ICO. **Historical Data on the Global Coffee Trade**-Total Production ICO- Intern. Coffee Organization, 2020.
- [2] MARTINEZ, C. L. M. et al. Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110585, 2021.
- [3] RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. P. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy for Sustainable Development**, v. 31, p. 24-49, 2016.
- [4] CHUA, S. Y. et al. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste—A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 41-60. Jan 2020.
- [5] FARIA, D. N. et al. Study of thermal transformations in Na, Ca-based catalysts supported on activated carbon and their application in the synthesis of biodiesel from soybean oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104208, 2020.
- [6] Soya® Oleo de soja- **Informação nutricional. Bunge, Inc (2021)**. <<http://soya.com.br/produtos/para-sua-casa/%C3%B3leos/%C3%B3leo-de-soja-soya/>> . Acesso em 6 Jul. 2021.
- [7] FARIA, D. N. et al. Na, Ca-based catalysts supported on activated carbon for synthesis of biodiesel from soybean oil. **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, p. 123173, 2020.
- [8] BORAH, M. J. et al. Synthesis and application of Co doped ZnO as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production from non-edible oil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 512-519, 2019.
- [9] CIPRIANO, D. F. et al. Potential and limitations of  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy to determine the lignin content of lignocellulosic feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105792, 2020.
- [10] FREITAS, J. C. C. et al. Magnetic susceptibility effects on  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of carbon materials and graphite. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 20, n. 1-2, p. 61-73, 2001.
- [11] MALINS, K. The potential of  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as reusable alkaline catalysts for practical application in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 179, p. 302-312, 2018.

# FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOB LUZ SOLAR APLICADA PARA A DEGRADAÇÃO DE SULFAMERAZINA UTILIZANDO FOTOCATALISADOR COMPÓSITO DE ÓXIDO DE ZINCO/XEROGEL DE CARBONO

N.P. Moraes<sup>1,\*</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena-EEL/USP, Estrada Municipal do Campinho S/N, CEP 12602-810, Lorena, São Paulo, Brazil  
nicolas.perciani@usp.br

## Resumo

Este trabalho estudou a aplicação de fotocatalisadores de óxido de zinco/xerogel de carbono para a degradação do antibiótico conhecido como sulfamerazina sob radiação solar. O xerogel de carbono foi desenvolvido utilizando tanino de acácia negra como fonte carbonosa, visando um material de menor custo e melhor viés ambiental. Os compósitos desenvolvidos foram caracterizados por DRX, MEV e análise de área superficial específica. Os materiais apresentam a estrutura hexagonal do óxido de zinco e são formados por aglomerados de partículas com tendência esférica. A adição do xerogel de carbono levou ao aumento na área superficial específica do material compósito. No que tange o desempenho fotocatalítico dos materiais, o compósito ZnO/Xerogel de Carbono desenvolvido apresenta capacidade de degradação da sulfamerazina superior ao óxido de zinco puro, obtendo uma constante de velocidade aparente de reação 15% maior.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, Óxido de Zinco, Xerogel de carbono, Sufamerazina

## 1. Introdução

Hoje em dia, a chamada “consciência ambiental” tem influenciado a atitude global no que tange à aplicação de uma abordagem mais sustentável e ecologicamente correta para as operações industriais. No entanto, ainda existe uma grande demanda por técnicas eficazes para remediar produtos químicos tóxicos em efluentes aquáticos [1]. A liberação de efluentes contendo antibióticos em ecossistemas aquáticos tem sido motivo de preocupação entre os cientistas, uma vez que esses produtos químicos têm o potencial de criar organismos perigosos que são resistentes à medicamentos antibacterianos. As sulfaminas, por exemplo, são uma família de antibióticos que apresentam alta resistência à processos naturais de degradação e, portanto, necessitam de tratamento adequado e eficiente [2].

A fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores surgiu como uma alternativa promissora entre as inúmeras estratégias utilizadas para tratar tais efluentes [3]. Devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e facilidade de produção, o óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente utilizado em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos [4, 5]. A energia de gap deste semicondutor é aproximadamente de 3,2 eV, conferindo-lhe uma alta fotoatividade sob luz ultravioleta [6]. No entanto, devido à rápida recombinação de cargas e baixa fotoatividade sob luz natural, este semicondutor não é adequado para operações fotocatalíticas em grande escala [7].

A fim de superar as limitações do óxido de zinco como fotocatalisador, modificá-lo com uma estrutura carbonosa pode ser uma estratégia interessante, pois a formação de heterojunções semicondutor/carbono pode promover uma separação de cargas eficiente devido à alta condutividade elétrica desse tipo de material [8, 9]. Nesse contexto, o uso de xerogel de carbono à base de tanino pode ser indicado por causar uma melhoria considerável na fotoatividade de diferentes semicondutores, como óxido de titânio e óxido de nióbio [10, 11].

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é criar um compósito de xerogel de carbono/óxido de zinco e testar sua eficácia na degradação fotocatalítica do antibiótico sulfamerazina (SFMZ) sob luz solar simulada.

## 2. Materiais e métodos

Primeiramente, 20 g de nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) foram solubilizados em 50 mL de água deionizada, sob agitação e temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 1 g de tanino (PHENOTAN BS) e 1 mL de formaldeído (37% m/m), sob agitação constante até a completa dissolução do tanino. Após essa etapa, foi preparada uma solução de 50 mL de água destilada contendo 9 g de hidróxido de potássio. Essa solução foi adicionada à mistura preparada anteriormente, que foi mantida em agitação por mais 15 min. Finalmente, a mistura reacional foi filtrada para separação do precipitado formado durante a síntese. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH 7 e seco em estufa a 100°C por 24 h. O material resultante foi adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de 600 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Esse material foi denominado XC/ZnO. O óxido de zinco puro (ZnO) foi sintetizado utilizando a mesma rota proposta acima, porém não foram adicionados tanino e formaldeído durante a síntese.

Os materiais produzidos foram avaliados por difratometria de raios-X (Difratômetro PANalytical X'Pert Powder, Cu  $K\alpha$ , 10-70 ° com passo de 0.013 ° e velocidade de varredura de 0.06 s por passo) microscopia eletrônica de varredura (TESCAN MIRA 3 com canhão de emissão de campo) e isothermas de adsorção de  $\text{N}_2$  (Analisador V-Sorb 2800P utilizando metodologia BET).

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator do tipo béquer encamisado onde 0,5 L de solução de sulfamerazina (10 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e 0,1 g de fotocatalisador foram adicionados. Previamente ao teste fotocatalítico, o sistema foi mantido sem iluminação até que o equilíbrio adsorção-dessorção fosse verificado. Após a etapa de adsorção, o sistema foi iluminado com uma lâmpada Osram UltravitaLux 300W, que simula o espectro de emissão solar. Um espectrofotômetro foi utilizado para a medição da concentração de sulfamerazina no sistema, no comprimento de onda de 246 nm.

## 3. Resultados e Discussões

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios-X obtidos para os materiais XC/ZnO e ZnO.

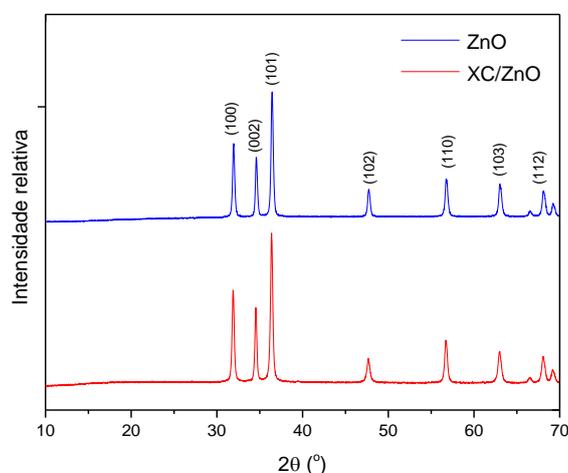


Fig. 1. Difratogramas de raios-X obtidos para os materiais ZnO e XC/ZnO

Os picos encontrados nos difratogramas exibidos na Figura 1 podem ser relacionados à existência do material conhecido como Wurtzita, que tem a estrutura hexagonal do óxido de

zinco. Dessa forma, é confirmada a formação do semicondutor desejado nos materiais sintetizados.

A Figura 2 mostra as microscopias eletrônicas de varredura obtidas para os materiais.

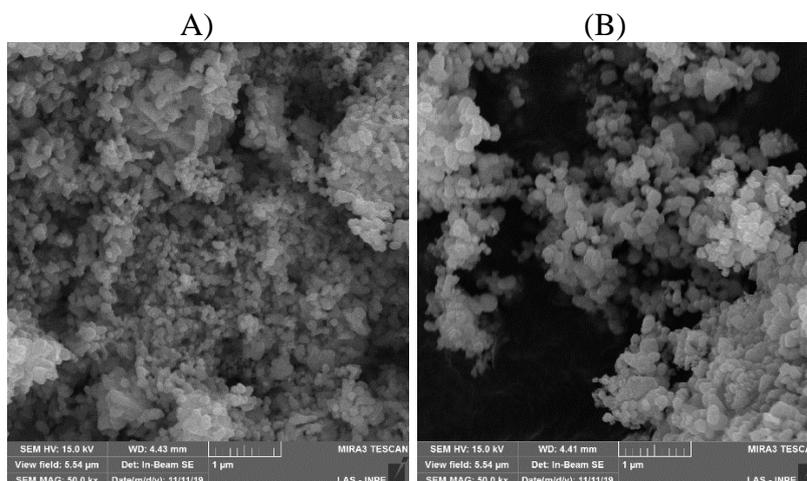


Fig. 2. Microscopias eletrônicas de varredura para: A) ZnO e B) XC/ZnO

As microscopias mostram que ambos os materiais são formados por aglomerados de partículas com tendência esférica de aproximadamente 100 nm. Não foi observada uma variação significativa na morfologia das partículas devido à adição do xerogel de carbono. Ainda no contexto morfológico, os valores de área superficial específica encontrados foram de  $29.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o XC/ZnO e  $5,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o ZnO, o que levará a um aumento da interface disponível para os processos de adsorção e fotocatalise [12].

A Figura 3 mostra o resultado dos testes fotocatalíticos, assim como da avaliação cinética dos dados obtidos.

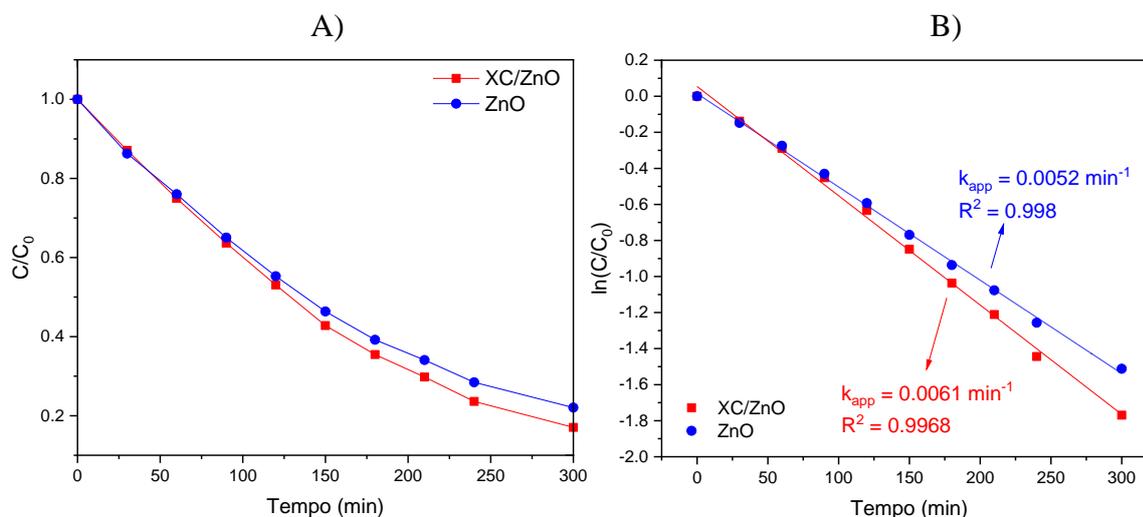


Fig. 3. A) Resultados da fotodegradação de sulfamerazina pelos materiais produzidos ( $0.2 \text{ gcat L}^{-1}$ ;  $V = 0.5 \text{ L}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg}_{\text{SMZ}} \text{ L}^{-1}$ ); B) Análise cinética dos resultados de fotodegradação

Primeiramente, é válido dizer que ambos os materiais apresentaram capacidade adsorção desprezível para a sulfamerazina. Os resultados para a fotodegradação da sulfamerazina sob radiação solar simulada mostram que o material XC/ZnO obteve eficiência superior ao óxido de zinco puro, degradando aproximadamente 85% do antibiótico em 5h de reação.

Considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem, vemos que houve um aumento de aproximadamente 15% do valor da constante de velocidade utilizando o material compósito, confirmando sua superioridade ao ZnO.

Esse comportamento pode ser relacionado à maior área superficial do XC/ZnO, que resulta em uma maior superfície disponível para a reação, e à alta condutividade elétrica do xerogel de carbono, que facilita o transporte de elétrons fotogerados e diminui a recombinação de cargas durante o processo de ativação fotônica [12].

#### 4. Conclusões

O material compósito desenvolvido (XC/ZnO) apresentou resultado superior ao óxido de zinco puro na degradação do antibiótico conhecido como sulfamerazina sob radiação solar simulada. Esse resultado pode ser relacionado às modificações provocadas pela adição do xerogel de carbono, como o aumento da área superficial específica do material e a maior facilidade de transporte de cargas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos Nº 2018/10492-1 e Nº 2018/16360-0) pelo apoio financeiro.

#### Referências

- [1] CHONG, M.N., JIN, B., CHOW, C.W.K., et al., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, v. 44, n. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [2] BATISTA, A.P.S., PIRES, F.C.C., TEIXEIRA, A.C.S.C., Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014.
- [3] NASR, M., EID, C., HABCHI, R., et al., Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications, *ChemSusChem*, v. 11, n. 18, pp. 3023–3047, 2018.
- [4] LEE, K.M., LAI, C.W., NGAI, K.S., et al., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research*, v. 88, pp. 428–448, 2016.
- [5] MÁYNEZ-NAVARRO, O.D., SÁNCHEZ-SALAS, J.L., Focus on Zinc Oxide as a Photocatalytic Material for Water Treatment, *Int J Biodegrad*, v. 106, n. November 2018, 2017.
- [6] DE MORAES, N.P., BACETTO, L.A., DOS SANTOS, G.S., et al., Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties, *Ceramics International*, v. 45, n. 3, pp. 3657–3667, 2019.
- [7] LEE, K.M., LAI, C.W., NGAI, K.S., et al., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research*, 2016.
- [8] WANG, H., ZHANG, L., CHEN, Z., et al., Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances, *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, pp. 5234–5244, 2014.
- [9] GE, J., ZHANG, Y., PARK, S.J., Recent advances in carbonaceous photocatalysts with enhanced photocatalytic performances: A mini review, *Materials*, v. 12, n. 12, 2019.
- [10] DE MORAES, N.P., BACANI, R., DA SILVA, M.L.C.P., et al., Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon xerogel composites, *Ceramics International*, v. 44, n. 6, pp. 6645–6652, 2018.
- [11] DE MORAES, N.P., DA SILVA, M.L.C.P., CAMPOS, T.M.B., 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*, v. 87, n. 2, pp. 380–390, 2018.
- [12] PERCIANI DE MORAES, N., DA SILVA ROCHA, R., CAETANO PINTO DA SILVA, M.L., et al., Facile preparation of Bi-doped ZnO/β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Carbon xerogel composites towards visible-light photocatalytic applications: Effect of calcination temperature and bismuth content, *Ceramics International*, v. 46, n. 15, pp. 23895–23909, 2020.

# FOTODEGRADAÇÃO DE 4-CLOROFENOL UTILIZANDO CATALISADOR COMPÓSITO DE ZnO/XEROGEL DE CARBONO PRODUZIDO POR ROTA DE SÍNTESE ÁCIDA

N.P. Moraes<sup>1,\*</sup>; R.S. Rocha<sup>1</sup>, L.A. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena-EEL/USP, Estrada Municipal do Campinho S/N, CEP 12602-810, Lorena, São Paulo, Brazil  
nicolas.perciani@usp.br

## Resumo

Esse trabalho visou o desenvolvimento de fotocatalisadores baseados em óxido de zinco e xerogel de carbono para a degradação de 4-clorofenol (4-CP) utilizando radiação solar simulada. Uma rota ácida de síntese foi desenvolvida, onde primeiramente o oxalato de zinco foi formado e transformado em óxido de zinco por tratamento térmico. Os materiais formados apresentam morfologia composta por aglomerados de nano partículas esféricas. A adição de xerogel de carbono provocou um aumento na área superficial específica do material. No que tange à atividade fotocatalítica, o material compósito apresentou atividade superior ao óxido de zinco puro. O material binário obteve degradação de 92% do 4-CP presente no sistema em 5 horas, contra 72 % obtida pelo óxido de zinco puro. A melhor eficiência foi confirmada por testes de cronoamperometria, que confirmaram a maior geração de fotocorrente pelo material compósito quando submetido à iluminação artificial.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, Óxido de Zinco, Xerogel de carbono

## 1. Introdução

Processos de oxidação avançados (POA's) surgiram nos últimos anos como uma alternativa particularmente interessante para a descontaminação de águas residuais contendo poluentes orgânicos de baixa biodegradabilidade potencialmente perigosos. Uma vez que os processos de descontaminação comumente usados (adsorção e coagulação) dependem da transferência de contaminantes entre diferentes fases, os POA's tem como vantagem a potencial mineralização total das moléculas orgânicas presentes em um ambiente aquático, produzindo compostos atóxicos como água e dióxido de carbono [1, 2].

Entre os POA's, a fotocatálise heterogênea pode ser isolada como um processo de interesse devido à sua versatilidade e natureza sustentável. O semicondutor conhecido como óxido de zinco é amplamente utilizado como fotocatalisador em processos de tratamento de efluentes; contudo, esse material apresenta baixa atividade sob radiação solar e altas taxas de recombinação de cargas fotogeradas, o que diminui sua eficiência para a degradação de poluentes orgânicos [3–6].

Uma das estratégias que podem ser utilizadas para o aumento da atividade do óxido de zinco é sua aplicação junto a um co-catalisador carbonoso, que será responsável por suprimir a recombinação de cargas e aumentar a superfície disponível para o processo de ativação fotônica. Dentre os materiais carbonosos utilizados para este fim, o xerogel de carbono surge como uma alternativa interessante, uma vez que sua estrutura pode ser controlada por diversos parâmetros de síntese (precursor, pH, catalisador) [7, 8]. Além disso, esse material pode ser produzido utilizando fontes renováveis de carbono, como o tanino, o que viabiliza ainda mais sua aplicação neste tipo de processo.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a produção de fotocatalisadores compósitos de ZnO/Xerogel de carbono por rota ácida para a aplicação na degradação de poluentes orgânicos persistentes, no caso, a molécula conhecida como 4-clorofenol.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Síntese dos fotocatalisadores

Primeiramente, 20 g de nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) foram solubilizados em 50 mL de água deionizada, sob agitação e temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 1 g de tanino (PHENOTAN BS) e 1 mL de formaldeído (37% m/m), sob agitação constante até a completa dissolução do tanino. Após essa etapa, foi preparada uma solução de 50 mL de água destilada contendo 10 g de ácido oxálico e 2 mL de ácido nítrico (65% m/m). Essa solução foi adicionada à mistura preparada anteriormente, que foi mantida em agitação por mais 15 min. Finalmente, a mistura reacional foi filtrada para separação do precipitado formado durante a síntese. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH 7 e seco em estufa a 100°C por 24 h. O material resultante foi adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de 600 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Esse material foi denominado XC/ZnO (A).

O óxido de zinco puro (ZnO (A)) foi sintetizado utilizando a mesma rota proposta acima, porém não foram adicionados tanino e formaldeído durante a síntese.

## 2.2. Caracterização e avaliação fotocatalítica

Os materiais produzidos foram avaliados por difratometria de raios-X (Difratometro PANalytical X'Pert Powder, Cu K $\alpha$ , 10-70 ° com passo de 0.013 ° e velocidade de varredura de 0.06 s por passo) microscopia eletrônica de varredura (TESCAN MIRA 3 com canhão de emissão de campo), isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (Analisador V-Sorb 2800P utilizando metodologia BET) e cronoamperometria (Potenciostato Autolab PGSTAT204).

Os testes fotocatalíticos foram realizados sob radiação solar simulada, utilizando uma lâmpada OSRAM Ultravita Lux de 300W. Foi utilizado um reator do tipo béquer encamisado onde 500 mL de solução de 4-clorofenol (10 mg L<sup>-1</sup>) foram adicionados junto a 0,1 g de fotocatalisador. O reator foi mantido na temperatura de 25 °C durante o experimento. Anteriormente à iluminação, o reator foi mantido no escuro até que a adsorção do poluente pelo fotocatalisador fosse estabilizada. A concentração de 4-clorofenol durante o experimento foi acompanhada utilizando um espectrofotômetro no comprimento de onda de 224 nm.

## 3. Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra os resultados da difratometria de raios-X para os materiais produzidos.

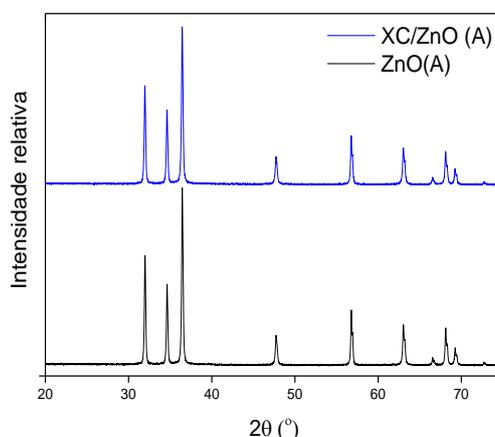


Fig. 1. Difratogramas de raios-X obtidos para os materiais ZnO (A) e XC/ZnO (A)

Os difratogramas mostrados na Figura 1 confirmam a existência da fase hexagonal do óxido de zinco nos materiais produzidos, também conhecida como Wurtzita [9]. Dessa forma, vemos

que o oxalato de zinco produzido durante a síntese inicial foi completamente transformado em ZnO durante o tratamento térmico dos materiais.

A Figura 2 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os materiais.

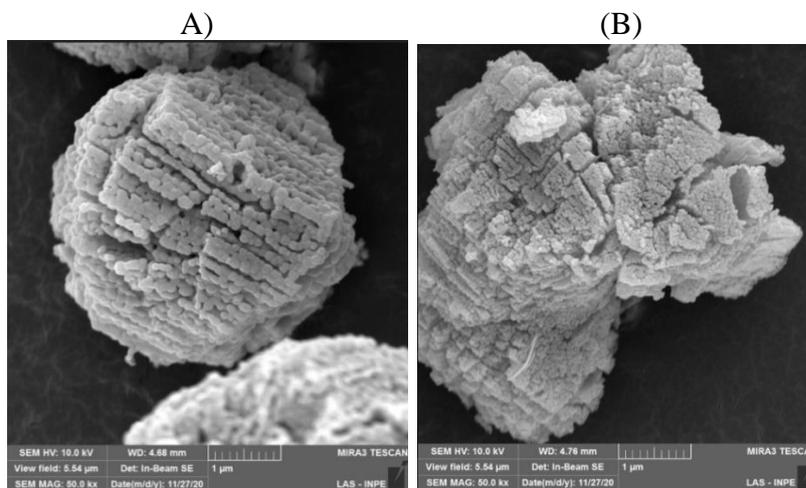


Fig. 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: A) ZnO (A) e B) XC/ZnO (A)

Vemos que os materiais são compostos por aglomerados de aspecto poliédrico de nanopartículas. Também é notável que a adição do xerogel de carbono levou a uma diminuição do tamanho das partículas do material XC/ZnO (A), o que leva a um aumento da superfície disponível para o processo de fotocatalise.

No que tange à área superficial dos materiais, o composto XC/ZnO (A) apresentou área de  $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , contra  $5,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  do óxido de zinco puro (ZnO (A)). Esse resultado concorda com a morfologia observada nas micrografias e sugere que, em aspectos morfológicos, a adição do xerogel de carbono deve favorecer a atividade fotocatalítica do material XC/ZnO (A).

A Figura 3 mostra o resultado dos testes fotocatalíticos, assim como da cronoamperometria realizada para os materiais.

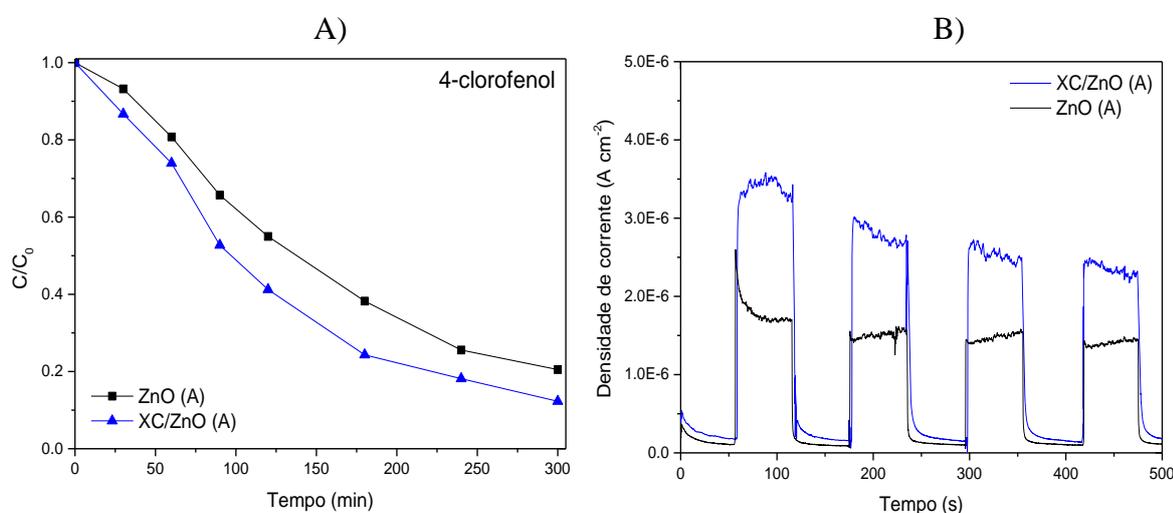


Fig. 3. A) Resultados da fotodegradação de 4-clorofenol pelos materiais produzidos; B) Cronoamperometria sob radiação solar simulada

Os resultados de fotodegradação (Figura 3A) mostram que o material XC/ZnO (A) obteve atividade superior ao óxido de zinco puro para a degradação do 4-clorofenol sob radiação solar simulada. A degradação final obtida pelo compósito foi 25% superior à obtida pelo ZnO (A), evidenciando o efeito benéfico da modificação proposta neste trabalho.

A Figura 3B mostra que o material XC/ZnO (A) é capaz de uma maior geração de foto corrente sob radiação solar simulada, quando comparado ao óxido de zinco puro nas mesmas condições. Esse comportamento é indicativo de que a recombinação de cargas na superfície do compósito foi diminuída, uma vez que a fase carbonosa pode funcionar como uma rota de escape para os elétrons fotogerados devido à sua alta condutividade elétrica [10]. Sendo assim, fica evidente que as modificações morfológicas e a inibição do processo de recombinação levaram à maior atividade fotocatalítica do material XC/ZnO (A).

#### 4. Conclusões

Conclui-se que a adição do xerogel de carbono ao óxido de zinco provocou uma série de alterações benéficas à sua atividade fotocatalítica, como o aumento da área superficial específica e inibição da recombinação de cargas fotogeradas. Dessa forma, o material XC/ZnO(A) obteve uma maior capacidade de fotodegradação do poluente 4-clorofenol, indicando que a estratégia utilizada neste trabalho pode ser aplicada para o aumento da atividade de fotocatalisadores sob luz solar.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos Nº 2018/10492-1 e Nº 2018/16360-0) pelo apoio financeiro.

#### Referências

- [1] HAMILTON, J.W.J., ENTEZARI, M.H., BYRNE, J.A., et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, pp. 331–349, 2012.
- [2] KABRA, K., CHAUDHARY, R., SAWHNEY, R.L., Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 24, pp. 7683–7696, 2004.
- [3] BUENO, R.T., LOPES, O.F., CARVALHO, K.T.G., et al., Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes, *Química Nova*, v. 42, n. 6, pp. 661–675, 2019.
- [4] LI, J., WU, N., Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review, *Catalysis Science and Technology*, v. 5, n. 3, pp. 1360–1384, 2015.
- [5] LEE, K.M., LAI, C.W., NGAI, K.S., et al., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research*, v. 88, pp. 428–448, 2016.
- [6] DAS, A., MALAKAR, P., NAIR, R.G., Engineering of ZnO nanostructures for efficient solar photocatalysis, *Materials Letters*, v. 219, n. 750576, pp. 76–80, 2018.
- [7] DE MORAES, N.P., BACANI, R., DA SILVA, M.L.C.P., et al., Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon xerogel composites, *Ceramics International*, v. 44, n. 6, pp. 6645–6652, 2018.
- [8] MORAES, N.P., AZEREDO, C.A.S.H., BACETTO, L.A., et al., The effect of C-doping on the properties and photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub> prepared via sol-gel route, *Optik*.
- [9] MOZZI, A., CORTIE, M., MCDONAGH, A., Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide, *Dalton Transactions*, v. 45, n. 17, pp. 7385–7390, 2016.
- [10] SHE, P., YIN, S., HE, Q., et al., A self-standing macroporous Au/ZnO/reduced graphene oxide foam for recyclable photocatalysis and photocurrent generation, *Electrochimica Acta*, v. 246, pp. 35–42, 2017.

## IDENTIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DE BAIXA MASSA MOLAR NO EXTRATO DE BIOCARVÃO UTILIZANDO A RMN DE <sup>1</sup>H

L.Z.M. de Souza<sup>1</sup>; A.V.O. Ribeiro<sup>2</sup>; D.C.T. Feliciano<sup>2</sup>; L.H. da Silva<sup>2</sup>; T.T.M. Dias<sup>2</sup>; A.B. Alves<sup>1</sup>, B.C. Pinto<sup>1</sup>, M.A. de Oliveira<sup>3,4</sup>; A.C.S. Bezerra<sup>4</sup>; O.E. Ferreira<sup>1,5</sup>; R.P. de Lima<sup>6</sup>; L.P.S. Pimenta<sup>7</sup>, A.R.T. Machado<sup>1,2,8\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Estado de Minas Gerais- Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais;<sup>2</sup>Centro Universitário de Belo Horizonte; <sup>3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto- Programa de Pós-Graduação em Geotecnia;<sup>4</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais- Departamento de Engenharia de Transportes; <sup>5</sup>Universidade do Estado de Minas Gerais- Departamento de Ciências Exatas e da Terra;<sup>6</sup>Universidade do Estado de Minas Gerais- Departamento de Geociências, Ciências Humanas e Linguagens; <sup>7</sup>Universidade Federal de Minas Gerais- Departamento de Química; <sup>8</sup>Universidade do Estado de Minas -Departamento de Ciências Exatas.

\*alan.machado@uemg.br

### Resumo

A produção do biocarvão é realizada a partir da decomposição térmica da biomassa. Esse processo promove, também, a formação de várias substâncias de baixa massa molecular. Assim, se não houver um sistema de separação prévia, elas poderão ser adsorvidas na sua superfície e influenciarão nas propriedades desse material. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo investigar a aplicação da RMN de <sup>1</sup>H no estudo da composição do extrato polar do biocarvão. Para tanto, 100 mg deste material, obtidos a partir da borra de café, foram submetidos à extração com 1,0 mL de solução tampão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em D<sub>2</sub>O (pH 6,0), contendo 0,01 % (m/v) de TSP-d<sub>4</sub>. O espectro de RMN de <sup>1</sup>H foi obtido em espectrômetro Bruker AVANCE DRX400. O resultado revelou a presença dos ácidos acético, fórmico e láctico. Com isso, mais uma vez, o potencial da RMN de <sup>1</sup>H para análises rápidas e não destrutivas é destacado.

**Palavras-chave:** Biochar, Ácidos carboxílicos, RMN.

## MATERIAL CARBONOSO ORIUNDO DO LICOR NEGRO COMO SUPORTE DE CATALISADOR DE COBRE

B.C.S. Fonseca<sup>1\*</sup>; L.S. Araujo<sup>2</sup>, G.Amaral-Labat<sup>1</sup>, J.T.Matsushima<sup>3</sup>, M.R.Baldan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-Coordenação de Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT), Coordenação Geral de Infraestrutura e Pesquisa (CGIP) <sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais-Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas (ICEx) – <sup>3</sup>Faculdade de Tecnologia-FATEC SJC  
\*beatrizalpinopolis@gmail.com

### Resumo

Este trabalho envolve a obtenção de um compósito formado por material carbonoso poroso e cobre a partir de métodos simples e sustentáveis. A síntese compreendeu o aproveitamento do licor negro e, partículas de cobre foram adicionadas através de um método de deposição de baixo custo e sem impactos ambientais. As propriedades do material carbonoso e do compósito foram estudadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, difração de raios X e voltametria cíclica. Os resultados obtidos mostram que houve a formação de poros no material carbonoso com a deposição de partículas de cobre em toda a extensão da matriz. Estas partículas apresentaram estrutura metálica, distribuição uniforme pela superfície e propriedades catalíticas para a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** *material carbonoso, licor negro, suporte catalítico.*

# PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS CONTENDO COMPOSTOS DE FERRO E SUA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO

C. S. Schettino<sup>1\*</sup>; G. R. Gonçalves<sup>1</sup>, M. C. Santoro, M. A. Schettino Jr.<sup>1</sup> J. C. C. de Freitas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

\*cintia.ufes16@gmail.com

## Resumo

Este trabalho tratou da preparação de carvões ativados fisicamente impregnados com óxidos de ferro e a utilização desse material em processos oxidativos avançados para remoção de corantes em soluções aquosas. O precursor foi a casca de coco-da-baía e a ativação física ocorreu com vapor de água. A impregnação dos compostos de ferro foi realizada adicionando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  como fonte de ferro e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante; a formação dos óxidos de ferro se deu pelo tratamento térmico da amostra impregnada. Os carvões foram utilizados em testes de adsorção em fase líquida e reações de oxidação via reação Fenton, visando a remoção dos corantes orgânicos azul de metileno (AM) e Ponceau S (PS). Foi constatado que o processo de adsorção foi eficiente em todos os carvões para o AM, enquanto que o corante PS só foi eficientemente removido com a reação Fenton catalisada pelos carvões contendo compostos de ferro.

**Palavras-chave:** Carvão ativado, óxidos de ferro, adsorção, processos oxidativos avançados.

## 1. Introdução

Entre os materiais utilizados para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso, o carvão ativado (CA) possui bastante destaque, pois suas propriedades adsorventes são significativas devido a algumas particularidades fundamentais para este fim, além de ser um material bastante utilizado como suporte de catalisadores [1,2]. Os CAs apresentam tipicamente uma área superficial elevada, da ordem de 800 a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ , sendo essa uma das suas características marcantes. Esses materiais podem ser preparados a partir de diferentes matrizes orgânicas, como a casca de coco-da-baía [3], por meio de processos de ativação física ou química que levam à criação ou ampliação da porosidade do material. A ativação física é normalmente conduzida por tratamentos térmicos em temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C na presença de um agente oxidante, como por exemplo, vapor de água [3].

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgiram da busca por tecnologias eficientes e de baixo custo para o tratamento de efluentes. Muitos desses processos envolvem a geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que possuem alto poder de oxidação de compostos orgânicos [4,5], possuindo grandes vantagens em comparação com outros métodos convencionais de tratamento de efluentes (como adsorção), pois há uma mudança química no contaminante e não apenas a troca de fase. O POA via reação Fenton está entre os métodos mais investigados atualmente, envolvendo a participação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio, os quais levam à geração de radicais hidroxilas com alto poder oxidante e vida curta, capazes de degradar compostos orgânicos [6].

Este trabalho tratou da preparação de CAs por ativação física e sua impregnação com compostos de ferro, visando obter materiais úteis para remoção de corantes orgânicos em meio aquoso por uma combinação de processos de adsorção e reação Fenton.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Para produzir os CAs foi utilizado como precursor a casca de coco-da-baía, coletada na região urbana de Vitória - ES. Os reagentes utilizados no processo de preparação dos CAs contendo óxidos de ferro incluíram  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Nos ensaios de adsorção e reação Fenton foram usados os corantes azul de metileno (AM) e Ponceau S (PS), além de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 2.2. Metodologia

### Preparo das amostras:

Os CAs foram preparados a partir de pirólise da casca de coco-da-baía moída e peneirada a uma granulometria  $< 1,70$  mm, seguida de ativação física utilizando vapor de água, utilizando um forno horizontal com injeção de água controlada por bomba peristáltica [2]. Foram preparadas amostras diferentes de CAs, variando parâmetros como a temperatura de ativação e a quantidade de água injetada no reator durante a ativação física. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise textural e assim foi possível escolher a amostra com maior porosidade para impregnação com os óxidos de ferro; essa amostra, ativada fisicamente na temperatura de  $800$  °C, foi denominada CACO. A impregnação foi conduzida em meio aquoso, utilizando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  como fonte de ferro e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante, sendo a amostra assim produzida nomeada de CACO\_OxFe. As amostras impregnadas foram a seguir submetidas a tratamentos térmicos em um forno horizontal sob fluxo de  $\text{N}_2$  a uma taxa de aquecimento de  $5$  °C/min até as temperaturas de  $800$  e  $1000$  °C; as amostras obtidas foram denominadas CACO\_OxFe\_800 e CACO\_OxFe\_1000, respectivamente.

### Caracterização das amostras:

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418$  Å,  $2\theta$  de  $25$  a  $65^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ ), termogravimetria (fluxo de ar sintético de  $50$  mL/min, taxa de  $10$  °C/min, até  $750$  °C) e análise textural (fissorção de  $\text{N}_2$  em  $77$  K).

### Ensaio de adsorção e reação Fenton:

O sistema para realização dos experimentos de adsorção e oxidação catalítica foi montado utilizando frascos de Erlenmeyer de  $250,00$  mL contendo  $10,00$  mg do adsorvente / catalisador,  $50,00$  mL de soluções dos corantes AM e PS com concentrações de  $30$  e  $60$  mg/L, respectivamente, acidificadas com  $2,00$  mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentração  $0,10$  mol/L (para obter pH aproximadamente igual a  $3$ ). Essas soluções foram mantidas sob agitação em uma mesa agitadora do tipo orbital da marca Ethik Technology modelo 209-1 por  $24$  h, até atingir o tempo pré-estabelecido para saturação de adsorção nos CAs. Durante as primeiras  $5$  h de adsorção, foram retiradas alíquotas de aproximadamente  $4,0$  mL em intervalos de  $1$  hora para medidas de absorbância. Decorrido esse tempo, foram adicionados  $4,00$  mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $30\%$  v/v nos frascos de Erlenmeyer para dar início à reação Fenton, que também teve duração de  $24$  h, com medidas de absorbância de alíquotas retiradas do meio reacional em intervalos de  $1$  h, até ser observada a descoloração significativa das soluções. As absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro (marca Perkin Elmer, modelo Lambda 45), utilizando os comprimentos de onda  $\lambda = 664$  nm para o AM e  $\lambda = 517$  para o PS [7,8].

## **3. Resultados e Discussões**

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por termogravimetria e análise textural, sendo exibidos os valores de área superficial específica (ASE) e o teor de cinzas de cada amostra analisada. A partir desses resultados é possível afirmar que a impregnação foi bem sucedida, pois os teores de cinzas dos CAs impregnados foram maiores do que o valor correspondente ao

carvão apenas ativado fisicamente. Observa-se também uma diminuição da ASE após a impregnação com os óxidos de ferro, devido à ocupação dos poros do material e ao aumento no teor de cinzas. Os difratogramas de raios X mostraram a presença de hematita e magnetita nas amostras tratadas termicamente, além da fase  $\alpha$ -Fe na amostra CACO\_OxFe\_1000.

Tabela 1. Propriedades obtidas para os CAs preparados.

	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Teor de cinzas (%)
CACO	819	7,0
CACO_OxFe	747	11,8
CACO_OxFe_800	716	13,8
CACO_OxFe_1000	758	15,5

A Figura 1 mostra de forma comparativa o processo de remoção dos corantes AM e PS utilizando as amostras tratadas termicamente como adsorventes e catalisadores da reação Fenton. As duas amostras contendo compostos de ferro foram eficientes na remoção dos corantes, sendo que a amostra CACO\_OxFe\_800 apresentou uma maior capacidade de adsorção do corante AM. Já a amostra CACO\_OxFe\_1000 foi a mais eficiente para degradação especialmente do corante PS, o que é atribuído à presença de  $\alpha$ -Fe na sua estrutura, fase que se mostra um excelente catalisador para as reações do tipo Fenton [9].

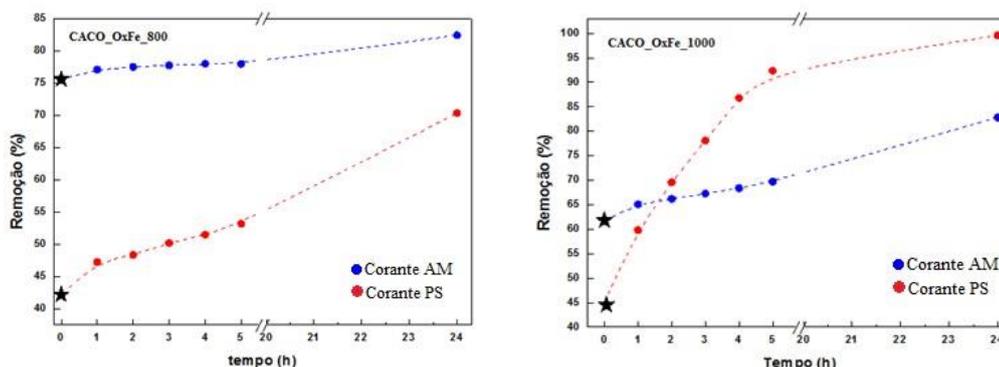


Figura 1. Remoção dos corantes em função do tempo com uso das amostras CACO\_OxFe\_800 (esquerda) e CACO\_OxFe\_1000 (direita). O ponto marcado com a estrela indica o momento final da adsorção/início da reação Fenton. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

#### 4. Conclusões

Carvões ativados contendo compostos de ferro produzidos neste trabalho utilizando ativação física seguida de impregnação e tratamentos térmicos. Os materiais produzidos foram eficientemente utilizados em testes de adsorção em fase líquida e reações de oxidação via reação Fenton para remoção de corantes orgânicos em meio aquoso. Foi observado que a aplicação desses materiais em ensaios de adsorção é mais eficiente para o corante AM. Nos ensaios envolvendo a reação Fenton, a utilização dos materiais foi em geral bem sucedida, havendo a descoloração das soluções de estudo e significativa remoção dos corantes, em especial para o corante PS.

## **Agradecimentos**

CNPq (bolsa de IC), LabPetro, UFES, CAPES, FAPES.

## **Referências**

- [1] BANSAL, R. C., GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [2] BRITO, G. M.; CIPRIANO, D. F.; SCHETTINO Jr., M. A.; CUNHA, A. G.; COELHO, E. R. C.; FREITAS, J. C. C. One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019;7:103-113(10p).
- [3] GONTIJO L. C., Preparação e Caracterização de Carvão Ativado do Endocarpo de Coco-da-Baía. 1996. Dissertação (mestrado em física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 1996.
- [4] NASCIMENTO, R. F., NETO, E. F. A., RIBEIRO, J. P., OLIVEIRA, A. G., BARROS, A. L., BARROS, F. C. F. *Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais*. Ceará. Imprensa Universitária, 2017.
- [5] WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG G.; WANG, P.; A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016;4:762-787.
- [6] RAMIREZ, J.H., MALDONADO-HÓDAR. F.J., PÉREZ-CADENAS A.F., MORENO-CASTILHA C., COSTA C.A., MADEIRA L.M. Azo dye Orange II degradation by heterogenous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *App. Catalysis B: Environ.* 2007; 75: 312-323.
- [7] TIAN D.; XU, Z.; ZHANG D.; CHEN W.; CAI J.; DENG H.; SUN Z.; ZHOU Y.; Micro-mesoporous carbon from cotton waste activated by FeCl<sub>3</sub>/ZnCl<sub>2</sub>: Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 580–587.
- [8] ALMEIDA, M.R. R. STEPHANI, H.F.; DOS SANTOS, H. F.; OLIVEIRA L. F. C.; Spectroscopic and theoretical study of the “Azo”-Dye e124 in condensate phase: evidence of a dominant hydrazo form, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 526–534.
- [9] G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, M.C. Hespanhol, J. de Paula Rezende, A.C. dos Santos Pires, L.V.A. Gurgel, L.H.M. da Silva, Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 529 (2017) 531–540.

## CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA CLÁSSICA NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU

Ingrid Ariani Belineli Barbosa<sup>1\*</sup>; Heide Heloíse Bernardi<sup>2</sup>; Heitor Aguiar Polidoro<sup>3</sup>; Rubens Nunes de Faria Júnior<sup>1</sup>; Jossano Saldanha Marcuzzo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> IPEN – USP; <sup>2</sup> FATEC São José dos Campos; <sup>3</sup> JMHP Consultoria em Materiais Ltda

\* [ingridbelineli@usp.com](mailto:ingridbelineli@usp.com)

### Resumo

A indústria alimentícia é conhecida pelo descarte expressivo de biomassa. Entre estes materiais têm-se cascas, caroços, sementes, talos e outros que, normalmente, encontram como destino aterros sanitários, compostagem ou fornalhas. Uma maneira de aproveitamento da biomassa é sua conversão em carvão ativado. Este trabalho descreve a conversão de casca de castanha de caju em carvão ativado. O estudo deu-se por meio de duas rotas que envolvem uma etapa de pré-carbonização, seguido de carbonização e ativação com vapor de água. Ao final obteve-se um carvão ativado com características básicas, com alta fração microporosa e área relevante (> 650m<sup>2</sup>/g). Outra faceta deste trabalho foi o emprego de apenas técnicas analíticas clássicas de caracterização, capazes de avaliar a química e a área de superfície, volume total de poros, volume de microporos, entre outras. Uma interessante saída como alternativa a equipamentos de precisão que estavam com disponibilidade restrita devido às limitações impostas pela COVID-19.

**Palavras-chave:** carvão ativado, biomassa, microporosidade, técnicas analíticas, caracterização.

### 1. Introdução

Biomassa proveniente da indústria alimentícia é uma matéria prima abundante e de custo desprezível [1]. Atualmente muitos pesquisadores buscam alternativas para converter essa biomassa em material de alto valor agregado, sendo dispositivos de armazenamento de energia uma destas linhas de pesquisa [2].

Segundo relatório da CONAB [3] em 2018, os estados do nordeste produziram aproximadamente 141 mil toneladas de castanha de caju, representando cerca de 35 mil toneladas de casca de castanha de caju (CCC) como rejeito.

A composição da CCC é basicamente 18% de LCC (líquido da castanha de caju) mais 82% de bagaço, o qual é composto por hemicelulose e lignina [4]. O LCC é composto por cardol, polifenóis e tem valor comercial [5]. O bagaço resultante é desprezado, sendo usado para queima em caldeiras. Alguns trabalhos têm relatado a conversão da CCC em carvão ativado utilizando a rota química com KOH [6,7] provavelmente pelo baixo teor de carbono fixo, entre 13% a 19% [8].

Para este trabalho, a proposta foi usar a ativação física com vapor de água, em uma rota que privilegiasse o rendimento e fosse capaz de produzir um carvão microporoso com relevante área de superfície, indicando aplicações seletas tais como: o armazenamento de energia.

As caracterizações foram todas baseadas em técnicas analíticas, de baixo custo e fácil execução, o que se mostrou uma alternativa interessante frente a incapacidade do uso de equipamentos devido ao fechamento dos centros de pesquisa por causa da COVID-19.

### 2. Materiais e métodos

#### 2.1. Materiais

A biomassa utilizada foi proveniente do *Anacardium occidentale*, um cajueiro muito difundido no Nordeste. Após a colheita, as amêndoas são separadas do fruto e submetidas a um processo de fritura. Ao final desta etapa, a casca se solta da castanha (Fig. 1), que são separadas mecanicamente e levadas ao descarte. Os processos térmicos de carbonização e ativação foram

realizados em um forno tubular da marca EDG contendo uma retorta flangeada capaz de promover acesso a vários gases de processo.



Fig. 1. Casca da castanha de caju como recebida.

## 2.2. Metodologia

### 2.2.1. Produção do carvão ativado:

A matéria prima, como recebida, foi submetida a uma etapa de pré-carbonização a 250°C em forno aberto por duas rotas diferentes definidas pela velocidade de aquecimento. A carbonização (900°C) ocorreu em atmosfera inerte, bem como a ativação (1000°C). Vapor de água controlando a massa em 1/3 da massa no interior do forno foi usado na ativação. A Tab. 1 apresenta as variáveis de processo.

Tab. 1. Variáveis de processo.

Rota	Pré-carbonização (30 min)	Carbonização (20 min)	Ativação (20 min)
Rápida	250°C (40°C/min)	900°C (10°C/min)	1000°C (10°C/min)
Lenta	250°C (5°C/min)	900°C (10°C/min)	1000°C (10°C/min)

### 2.2.2. Caracterização:

Apenas métodos analíticos foram empregados nessa etapa, sendo exploradas caracterizações físicas e químicas dos carvões produzidos.

- Umidade: Determinada pela NBR 16508, a determinação da umidade ajuda a avaliar se a superfície é polar ou apolar e se há relevante porosidade;
- Índice de iodo: Determinado pela norma MB 3410 está relacionado com a quantidade de microporos presente no material ativado;
- Índice de azul de metileno: A determinação pela saturação máxima do adsorbato está ligada aos mesoporos de pequena dimensão;
- Área de superfície: por meio do índice de iodo e azul de metileno, Nunes et al. (2011) [9] propõem uma modelagem matemática para a determinação básica da textura;
- Química de superfície: A titulação com bases com forças iônicas distintas é proposta por Boehm para determinar grupos funcionais [10]. O pH e o pH<sub>PZC</sub> são também determinados de forma analítica [10].

## 3. Resultados e Discussões

A Fig. 2 mostra as etapas de processamento da CCC até sua conversão em carvão ativado. O aspecto do material é similar para ambas as rotas. As caracterizações analíticas são apresentadas na Tab. 2 (características físicas) e na Tab. 3 (características químicas).



Fig. 2. (A) CCC; (B) pré-carbonizada; (C) Carbonizada; (D) Ativada.

Tab. 2. Caracterização física do carvão ativado de casca de castanha de caju.

Característica	Rota lenta	Rota rápida
Rendimento em massa (%)	29	14
Umidade (%)	14	26
Índice de iodo (mgI <sub>2</sub> /g)	225	708
Índice de azul de metileno (mg/g)	66	192
Área BET estimada (m <sup>2</sup> /g)	314	652
Volume de microporos estimado (cm <sup>3</sup> /g)	0,05	0,57
Volume total de poros estimado (cm <sup>3</sup> /g)	0,28	0,58

Tab. 3. Caracterização química do carvão ativado de casca de castanha de caju.

Característica	Rota lenta	Rota rápida
pH	8,5	9,7
pH <sub>pzc</sub> (pH no ponto de zero carga)	7,5	9,8
Grupos básicos (m.mol/g)	1,15	2,2
Grupo fenólico (m.mol/g)	2,12	n.d.*
Grupo carboxila (m.mol/g)	n.d.*	n.d.*
Grupo carbonila (m.mol/g)	1,2	3,5
Grupo lactona (m.mol/g)	n.d.*	n.d.*

\*não determinado

#### 4. Conclusão

A conversão da CCC em carvão ativado utilizando uma etapa de pré-carbonização se mostrou uma rota viável para a produção de carvão ativado. A rota rápida (40°C/min) de aquecimento se mostrou eficiente para produzir um material com uma área de superfície relevante. As técnicas analíticas empregadas, mesmo com limitações, foram suficientes para uma avaliação global do material obtido, extraindo-se características necessárias para uma tomada de decisão.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a JMHP Consultoria em Materiais Ltda. e a FATEC São José dos Campos pela estrutura laboratorial.

## Referências

- [1] N. BRANDLI, Elisângela et al. A identificação dos resíduos em uma indústria de alimentos e sua política ambiental. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 13, p. 45-51, agosto 2009. DOI ISSN Eletrônico: 2176-9478. Disponível em: [http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/13-07\\_RBCIAMB-N13-Ago-2009-Materia05\\_artigos213.pdf](http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/13-07_RBCIAMB-N13-Ago-2009-Materia05_artigos213.pdf). Acesso em: 1 ago. 2021.
- [2] ZHIHONG, Bi et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 27, 10 jun. 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/TA/C9TA04436A>. Acesso em: 1 ago. 2021.
- [3] FAGUNDES, Maria Helena. Análise Mensal: Castanha de Caju. **Conab**, agosto 2019
- [4] CABRAL DA SILVA, Adeildo et al. UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA CASTANHA DO CAJU NA CONFECÇÃO DE TIJOLOS DE TERRA CRUA (ADOBE): ALTERNATIVAS PARA REDUÇÃO DO CUSTO FINAL DE MORADIAS DE INTERESSE SOCIAL NO BRASIL. **Anais do X Encontro de Geógrafos da América Latina**: Universidade de São Paulo, 2005.
- [5] Mubofu, Egid B.. "From cashew nut shell wastes to high value chemicals" **Pure and Applied Chemistry**, v.88, no. 1-2, 2016, p. 17-27. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0603>. Acesso em: 1 ago. 2021.
- [6] SUBRAMANIAM, Ramalingam et al. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 64-70, 15 jul. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.07.002>. Acesso em: 1 ago. 2021.
- [7] TANGJUANK, S. et al. Chromium (III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells. **International Journal of Physical Sciences**, v. 4, p. 412-417, 25 jul. 2009. Disponível em: <http://www.academicjournals.org/IJPS>. Acesso em: 1 ago. 2021.
- [8] MOREIRA, Renata. **Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju**. Orientador: Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé. 2015. 66 p. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Renata%20Moreira\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Renata%20Moreira_M.pdf). Acesso em: 1 ago. 2021.
- [9] NUNES, Cleiton A. et al. Estimation of surface area and pore volume of activated carbon by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 472-476, 12 abr. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300020>. Acesso em: 1 ago. 2021.
- [10] FLEIG, Olivia Paniz. **Estudo da torrefação contínua de casca de arroz como pré-tratamento para pirólise rápida**. Orientador: Jorge Otávio Trierweiler; Luciane Ferreira Trierweiler. 2020. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia., 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/212834>. Acesso em: 14 ago. 2021.

## PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO UM FORNO DE DUPLO TAMBOR

B.C. Pinto<sup>1\*</sup>; C.C. de Souza<sup>1</sup>; A.B. Alves<sup>1</sup>; O.E. Ferreira<sup>1,2</sup>; M.A. de Oliveira<sup>3,4</sup>; A.C.S. Bezerra<sup>4</sup>; A.R.T. Machado<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Estado de Minas Gerais–Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais;

<sup>2</sup>Universidade do Estado de Minas Gerais – Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Unidade Frutal; <sup>3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto- Programa de Pós-Graduação em Geotecnia; <sup>4</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais- Departamento de Engenharia de Transportes; <sup>5</sup>Universidade do Estado de Minas Gerais – Departamento de Ciências Exatas, Unidade João Monlevade.  
bruna.1093900@discente.uemg.br\*

### Resumo

O Brasil é considerado líder na produção de cana-de-açúcar. Com isso, toneladas de resíduos são geradas anualmente. Para contornar esse problema, diversas pesquisas investigam a obtenção de novos produtos com maior valor agregado a partir desses materiais. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo produzir um biocarvão do bagaço da cana em um forno de duplo tambor, aquecido por meio da combustão de lenha. Para tanto, 6 kg do resíduo foram pirolisados por 1 h à aproximadamente  $600 \pm 100$  °C. O rendimento, teor de voláteis, cinzas, carbono fixo, área superficial estimada, MEV e análise térmica foram realizados para caracterização do biocarvão. Os valores para rendimento, voláteis, cinzas, carbono fixo e área superficial estimada foram de 47,72 %, 19,68 %, 13,09 %, 67,23 % e  $501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. As micrografias revelaram estruturas do tipo favo de mel. Já a análise térmica indicou que a pirólise acarretou um percentual elevado de decomposição da biomassa do resíduo.

**Palavras-chave:** Fornalha, Pirólise, Biochar.

### Abstract

Brazil is considered a leader in sugarcane production. As a result, tons of waste are generated annually. To get around this problem, several researches are investigating the obtainment of new products with greater added value from these materials. In this sense, this work aims to produce biochar from sugarcane bagasse in a double drum oven, heated through wood combustion. For this purpose, 6 kg of the residue were pyrolyzed for 1 h at approximately  $600 \pm 100$  °C. Yield, volatile content, ash, fixed carbon, estimated surface area, SEM and thermal analysis were performed to characterize the biochar. The values for yield, volatiles, ash, fixed carbon and estimated surface area were 47.72 %, 19.68 %, 13.09 %, 67.23 % and  $501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectively. Micrographs revealed honeycomb-like structures. The thermal analysis indicated that pyrolysis caused a high percentage of decomposition of the residue's biomass.

**Key words:** Furnace, Pyrolysis, Biochar.

### 1. Introdução

O Brasil é considerado líder mundial na produção de cana-de-açúcar, sendo esta uma cultura de suma importância para a economia do país, já que é utilizada para produção de energia, açúcar, combustíveis e álcool. Entretanto, a indústria sucroalcooleira gera toneladas de resíduos ao ano, entre eles o bagaço da cana-de-açúcar, que no setor é visto como um subproduto e frequentemente é utilizado para produção de energia através da sua queima. No entanto, tecnologias alternativas têm empregado o bagaço de cana-de-açúcar para produção de materiais com alto valor agregado tais como: o bioetanol de segunda geração, bio-óleo, biocarvão, entre outros [1].

O biocarvão é um material poroso e rico em carbono que surge da transformação térmica de uma biomassa de origem animal ou vegetal. O processo de pirólise permite concentrar carbono com alta resistência a degradação e propicia, juntamente com a natureza da biomassa, diferentes tipos de composição do material. As aplicações do biocarvão se estendem a áreas como energia e calor, agricultura, consumo, construção civil, descontaminação entre outras [2].

Tendo em vista o cenário ambiental e as aplicabilidades deste material, foi objetivo do trabalho produzir e caracterizar um biocarvão do bagaço da cana-de-açúcar em um forno de duplo tambor.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Produção do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar

A biomassa, fornecida pela Usina de Açúcar e Álcool Cerradão de Frutal-MG, foi seca em temperatura ambiente por 72 h, triturada em Picador/Triturador Forrageiro TRF 90 TRAPP, passada em peneira com abertura de 2 mm, pesada e armazenada.

Para produção do biocarvão, foi construído um forno para pirólise a partir de um tambor de aço de 200 L (62 cm x 62 cm x 90 cm) com tampa removível e quatro latas de aço menores, isto é, duas de 18 L (232 mm x 232 mm x 348 mm) e duas de 3,6 L (∅ 166 mm x 188 mm), com furos na tampa, o espaço entre as latas e o tambor foi preenchido com lenha, material que durante sua combustão aqueceu o forno, seguindo a metodologia adaptada de forno de duplo tambor [3].

No forno, foram adicionados cerca de 6 kg do bagaço de cana-de-açúcar para pirólise por 1 h à aproximadamente  $600 \pm 100^\circ\text{C}$ , os gases foram liberados pelos orifícios do tambor. O material retirado da fornalha foi imediatamente imerso em água até o fim da queima, filtrado e mantido na estufa a  $60^\circ\text{C}$  até completa secagem. Posteriormente, o biocarvão (BBT) teve sua granulometria reduzida em peneira com abertura de 1 mm e massa medida para o cálculo de rendimento (Eq.1).

$$R (\%) = \left( \frac{\text{Massa BBT}}{\text{Massa BCA}} \right) 100 \quad (1)$$

Em que: R é o rendimento do biocarvão (%), BBT é o biocarvão (g) e BCA é o bagaço de cana-de-açúcar (g).

### 2.2 Caracterização do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar

Para avaliação do teor voláteis (TV), 1 g, em triplicata, do BBT foi levado à porta da mufla por dois minutos a  $950^\circ\text{C}$  e no interior por 9 min na mesma temperatura. O TV foi determinado por meio da Eq. 2. Para determinar o teor de cinzas (CZ), 1 g do BBT, em triplicata, permaneceu por 6 h em forno mufla a  $600^\circ\text{C}$  até sua completa calcinação, para posterior cálculo utilizando a Eq. 3. O teor de carbono fixo foi obtido pela Eq. 4.

$$\text{TV} (\%) = \frac{M_s - M_f}{M_s} 100 \quad (2)$$

$$\text{CZ} (\%) = \frac{M_r}{M_s} 100 \quad (3)$$

$$\text{CF} (\%) = 100 - (\text{CZ} + \text{MV}) \quad (4)$$

Em que: TV é o teor de materiais voláteis (%);  $M_s$  é a massa inicial da amostra (g);  $M_f$  é a massa final da amostra (g); CZ é o teor de cinzas (%);  $M_r$  é a massa de cinzas (g) e CF é o teor de carbono fixo (%).

A morfologia do BBT e do BCA foram analisadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento de baixo vácuo da marca Hitachi, modelo TM 3000 com detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e aceleração variável (5kV e 15kV).

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) do BBT e BCA foram obtidas usando o analisador termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments), com análises de 35 a  $1000^\circ\text{C}$ , a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,

sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram feitas com 2,994 mg de BBT e 3,675 mg de BCA.

A área superficial do BBT foi estimada pelo método de adsorção do corante azul de metileno ( $S_{AM}$ ) [4].

### 3. Resultados e Discussões

O BBT apresentou um rendimento de 47,72 %, indicando que pouco menos da metade do material foi transformada em biocarvão, Santana *et al.* [5] encontrou valores próximos desse rendimento para produção de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas. O teor de materiais voláteis calculado foi de 19,68 %, o de cinzas 13,09 % e a quantidade de carbono fixo resultou em 67,23 %, valor compatível com a literatura que aponta uma variação entre 60 e 85 % nos teores de carbono [6], sendo que quanto maior a quantidade de carbono fixo, melhor é o biocarvão, já que a taxa de carbono fixo é o parâmetro chave para a habilidade do carvão em sequestrar carbono [7].

Com as imagens obtidas por MEV (Fig. 1), foi possível observar um material poroso com estrutura tipo favo de mel, esse fenômeno de abertura de poros está relacionado à carbonização do material que promove a formação de um material com elevada área superficial [8, 9]. De fato, a  $S_{AM}$  obtida ( $501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), comprova isso. Assim, o BBT possui características essenciais para retenções de água e nutrientes no solo [10, 11].

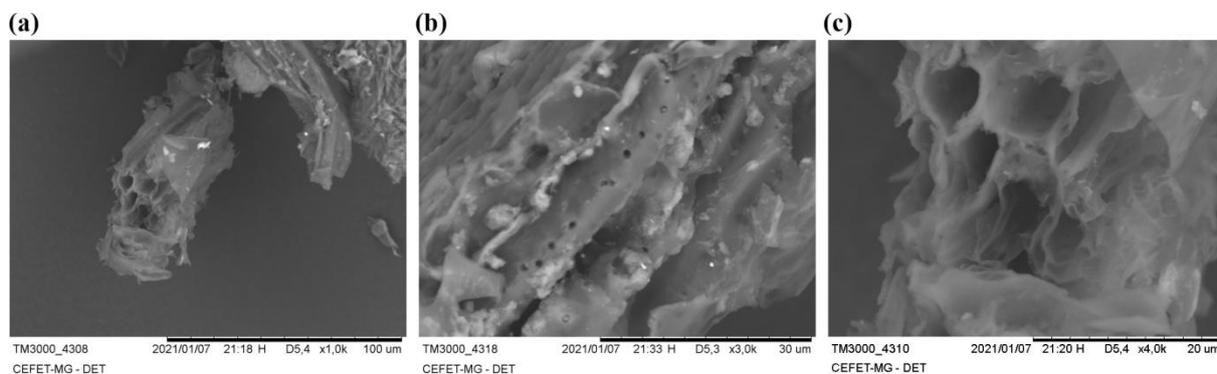


Fig. 1. Micrografias do BBT: a) magnificação de 1.000 vezes, b) magnificação de 3.000 vezes, e c) magnificação de 4.000 vezes, Autor, 2021.

As análises térmicas do BCA e do BBT são apresentadas na Fig. 2.

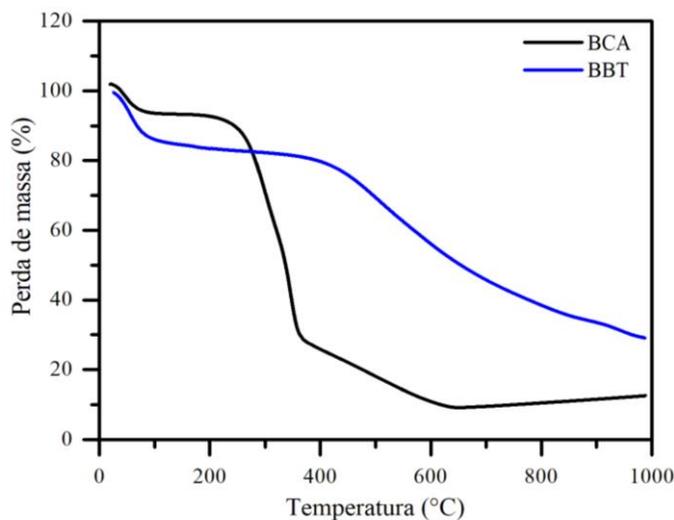


Fig. 2. Curvas termogravimétricas (TG) para o BBT (curva azul) e o BCA (curva preta).  
Autor, 2021.

A curva de decomposição térmica do BCA pode ser dividida em três estágios. No primeiro (até 200 °C), ocorre a desidratação da biomassa com perda de massa de aproximadamente 7 %, no segundo (até 400 °C), observou-se uma perda de massa de aproximadamente 68 % indicando a decomposição da hemicelulose e da celulose, e no terceiro estágio (até 600 °C), observou-se uma perda de massa de aproximadamente 14 % sugerindo a completa degradação da lignina (590 °C), neste momento ocorre a formação do biocarvão<sup>[12]</sup>. A curva de decomposição térmica do BBT revelou que esse material possui estabilidade térmica até aproximadamente 400 °C.

#### 4. Conclusões

Com as análises térmicas, concluiu-se que a pirólise realizada promoveu a decomposição dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica, isto é, hemicelulose, celulose e lignina. Com isso, a decomposição térmica do bagaço da cana-de-açúcar permitiu a obtenção do biocarvão com alta área superficial e percentual de carbono fixo elevado. Além disso, foi possível alcançar um bom rendimento gravimétrico utilizando o forno de duplo tambor. Este biocarvão pode colaborar para mais um uso do subproduto da cultura de cana, agregando valor e contribuindo para o uso da sociedade em diferentes áreas que requerem estudos futuros. Novos estudos estão sendo conduzidos objetivando a coleta e caracterização dos compostos voláteis liberados durante a pirólise.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), pelo apoio financeiro e por bolsas concedidas.

#### Referências

- [1] SILVA, M. da *et al.* Effect of the Incorporation of Sugarcane Bagasse Biochar in Leaching and Bioavailability of Clomazone in Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 30, p. 2386-2394, 2019.
- [2] SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; KAUSHAL, P. Production, activation, and applications of biochar in recent times. **Biochar**, v. 2, n. 3, p. 253-285, 2020.
- [3] DENNIS, J. **Biochar Manual for Small Farms in BC**. v. 1, 2011.

- [4] TRAZZI, P.A. **Uso do Biocarvão na Produção de Mudanças e no Crescimento Inicial de *Pinus taeda* L.** 119f. Tese (Doutorado) - Curso de Eng. Florestal, Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [5] SANTANA, M.J.B. *et al.* Influência da temperatura e da lavagem nas características de biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar e de laranja. **4º Congresso Sul – Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**, Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais (IBEAS), Gramado – RS, 2021.
- [6] PANWAR, N. L.; PAWAR, A.; SALVI, B. L. Comprehensive review on production and utilization of biochar. **Sn Applied Sciences**, v. 1, 2019.
- [7] DHAR, S.A., SAKIB, T.U. & HILARY, L.N. Effects of pyrolysis temperature on production and physicochemical characterization of biochar derived from coconut fiber biomass through slow pyrolysis process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.
- [8] STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 79–85, 2005.
- [9] ABREU, M.B. **Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de Cd (II) e Cu (II)**. 2013. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Tec. em Processos Químicos, UTFPR, Apucarana, 2013.
- [10] DING, Y; LIU, Y; LIU, S *et al.* Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, 2016.
- [11] BATISTA, E.M.C.C.; SHULTZ, J; MATOS, T.T.S. *et al.* Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Scientific Reports**. v. 8, 2018.
- [12] FERREIRA, J.C.; FINZER, J.R.D. Carvão ativado de bagaço da cana-de-açúcar: adsorção de íons de chumbo. **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, Maringá – Paraná, 2017.

# SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO CAROÇO DA SERIGUELA (*SPONDIAS PURPUREA*) E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE PARACETAMOL

C.E.C. Hermes\*; T.P. de Araújo, M.A.S.D. de Barros  
Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Engenharia Química  
\*cehermes@hotmail.com

## Resumo

O desregulamento endócrino de organismos aquáticos pode ser potencializado pela presença de fármacos em meios aquáticos, portanto é imperativo que haja o tratamento adequado de efluentes que contenham esses compostos. Um processo eficaz para este tratamento é a adsorção em carvão ativado. Neste trabalho, o caroço da seriguela (*Spondias purpurea*) foi utilizado como matéria-prima para a produção de carvão ativado por pirólise, empregando o KOH como reagente na ativação química e seguindo um planejamento experimental de Taguchi. A análise de variância foi aplicada para encontrar a configuração do processo que maximizasse o rendimento e a adsorção do paracetamol em fase aquosa. Os ensaios de adsorção mostraram uma alta capacidade adsorptiva máxima (484,19 mg/g) e baixo tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio (30 min). Os dados de cinética e isoterma de equilíbrio foram melhor ajustados aos modelos de pseudo-segunda ordem e de Langmuir, respectivamente.

**Palavras-chave:** Adsorção, Paracetamol, Seriguela, Carvão ativado.

## 1. Introdução

A presença de compostos como fármacos, esteroides e produtos de cuidados pessoais em ambientes aquáticos tem influência direta nos sistemas endócrinos dos organismos que habitam esse meio. Infelizmente, esses compostos vêm sendo detectados em corpos aquáticos ao redor do mundo [1], sendo a adsorção em carvões ativados um método efetivo para a remoção de fármacos da fase aquosa.

De modo a viabilizar economicamente seu uso, o carvão ativado deve ser produzido a partir de matérias-primas de baixo valor e alta disponibilidade, como subprodutos de indústrias e caroços de frutas.

Neste trabalho, carvões ativados foram produzidos por pirólise e posterior ativação química, empregando o KOH, do caroço da seriguela (*Spondias purpurea*), uma fruta bastante cultivada e consumida nas regiões Norte e Nordeste do Brasil [2]. A ativação química por KOH envolve a redução de  $K_2O$  e  $K_2CO_3$  em K metálico, que é removido no processo de lavagem, desobstruindo os poros do adsorvente. Essas reações só ocorrem em altas temperaturas (700 – 800 °C) [3].

A produção foi realizada seguindo um planejamento experimental de Taguchi e, aplicando a análise de variância (ANOVA), foi possível otimizar as condições do processo visando produzir um material com alta capacidade de adsorver paracetamol da fase aquosa. O produto final foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram realizados ensaios de cinética de adsorção e isoterma de equilíbrio.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Os carvões foram produzidos a partir de caroços de seriguela, adquirido de um comerciante local em Maringá-PR, e ativados pela impregnação de uma solução de KOH (Synth, 98%). Soluções de paracetamol (Sigma Aldrich, 99%) foram utilizadas para avaliar a capacidade adsorptiva de cada carvão ativado.

## 2.2. Metodologia

Após serem secos em estufa a 100 °C por 24 h, os caroços foram submetidos em bateladas à pirólise, um processo de tratamento térmico em atmosfera inerte, que se deu a uma temperatura de 500 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) por 60 min sob fluxo de N<sub>2</sub> com vazão de 200 mL/min. O rendimento de cada batelada foi calculado pela Eq. (1), onde  $m_c$  é a massa de carvão obtida e  $m_b$  é a massa de biomassa inicial.

$$R(\%) = \frac{m_c}{m_b} * 100 \quad (1)$$

A ativação dos carvões ocorreu em diferentes configurações, alterando a temperatura (800 e 900 °C), tempo (60 e 120 min) e razão mássica entre carvão e KOH (1:2 e 1:4).

Esse processo foi realizado nas seguintes etapas: aquecimento sobre um agitador magnético de uma mistura composta por 25 g de carvão triturado, massa de KOH referente à corrida e água deionizada até a formação de um aspecto mais consistente; secagem da mistura em estufa a 100 °C por 24 h; ativação em forno tubular nas condições de tempo e temperatura especificadas anteriormente; lavagem do carvão ativado com cerca de 5 L de água deionizada, certificando-se de que o pH da água de lavagem se mantivesse constante, indicando a total remoção do KOH; secagem do produto final em estufa; trituração e peneiração do carvão ativado por uma tela com abertura de 0,150 mm.

O rendimento global do processo pirólise/ativação foi calculado pela Eq. (2), onde  $m_{CA}$  é a massa dos carvões ativados,  $m_i$  é a massa de carvão inicial e  $R_{pirólise,médio}$  é a média dos rendimentos das bateladas do processo de pirólise.

$$R_{global}(\%) = \frac{m_{CA}}{\left(\frac{m_i}{R_{pirólise,médio}}\right)} * 100 \quad (2)$$

Em ambos os processos de pirólise foi utilizado um forno tubular vertical de aço inox de potência 3 kW (Sanchis).

As características morfológicas da matéria-prima e do adsorvente com maior capacidade adsortiva foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (FEI, Quanta 250) nas configurações de 20 kV, metalização com ouro e ampliações de 1000 e 5000x.

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados agitando 25 mg do adsorvente com 25 mL de uma solução de paracetamol com concentração aproximada de 500 mg/L com o tempo de contato variando ao longo de 6 horas. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e de Elovich. Para a obtenção das isotermas de equilíbrio, 25 mg do carvão ativado foram agitados com 25 mL de solução de paracetamol com concentração variando de 100 a 1000 mg/L durante o tempo de equilíbrio encontrado nos estudos de cinética. Os dados foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips. Durante os ensaios de adsorção, um agitador orbital termostatizado (Marconi, MA 420) foi utilizado com configuração de 25 °C e 150 rpm e a quantidade adsorvida de cada amostra foi aferida com auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis (Hach, DR5000).

A otimização do processo foi realizado aplicando a análise de variância (ANOVA) com o auxílio do software Design-Expert® (Stat-Ease Inc.) especificando uma pontuação de importância de 5/5 para a capacidade adsortiva máxima e uma pontuação de 3/5 para o rendimento global da produção do carvão ativado. Deste modo, o software retorna as condições de tempo, temperatura e razão mássica carvão:KOH ótimas para a ativação do carvão.

### 3. Resultados e Discussões

O processo de pirólise alcançou um rendimento médio de 35,9%, valor com o qual foi possível calcular o rendimento de cada corrida de ativação, como disposto na Tab. 1. É perceptível que o rendimento da ativação é menor em corridas nas quais uma quantidade maior de KOH é utilizada, o que se deve ao mecanismo de ativação com essa base.

Tab. 1. Configurações e resultados da ativação de cada corrida.

Corrida	T (°C)	t (min)	Razão Carvão:KOH	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>CA</sub> (g)	R <sub>global</sub>	q <sub>m</sub> (mg/g)
1	900	120	1:2	25,2	16,02	22,8%	390,37
2	800	60	1:2	25,3	15,66	22,2%	262,73
3	900	60	1:4	25,1	13,45	19,2%	484,19
4	800	120	1:4	25,3	11,78	16,7%	387,18

A cinética de adsorção do paracetamol em todos os carvões obedeceu ao modelo de pseudo-segunda ordem, com uma rápida taxa de adsorção nos primeiros 10 minutos de contato, com destaque para o carvão ativado com as configurações da 3ª corrida (CA3), que obteve maior capacidade adsorptiva no equilíbrio (q<sub>e</sub>) de 438,43 mg/g sendo saturado após cerca de 30 min de contato entre o fármaco e o adsorvente (Fig. 1-a). Os dados de isoterma de equilíbrio (Fig. 1-b; Tab. 1) também destacam o CA3, que alcançou capacidade adsorptiva máxima (q<sub>m</sub>) de 484,19 mg/g, sendo os dados melhor ajustados à equação de Langmuir.

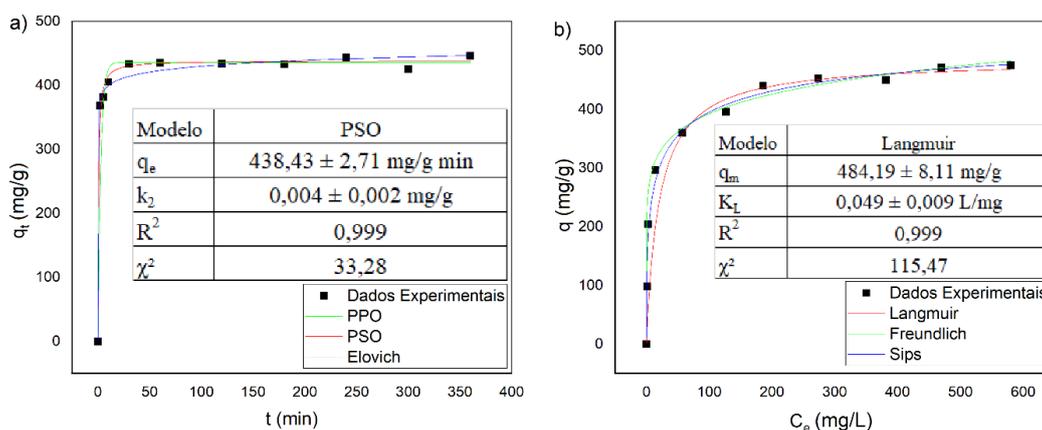


Fig. 1. a) Dados de cinética e b) isoterma de equilíbrio da adsorção do paracetamol no CA3.

Além desse estudo, outros autores também encontraram que a cinética e isoterma da adsorção do paracetamol em biochars obedeceram aos modelos de PSO e Langmuir, respectivamente, que indicam que o processo de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente e que pode ocorrer a formação de uma monocamada do adsorvato sobre a superfície do adsorvente [4]. Os carvões estudados por Nguyen et al. (carvão ativado comercial) e Streit et al. (lama de ETE, ativado com HCl) atingiram capacidade adsorptiva máxima de paracetamol de 221 mg/g e 145 mg/g, respectivamente [5, 6].

As condições ótimas encontradas pela ANOVA foram justamente as condições da corrida que produziu o CA3. Embora também sugerisse um aumento no tempo de ativação prevendo um pequeno aumento do valor do q<sub>m</sub>, o aumento do custo do processo não justificaria o benefício obtido.

A diferença na superfície do caroço *in natura* e do carvão ativado é evidente ao analisar as imagens obtidas por MEV (Fig. 2), que ilustram a formação de vários canais, onde ocorre a deposição do paracetamol sobre a superfície do adsorvente.

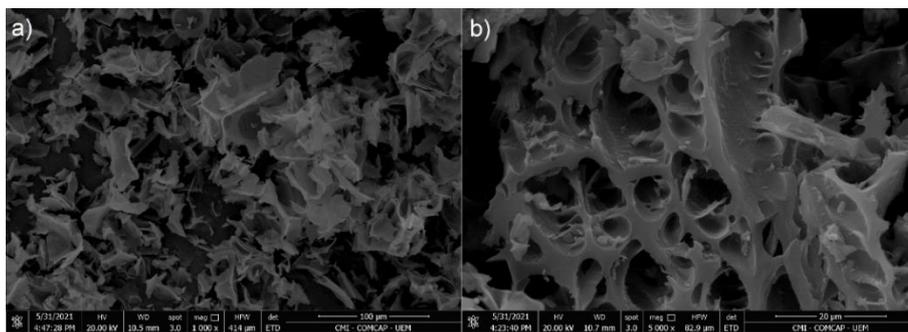


Fig. 2. Microscopia eletrônica de varredura do a) caroço *in natura* e do b) CA3.

#### 4. Conclusões

A alta capacidade adsorptiva (484,19 mg/g) e o baixo tempo necessário para o equilíbrio da adsorção (30 min) fazem do carvão ativado produzido a partir do caroço da seriguela um adsorvente promissor no tratamento efetivo de efluentes contaminados com paracetamol e, possivelmente, outras impurezas. A análise de variância em conjunto de outros métodos de caracterização permitiu encontrar a melhor configuração dentro dos intervalos de parâmetros estudados para o processo de produção do material.

#### Agradecimentos

Esse estudo foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Fundação Araucária (CNPq – FA).

#### Referências

- [1] GÓMEZ-AVILÉS, A. et al. Equilibrium, kinetics and breakthrough curves of acetaminophen adsorption onto activated carbons from microwave-assisted FeCl<sub>3</sub>-activation of lignin. **Separation and Purification Technology**, v. 278, p. 119654, 1 jan. 2022.
- [2] FREIRE, E. C. B. DA S. et al. Avaliação da qualidade de ciriguela (*Spondias purpurea*, L.) em diferentes estádios de maturação. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 6, n. 2, p. 27–40, 8 maio 2011.
- [3] CAO, Q. et al. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 1, p. 110–115, 1 jan. 2006.
- [4] TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 1 set. 2017.
- [5] NGUYEN, D. T. et al. Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104408, 1 dez. 2020.
- [6] STREIT, A. F. M. et al. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, v. 262, p. 128322, 1 jan. 2021.

## UMA PROPOSTA PARA SE AGREGAR VALOR ENERGÉTICO A RESÍDUOS SÓLIDOS DE QUALQUER TIPO DE MADEIRA

Soares, S. R. S<sup>1</sup>; Fernandes, K<sup>1</sup>; Vieira, M. M.<sup>1</sup>; Silva, R. L.<sup>2</sup>; Soares, L. G.<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Rondonópolis – Engenharia Mecânica; <sup>2</sup> Universidade Federal da Grande Dourados – Faculdade de Engenharia; <sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Laboratório de Materiais Cerâmicos

\*lugo.es.soares@gmail.com

### Resumo

Este trabalho através do estudo da adição de sólidos carbonáceos a microestrutura de qualquer tipo de resíduos de madeira, visando investigar a possibilidade de se agregar a elas, um valor energético. Especificamente, amostras cilíndricas destes resíduos foram imersas em uma solução líquida enriquecida com sólidos carbonáceos e em seguida, submetidas a ensaios de suas propriedades energéticas. A adição dos carbonáceos a microestrutura destas amostras mostrou-se como uma alternativa promissora para que estes materiais sejam reaproveitados para fins energéticos. O interesse do setor produtivo pela produção destes materiais poderá ocorrer devido a metodologia adotada para produzi-los, ser: uma alternativa que disponibilizará energia principalmente a regiões de difícil acesso; um meio que contribuirá para redução do desmatamento em regiões brasileiras que enfrentam grandes dificuldades ambientais para a produção de florestas energéticas, tal como ocorre na região Centro-Oeste, uma rota que poderá contribuir significativamente para a preservação da sustentabilidade ambiental.

**Palavras-chave:** Resíduos Sólidos de Madeira, Compactos de Madeira, Pressão de Compactação e Sólidos Carbonáceos.

### Abstract

This work, through the study of the addition of carbonaceous solids to the microstructure of any type of wood waste, aims to investigate the possibility of adding an energy value to them. Specifically, cylindrical samples of these residues were immersed in a liquid solution enriched with carbonaceous solids and then submitted to tests for their energetic properties. The addition of carbonaceous to the microstructure of these samples proved to be a promising alternative for these materials to be reused for energy purposes. The interest of the productive sector in the production of these materials may occur due to the methodology adopted to produce them, being: an alternative that will provide energy mainly to regions with difficult access; a means that will contribute to reducing deforestation in Brazilian regions that face major environmental difficulties for the production of energy forests, such as in the Midwest region, a route that could significantly contribute to the preservation of environmental sustainability.

**Keywords:** Solid Wood Waste, Wood Compacts, Compaction Pressure and Carbonaceous Solids.

## USO DE SENSORIAMENTO REMOTO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DE ESTOQUE DE CARBONO NO SOLO

O.C.O.Faria<sup>1\*</sup>; G.N.Torres<sup>2</sup>., L.A.D.L. Di Raimo<sup>2</sup>; B. Wust<sup>3</sup>; E.G.Couto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Do Mato Grosso – Pós Graduação em Agricultura Tropical I; <sup>2</sup> Santos Lab ; <sup>3</sup>Instituto Federal do Mato Grosso.

\*agronomohana@gmail.com

### Resumo

Apesar do solo ser considerado como a maior reserva de carbono (C) terrestre, os métodos para estimar sua concentração são onerosos, demandam muito tempo e geram muitos contaminantes ao meio ambiente. Como forma de atenuar os impactos gerados, o uso do sensoriamento remoto tem se destacado nos estudos para se estimar o teor de carbono no solo. O estudo foi desenvolvido no estado de Mato Grosso, nas cidades de e Lucas do Rio Verde e Diamantino. Foi usado o modelo matemático Partial Least Square Regression (PLSR), utilizando o software R, a validação foi realizada com base nos parâmetros de R<sup>2</sup>, RPIQ e RMSE.

Palavras chaves: Carbono, PLSR, Sensores Remotos.

### 1. Introdução

O solo age significativamente no sequestro de C, que por sua vez, tem capacidade para atenuar os impactos das mudanças climáticas [1], e possui efeitos relevantes na parte química e física do solo, na capacidade de retenção de água, e na produção agrícola [2]. O carbono orgânico do solo (COS) desenvolve um imprescindível papel no ciclo global do carbono [3].

As entidades governamentais e algumas iniciativas privadas têm realizado propostas de incentivo para a diminuição das emissões dos gases de efeito estufa (GEE's) e redução dos impactos ambientais consequentemente desencadeados [4].

As técnicas padrões de referência para quantificar o carbono no solo, como a análise elementar, ou por meio de combustão úmida [5], são demoradas ou onerosas e ainda resultam em alguns contaminantes, como sódio e crômio [6, 7]. Estes fatores, em conjunto, inviabilizam a análise destes elementos para muitos produtores.

Uma forma de realizar esse detalhamento é mediante o sensoriamento remoto próximo (VIS-NIR), instalados em laboratórios, tratando-se de uma técnica ágil, não destrutiva das amostras e isento de qualquer reagente químico [8].

O objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade da estimativa do teor de carbono no solo a partir do sensoriamento remoto próximo em solos com diferentes níveis de matéria orgânica no solo.

### 2. Material e métodos

#### 2.1 Material

As amostras para análise de carbono orgânico total (COT) foram coletadas em grade amostral de 5 amostras por hectare-na camada de 0-30 cm, com trado holandês, homogeneizadas em balde plástico, acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados, secas ao ar (Terra fina seca ao ar), destorroadas e peneiradas em peneira com malha de malha de 2mm para posterior avaliação pelo método de combustão via seca, realizado no analisador elementar LECO® e leitura no sensor remoto próximo Veris®.

Para densidade do solo foram coletadas amostras indeformadas com amostrador de Koppec® e anéis volumétricos com volume conhecido. As amostras foram retiradas no centro da camada (0-30 cm), secas em estufa de secagem a 105°C por 48 horas e pesadas em balança de precisão.

## 2.2 Metodologia

Para determinação da densidade usou-se a seguinte equação:

$$Ds = ma/V \quad (1)$$

Onde: Ds = densidade do solo, em g.cm<sup>-3</sup>; ma = massa da amostra de solo seca, em g; V = volume do cilindro, em cm<sup>3</sup>.

Após a obtenção dos valores de densidade do solo, calculou-se o estoque de carbono corrigido conforme a equação proposta por Carvalho et al. [9]:

$$EstC = \frac{CO * Ds * \left(\frac{Dref}{Ds} * e\right)}{10} \quad (2)$$

onde: Est C= estoque de C. orgânico em determinada profundidade (Mg.ha<sup>-1</sup>) ; CO = teor de C orgânico total na profundidade amostrada (g.kg<sup>-1</sup>) ; Dref: densidade da área de referência (mata nativa); Ds = densidade do solo (g.cm<sup>-3</sup>); e = espessura da camada considerada (cm).

Das amostras destinadas a análises tradicional e espectral, 70% foram utilizadas para calibração e 30% usados para validação.

O modelo PLSR foi aplicado utilizando o conjunto de dados de validação. A relação entre valores observados e preditos foi analisada pelos índices coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), raiz quadrada do erro médio (RMSE) e razão do desempenho pela distância interquartil (RPIQ).

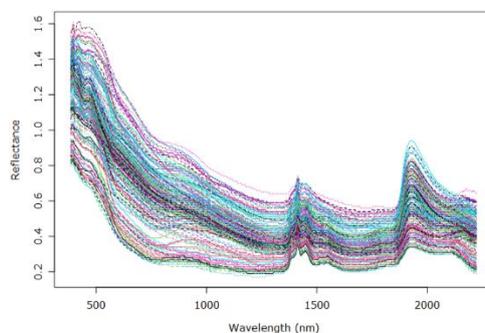


Fig. 1: Curvas espectrais (Absorbância) das amostras de solo adquiridas com sensor remoto Veris 3150®.

## 3. Resultados e Discussões

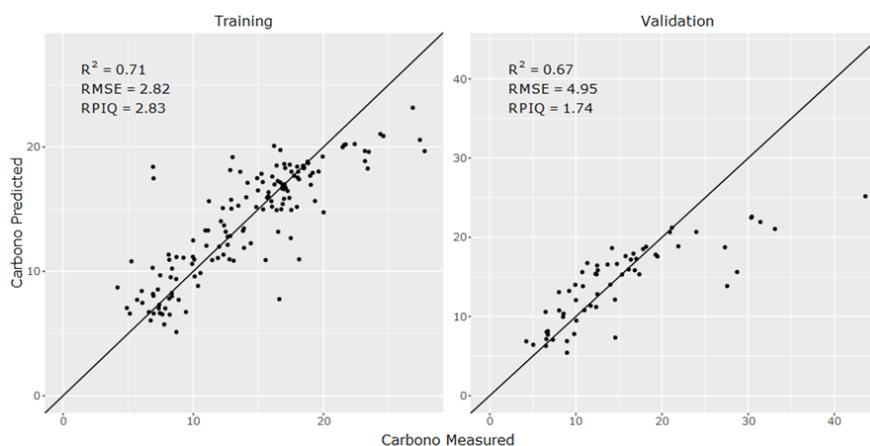


Fig. 2. Carbono predito na calibração e validação do modelo.

Levando em consideração a escala de importância dos parâmetros de avaliação dos melhores modelos que consiste em  $R^2 > RMSE > RPIQ$ , os resultados obtidos permitiram a identificação do potencial do sensor remoto próximo para a predição de carbono no solo.

Foram obtidos valores de  $R^2$  0,71 e 0,67 para calibração e validação respectivamente conforme classificado por SAYES et al. [10] os modelos com base nos valores de  $R^2$ , sendo que modelos com  $R^2$  entre 0,50 e 0,65 possibilita identificar altas e baixas concentrações,  $R^2$  entre 0,66 e 0,80 são aceitáveis,  $R^2$  de 0,81 a 0,90 são bons, e acima de 0,90 são modelos com excelente predição.

Conforme descrito por Coblinski et al. [11], valores de RPIQ podem classificar modelos matemáticos em excelente ( $>2,00$ ), razoáveis (entre 1,4 e 2,0) e não confiáveis ( $<1,4$ ).

Os dados apresentados na figura 2 são similares ao encontrado por Sorensens e Dalsgaard [12] com  $R^2$  0,66 usando o mesmo modelo.

Em função da complexidade atrelado ao recurso natural do solo existe na literatura uma grande variabilidade dos modelos de predição de carbono orgânico no solo.

#### 4. Conclusões

O modelo obtido com sensoriamento remoto próximo para estimativa do carbono no solo se enquadra dentro dos níveis de aceitabilidade.

#### Agradecimentos

A Santos Lab e aos proprietários das fazendas parceiras que apoiaram o desenvolvimento do trabalho.

#### Referências

- [1] MINASNY, B.; MALONE, B.P.; MCBRATNEY, A.B.; ANGERS, D.A.; ARROUAYS, D.; CHAMBERS, A.; CHAPLOT, V.; CHEN, Z.S.; CHENG, K.; DAS, B.S.; FIELD, D.J.; GIMONA, A.; HEDLEY, C.B.; HONG, S.Y.; MANDAL, B.; MARCHANT, B.P.; MARTIN, M.; MCCONKEY, B.G.; MULDER, V.L.; O'ROURKE, S.; RICHER-DE-FORGES, A.C.; ODEH, I.; PADARIAN, J.; PAUSTIAN, K.; PAN, G.; POGGIO, L.; SAVIN, I.; STOLBOVOY, V.; STOCKMANN, U.; SULAEMAN, Y.; TSUI, C.C.; VAGEN, T.G.; VAN WESEMAEL, B.; WINOWIECKI, L. Soil carbon 4 per mille. *Geoderma*, v. 292, p. 59-86, 2017.
- [2] TIESSEN, H.; CUEVAS, E.; CHACON, P. The role of soil organic matter in sustaining soil fertility. *Nature* v. 371, p.783-785, 1994.
- [3] BATJES, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European journal of soil science*, v. 47, n. 2, p. 151-163, 1996.
- [4] MAGIL, R. A. F.; BAIÃO, T. C. Restauração de APPs degradadas e a viabilização do sequestro de carbono: estudo de uma bacia hidrográfica urbana no município de Passos –MG. 2015. Disponível em: <<https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/view/4347/3020>>. Acesso em: Janeiro, 2021.
- [5] TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Ed. Técnicos). Manual de métodos de análise de solo, 3. ed. **rev. e ampl.** Brasília: Embrapa, p.575, 2017
- [6] STEVENS, A. et al. Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic carbon content in agricultural soils. *Geoderma*, v. 144, n. 1-2, p.395-404, mar. 2008.
- [7] ARAÚJO, S. R.; DEMATTÊ, J. A. M.; VICENTE, S. Soil contaminated with chromium by tannery sludge and identified by vis-NIR-mid spectroscopy techniques. *International Journal of Remote Sensing*, v. 35, n. 10, p.3579-3593, 2014.
- [8] BROWN, D.J.; SHEPHERD, K.D.; WALSH, M.G.; MAYS, M.D.; REINSCH, T.G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, v.132, p.273-290, 2006.
- [9] CARVALHO, J.L.N.; CERRI, C.E.P.; FEIGEL, B.J.; PICCOLO, M.C.; GODINHO, V.P.; CERRI, C.C. Carbon sequestration in agricultural soils in the Cerrado region of the Brazil Amazon. *Soil and Tillage Research*, v. 103, p.342-349, 2009.
- [10] SAYES, W., MOUAZEN, A.M., RAMON, H. Potencial for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Biosystems Engineering*, v.91, n.4, p.393-402, 2005.

- [11] COBLINSKI, J.A., GIASSON, É., DEMATTÊ, J.A.M., DOTTO, A.C., COSTA, J.J.F., VAŠÁT, R., 2020. Prediction of soil texture classes through different wavelength regions of reflectance spectroscopy at various soil depths. **Catena** 189.
- [12] SORENSEN, L. K.; DALSGAARD, S. Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 69, n. 1, p. 159-167, 2005.