

SÍNTESE DE MICROESFERAS DE CARBONO A PARTIR DE FIBRAS DE COCO

Paulo André Guimarães Custódio¹ (IC), Daniel Thomazini (PQ)¹ e Maria Virgínia Gelfuso (PQ)¹
¹Universidade Federal de Itajubá.

Palavras-chave: Esferas de carbono. Método hidrotermal. Micro-ondas. Titanato de cálcio e cobre

Introdução

As esferas de carbono (EC) têm sido objeto de intensa investigação científica por conta de suas propriedades únicas e aplicações promissoras em diversos campos, como catálise, armazenamento de energia, *drug delivery* e materiais compósitos [1,2]. Dentre os métodos de síntese empregados para a produção desses extraordinários materiais, destaca-se o método hidrotermal, um processo simples e eficiente, com baixo impacto ambiental, que permite a obtenção de esferas de carbono com controle de morfologia, tamanho e com excelente reprodutibilidade [3].

O método hidrotermal, baseado na utilização de precursores carbonáceos em um ambiente aquoso e de alta temperatura e pressão, tem sido amplamente estudado como uma rota viável para a síntese de esferas de carbono devido a sua simplicidade, baixo custo e capacidade de ajustar as condições de síntese. A estrutura e morfologia das esferas de carbono, formadas pelo método hidrotermal, estão relacionadas a estas condições, como a temperatura, o tempo de reação, o catalisador e o tipo de solvente utilizado. Estudos têm se concentrado na otimização desses parâmetros para alcançar esferas de carbono uniformes e com tamanhos controlados, o que é essencial para garantir a reprodutibilidade e a eficiência de suas aplicações [3,4].

Este método, quando assistido por micro-ondas, torna-se especialmente atrativo, pois permite que a obtenção desses materiais ocorra em apenas uma única etapa, sendo ainda mais rápido e eficiente que aqueles que empregam aquecimento resistivo convencional, utilizando apenas água como meio de síntese. A reação assistida por micro-ondas despolimeriza efetivamente, dissolve e despolimeriza a celulose a temperaturas relativamente baixas [4].

De modo inovador, foi pensado neste trabalho que esses compostos de carbono poderiam ser utilizados para melhorar as propriedades de materiais com aplicações dielétricas, como o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), uma vez que, têm capacidade de se alocarem nos contornos de grão da cerâmica de CCTO. A expectativa é que contornos de grãos ricos em materiais redutores,

como as ECs, criariam defeitos cristalinos nos grãos, próximos aos contornos de grão, aumentando o potencialmente a capacidade de armazenamento de energia elétrica do CCTO [5].

Neste trabalho o objetivo foi utilizar o método hidrotérmico, assistido por micro-ondas, para que fossem produzidas esferas de carbono por meio da polimerização das hemiceluloses oriundas das fibras de coco, avaliando a influência dos parâmetros de síntese na morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de esferas, e adicionalmente verificou-se o efeito da adição destas EC nas propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO.

Metodologia

Neste estudo, foi utilizado o método hidrotermal assistido por micro-ondas para realizar a síntese das esferas de carbono, EC. O forno de micro-ondas utilizado foi adaptado para sínteses químicas, contendo um reator hermeticamente fechado com controle de pressão, desenvolvido no GDMaF (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais). A produção do pó de CCTO foi realizada por um colega do grupo [6]. As atividades de metodologia foram desenvolvidas no GDMaF.

Na síntese das EC, inicialmente, as fibras de coco secas foram colocadas no reator do forno de micro-ondas, juntamente com 80 mL de água de osmose reversa. O forno foi aquecido a elevado 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e foi mantido em patamar durante 1 hora. Com isso, obteve-se uma solução rica em hemi-celuloses (HemCel), obtidas a partir da degradação das fibras. Posteriormente, as fibras foram descartadas e a solução foi filtrada à vácuo, utilizando filtro de papel, resultando numa solução limpa, denominada de SHemiCel.

A solução SHemiCel foi colocada, novamente, no reator, juntamente com peças de vidro com diferentes áreas de exposição para atuarem como catalisadores para a formação das ECs. Assim, neste estudo, foram utilizadas uma lâmina de vidro, ou duas lâminas paralelas, ou um cilindro de vidro. Em seguida, o reator

foi aquecido a diferentes temperaturas, mostradas na Tabela 1, durante tempos de patamar de 2 h ou 3 h, a taxa de 10 °C/min. Após isso, o reator contendo a solução SHemiCel foi submetido a uma etapa de lavagem das ECs. Para isso, o reator foi colocado em ultrassom por 15 min para soltar as ECs aderidas à parede do reator. O conteúdo foi vertido em tubos plásticos (*falcons*) específicos da centrífuga FANEN-Excelsa II e foram centrifugados a 3500 rpm durante 10 min. Em seguida, os *falcons* foram retirados da centrífuga e a água sobrenadante foi descartada, permanecendo apenas as EC no fundo dos *falcons*. Colocou-se mais água de osmose reversa limpa, e novamente, os *falcons* foram colocados no ultrassom por mais 10 min. Este processo de centrifugação, troca de água e ultrassom foi repetido até que a água adicionada às EC ficasse incolor, indicando que a lavagem das EC estava completa.

Tabela 1: Massas de fibra, catalisadores de vidro, temperaturas e tempo de patamar utilizados.

Nomenclatura	Massa ±0,01 (g)	Área do catalisador (mm ²)	Temp. (°C)	Tempo (h)
EC 107	10,70	4156,00 (01 lâmina)	220	2
EC 1764	17,64			
EC 1225 3H	12,25			3
EC 166	16,60			
EC 144	14,40			
EC 2014	20,14	14534,28 (Cilindro de vidro)	220	2
EC 1910	19,10	8100,00 (01 lâmina longa)		
EC 14	14,00	8312,00 (02 lâminas)		
EC 230	14,82	4156,00 (01 lâmina)	230	
EC 240	13,35		240	

Fonte: [Autor]

Após esse estágio, as EC, com um pouco de água, foram vertidas em uma placa Petri, previamente, pesada em balança semi-analítica, e estas foram

deixadas na estufa a 70 °C durante 24 horas, para secar as EC. Depois de seca, a massa de EC foi determinada em balança analítica (Marte, modelo AY220, com precisão de 0,0001 g).

As soluções EC 166 e EC 144 foram unidas em uma só solução, denominada EC 31. As EC foram misturadas aos pós de CCTO. Para isso, 1,8731 g de pó de CCTO foram misturados a 1 % em massa de EC e 1 % de ligante (polivinil álcool-PVAL), em um frasco de moagem. Ao frasco também foram adicionados 18 g de pellets de Polipropileno (PP) que atuaram como meio de mistura e 15 mL de álcool etílico para agir como dispersante da mistura. O frasco foi colocado em um moinho de bolas durante 3 h em rotação de 144 rpm. Após isso, transferiu-se a mistura do frasco para um prato, e este foi levado para uma estufa a 70 °C durante 24 h para a secagem da mistura. A partir dessa mistura, foram prensadas 4 amostras (EC-CCTO) e estas foram sinterizadas, ao ar e em atmosfera de hidrogênio, H₂ (H₂/N₂ - 10 % mol/mol), com temperatura de 1000 °C quando em micro-ondas e de 1050 °C quando em forno tubular, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições de sinterização das amostras EC-CCTO

Parâmetros de sinterização	Amostras EC-CCTO			
	1	2	3	4
Técnica de sinterização	Micro-ondas	Micro-ondas	Micro-ondas	Convencional
Temperatura de sinterização (°C)	1000	1000	1000	1050
Tempo de sinterização (min)	0	15	30	120
Atmosfera de sinterização	ar	ar	ar	H ₂

Fonte: [Autor]

Análises preliminares feitas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) demonstraram que as EC ficaram totalmente aglomeradas, comprometendo a homogeneidade da mistura EC-CCTO. Por essa razão, optou-se por realizar um novo procedimento de mistura EC-CCTO de modo a garantir que as EC ficassem homogêneamente dispersas no pó de CCTO.

Desta forma, foi feita outra mistura, utilizando meios de moagem de alumina. Assim, em um frasco de moagem foram inseridos 2,0587 g do pó calcinado de CCTO, meios de moagem de alumina, 2 % em massa de defloculante (poliacrilato de amônio), 2 % em massa de ligante (PVAL dissolvido em água, 10 % em peso) e 3 % em massa de pó de CCTO de EC.

Para viabilizar a homogeneidade, o desafio foi

compatibilizar a alta densidade do CCTO (~5,7 g/cm³) à baixa densidade das EC (~1,02 g/cm³). Por essa razão, a adição dos componentes foi feita em etapas. Inicialmente, o pó de CCTO foi mantido no moinho durante 2 h apenas com defloculante. Depois adicionou-se o ligante e a mistura permaneceu mais 2 h no moinho, e, então, finalmente adicionou-se as EC. Após isso, a mistura foi deixada no moinho por 12 h, sendo que a cada 2 h durante as primeiras 6 h, foi retirada uma alíquota para posterior análise em MEV.

A partir dessa nova mistura, foram prensadas duas pastilhas, que foram sinterizadas em forno tubular convencional, com atmosfera de H₂, com fluxo de 40 mL/min, a 1050 e 1150 °C, durante 2 horas. As EC e as amostras de EC-CCTO foram observadas em MEV e a partir das micrografias obtidas foram feitas as análises de distribuição granulométrica com o auxílio do aplicativo *ImageJ*. Para as amostras EC-CCTO foi realizada a determinação da densidade geométrica (razão entre massa e volume da amostra) e densidade aparente (densidade por empuxo). Os valores de constante dielétrica κ , e do fator de dissipação dielétrica (tg δ) foram determinados utilizando impedancímetro (Keysight E4990A). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a 1 kHz.

Resultados e discussão

As massas de EC obtidas a partir de cada síntese estão dispostas na Tabela 3. Não é possível observar um padrão de aumento ou diminuição das massas de EC produzidas (ou rendimento) em função das diferentes condições de síntese das ECs.

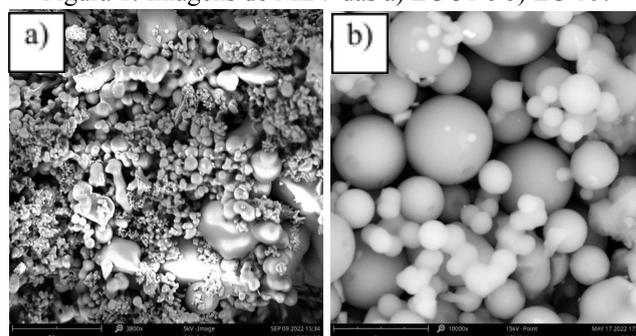
Tabela 3: Rendimento das sínteses de esferas.

Nomenclatura	Rendimento (g)
EC 107	0,1025
EC 1764	0,0605
EC 1225 3H	0,0716
EC 31	0,1763
EC 2014	0,0322
EC 1910	0,0502
EC 14	0,0812
EC 230	0,0643
EC 240	0,0451

Fonte: [Autor]

Por meio das imagens obtidas em MEV (Figura 1), pode-se observar que a mudança nos parâmetros de síntese afetou, principalmente, a morfologia e tamanho das EC. A amostra EC 107 (Figura 1b), apresentou partículas perfeitamente esféricas, com alta distribuição ($D_{90}-D_{20} = 6,5 - 2,0 \mu\text{m}$) de tamanhos. Ao aumentar o tempo de síntese para 3 h, pode-se observar que a aglomeração das esferas fica mais intensa, fazendo com que elas percam sua forma esférica, e se tornem uma massa carbônica sem forma (Figura 1a).

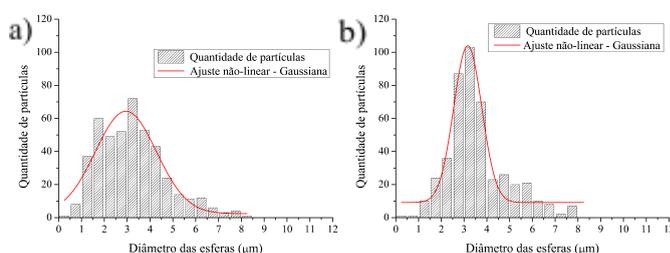
Figura 1: Imagens de MEV das a) EC 31 e b) EC 107



Fonte: [Autor]

Com a análise de tamanho de partícula (Figura 2), foi possível notar que as esferas sintetizadas em 220°C tiveram uma alta distribuição de diâmetros, sendo estes menores que 8,0 μm e concentrados abaixo dos 4,0 μm . Já a 230 °C há uma distribuição mais estreita, ficando os diâmetros concentrados entre 2,5 e 4,0 μm .

Figura 2: Histogramas do tamanho de partículas das esferas feitas em a) 220 °C e b) 230 °C.



Fonte: [Autor]

Os resultados das amostras sinterizadas de CCTO estão dispostos na Tabela 4. A amostra que obteve maior densidade geométrica relativa sinterizada foi a amostra 4, demonstrando que a sinterização no forno tubular em atmosfera de H₂ foi a condição que proporcionou melhor densificação. A densidade por empuxo dela também foi alta, sendo menor apenas que a da amostra 2, o que indica que esta possui menos porosidade aberta do que aquela.

Tabela 4: Medidas e densidades das amostras sinterizadas

Parâmetros de sinterização e medidas	Amostras			
	2	3	4	5
Forno de sinterização	Micro-ondas	Micro-ondas	Tubular	Tubular
Tempo de sinterização (min)	15	30	120	120
Temp. de sinterização (°C)	1000	1000	1050	1050
Densidade geométrica (g/cm ³)	3,6071	3,3489	4,3641	2,8455
Densidade relativa (%)	71%	66%	86%	56%
Densidade aparente (g/cm ³)	4,8732	4,5402	4,7522	-
Densidade aparente relativa (%)	96%	90%	94%	-

Fonte: [Autor]

Para a amostra 5, não houve retração da pastilha e sua coloração não mudou, como é característico da amostra sinterizada. Portanto, foi inferido que a temperatura de 1050 °C não foi suficiente para densificar a amostra. Sendo assim, a pastilha ainda estava à verde, e por isso, ela não foi imersa em água para a caracterização da densidade por empuxo. O forno tubular promoveu a sinterização via fase líquida [6], melhorou a densificação da amostra, enquanto que na amostra sinterizada em micro-ondas, não se observou a formação de fase líquida, ficando, assim, com uma densificação inferior, o que prejudicou as propriedades dielétricas desta amostra.

Com relação às caracterizações dielétricas, foi observado que a pastilha sinterizada em micro-ondas (amostra 3) não alcançou valores satisfatórios de constante dielétrica, κ previstos em literatura ($\sim 10^4$) [7], atingindo valores de 375. Já a amostra 4, sinterizada em forno tubular, que apresentou a densificação de 94%, mostrou valores mais condizentes com os previstos, ou seja, 11.400, porém, apresentou uma alta perda dielétrica ($\tan\delta \approx 0,1$) [7]. Provavelmente, a distribuição não homogênea das esferas no CCTO deve ter sido a causa para esse resultado.

Conclusões

A síntese que teve maior rendimento foi a EC 31 com 0,1763 g, porém, pela análise de MEV foi possível observar que a morfologia dessas esferas não foi preservada. A síntese que teve maior rendimento e esferas com a morfologia esperada foi a EC 107 (Figura 1b), o que indica que as alterações feitas nos

parâmetros não tiveram impacto direto no rendimento.

As esferas possuíam larga distribuição de tamanho de partícula quando sintetizadas em 220 °C, mas quando feitas em 230 °C ficaram com distribuição mais estreita e unimodal, com uma grande quantidade de esferas com diâmetros próximos de 3,5 μm .

A amostra 4, mesmo sem apresentar a maior densificação (94%), apresentou o maior valor de constante dielétrica, sendo cerca de 11.400, porém, com alta perda dielétrica ($\tan\delta \approx 0,1$), provavelmente em função de baixa homogeneidade da mistura EC-CCTO. Trabalhos estão sendo feitos visando superar o problema da alta aglomeração das esferas, o que impede a homogênea distribuição das ECs na matriz cerâmica de CCTO.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPQ pela bolsa de IC e apoio financeiro (Proc 307783/2020-0). Agradecimentos também à FAPEMIG (APQ-01856-22) e a Shell do Brasil.

Referências

- [1] Ma J, Wang G, Ding X, Wang F, Zhu C, Rong Y. **Carbon-Based Nanomaterials as Drug Delivery Agents for Colorectal Cancer: Clinical Preface to Colorectal Cancer Citing Their Markers and Existing Theranostic Approaches**. ACS Omega. v. 8(12), p. 10656–10668 2023.
- [2] Hou, J.; Zhang, X.; Wang, K.; Ma, P.; Hu, H.; Zhou, X.; Zheng, K. **Synthesis of Silver Nanoparticles-Modified Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Evolution**. *Molecules*, v.27, p. 5535-5545, 2022.
- [3] Sun, X.; LI, Y. **Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles**. *Angew Chem Int Ed Engl*. v. 43, p. 607–611, 2004.
- [4] Juntong Zhanga, Ying An, Aiduan Borrión, Wenzhi He, Nan Wang, Yirong Chend, Guangming Li. **Process characteristics for microwave assisted hydrothermal carbonization of cellulose**. *Bioresource Technology* v. 259, p.91–98, 2018.
- [5] Wentao Hao, Panpan Xu, Peide Han, Mingwen Wang. **Optimize the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by adjusting the conductivities of grains and grain boundaries**, *Journal of the European Ceramic Society*, v 43, p. 986-992, 2023.
- [6] Petinardi, G. M. **Caracterização de cerâmicas à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ produzidas em diferentes atmosferas**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Materiais para Engenharia. Universidade Federal de Itajubá. 2022
- [7] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, **High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases**, *J. Solid State Chem.*, v. 151, p. 323–325, 2000.