

ESFERAS DE CARBONO SINTETIZADAS A PARTIR DE FIBRAS DE COCO EM FORNO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Isabella Framil Guida¹ (IC), Maria Virgínia Gelfuso¹ (PQ) e Daniel Thomazini¹ (PQ)

¹Universidade Federal de Itajubá.

Palavras-chave: Esferas de carbono. Fibras de coco. Micro-ondas.

Introdução

As esferas de carbono (EC) (Yao *et al.*, 2024) têm se destacado na ciência dos materiais devido às suas propriedades únicas e ampla aplicabilidade em áreas como adsorção de poluentes (Sivaranjanee e Kumar, 2021) armazenamento de energia (Liu *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024a) e catálise (Salama *et al.*, 2024). Contudo, os métodos tradicionais de síntese, como a pirólise de hidrocarbonetos (Patlolla, Sharafian e Mérida, 2024) a eletrólise a partir de CO₂ (Li *et al.*, 2024b) e a Deposição de Vapor Químico (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) (Boudjemaa *et al.*, 2015), apresentam elevados custos e impactos ambientais significativos.

Nesse contexto, o método hidrotermal tem emergido como uma alternativa promissora, utilizando apenas água como solvente em um sistema de alta pressão e temperatura, possibilitando o controle preciso de parâmetros como tempo, pressão e temperatura, o que permite ajustes na morfologia e no tamanho das esferas (Zhang *et al.*, 2024). Dada a crescente preocupação com a sustentabilidade e a preservação ambiental, o método hidrotermal assistido por micro-ondas oferece vantagens adicionais, como a redução do tempo de reação e do consumo energético, além de proporcionar um controle ainda mais preciso sobre as propriedades morfológicas das esferas de carbono. Esse método, que opera em condições menos severas, é ambientalmente amigável e tem se mostrado eficaz na produção de materiais carbonáceos de alta qualidade (Abdulwali *et al.*, 2024; Kumar *et al.*, 2020a).

Além disso, a utilização de biomassa residual, como fibras de coco, surge como uma alternativa sustentável e abundante para a produção de esferas de carbono. A composição química das fibras de coco, rica em lignina, celulose e hemicelulose, facilita sua conversão em estruturas carbonáceas de interesse (Kumar *et al.*, 2021b). Neste trabalho, explorou-se os benefícios do método hidrotermal assistido por micro-ondas no tratamento de fibras da casca de coco, resultando em uma solução rica em hemicelulosos. Posteriormente, essa solução foi utilizada com sucesso na síntese de esferas de carbono, demonstrando que o uso de biomassa residual associado

a técnicas sustentáveis pode ser uma estratégia eficiente para a produção de materiais com grande potencial tecnológico e menor impacto ambiental.

Metodologia

Neste trabalho, as esferas de carbono foram sintetizadas a partir de fibras de coco utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. O processo foi conduzido em um forno micro-ondas adaptado, com um reator hermeticamente selado, desenvolvido pelo GDMaF (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais). No início do experimento, as fibras de coco foram pesadas em uma balança semi-analítica da marca HMS Enterprises Digital Laboratory, com precisão de 0,01 g. As fibras foram cortadas manualmente com uma tesoura, lavadas com água corrente e transferidas para o reator (Figura 1). Em seguida, foram adicionados 80 mL de água de osmose reversa, medidos com uma proveta. O reator foi inserido em um forno assistido por micro-ondas e submetido a um processo de aquecimento até atingir a temperatura de 200 °C, a qual foi mantida por um período de 1 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 1: Reator, acessório do forno hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizado na síntese das ECs



Fonte: Autores, 2024.

Durante o processo, ocorreu a degradação das fibras, resultando em uma solução aquosa, rica em hemicelulosos. Após o tratamento térmico e o resfriamento do reator, as fibras foram removidas e a

solução resultante foi filtrada para a remoção de qualquer partícula sólida de fibras. Tal procedimento foi realizado por meio da filtração a vácuo, utilizando uma montagem experimental composta por um kitassato, funil de Buchner e filtro de papel, acoplado a uma bomba de vácuo. A solução filtrada resultante, aproximadamente 60mL, foi diluída até atingir novamente o volume de 80mL, utilizando água de osmose reversa e, em seguida, foi reintroduzida no reator. No interior do reator, foram adicionados diferentes catalisadores dependendo das condições de síntese realizadas, dispostas na Tabela 1, na qual encontram-se as relações de massa de fibra e catalisador utilizado e os respectivos parâmetros de síntese adotados (temperatura, tempo e taxa de aquecimento). Após o fechamento hermético do reator, este foi submetido a uma nova etapa de aquecimento em micro-ondas, alcançando temperaturas de 200, 220, 230 ou 240°C, (Tabela 1) e, com tempo de patamar de 1, 2 h ou 3 h mantendo-se a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 1: Parâmetros de síntese das EC

Nomenclatura	Massa (g)	Catalisador	Área (mm²)	Temp. (°C)	Tempo (horas)
EC 200 1h	14,00	Lamínula de vidro	1935,48	200	1
EC 220 1h	12,20		1935,48	220	
EC 230 1h	13,25		1935,48	230	
EC 240 1h	12,45		1935,48	240	
EC 220 2h	13,45	Placa de vidro	4156	220	2
EC 230 2h	14,82			230	
EC 240 2h	13,35			240	
EC 220 3h	12,25			220	
EC Zir 200 1h	16,90	Esfera de zircônia	15,28	200	1

Fonte: Autores, 2024.

Após o resfriamento, a solução aquosa contendo as ECs sintetizadas foi transferida para tubos tipo Falcon para que o processo de lavagem das ECs fosse realizado. Nesta lavagem, a solução resultante, contida nos tubos Falcon foi levada ao ultrassom por 15 min e eles foram centrifugados a 3500 rpm por 10 min. A fase aquosa amarelada foi removida e substituída por água de osmose reversa, repetindo-se o processo de ultrassom por mais 10 minutos. Este protocolo foi repetido até que a água se tornasse incolor. Concluída essa etapa, as esferas de carbono, acompanhadas de uma pequena quantidade de água residual, foram transferidas para uma placa de Petri, previamente, pesada em uma balança analítica. Em seguida, as esferas foram submetidas à secagem em estufa, a 70 °C por 24 h. Após a secagem, a massa

produzida de esferas de carbono foi determinada em uma balança analítica da marca Marte, modelo AY220, com precisão de 0,0001 g. Esse valor de massa produzido foi denominado de rendimento (em g).

Resultados e discussão

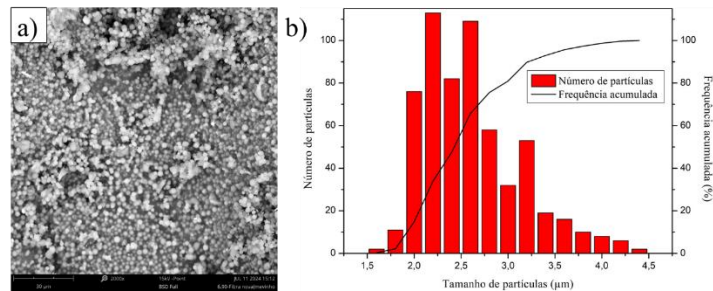
Os resultados obtidos acerca do rendimento de ECs produzidas nas diversas sínteses estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Rendimento de esferas de EC produzidas nas sínteses

Nomenclatura	Rendimento (g)
EC 200 1h	0,0482
EC 220 1h	0,0101
EC 230 1h	0,0099
EC 240 1h	0,0011
EC 220 2h	0,0322
EC 230 2h	0,0643
EC 240 2h	0,0451
EC 220 3h	0,0716
EC Zir 200 1h	0,0675

Fonte: Autores, 2024.

Figura 2: a) Micrografia da EC Zir 200 1h b) Histograma da EC Zir 200 1h.



Fonte: Autores, 2024.

Notou-se uma variação significativa, não padronizada, na diminuição ou aumento de massa de ECs produzidas a depender das diferentes condições de síntese adotadas. Assim, não foi possível observar um padrão de aumento ou diminuição no rendimento de produção de ECs, em função da temperatura ou tempo de tratamento no micro-ondas, para os diferentes catalisadores usados. No entanto, os resultados indicaram que o rendimento das ECs variou significativamente com as condições de síntese. O maior rendimento de ECs produzido foi aquele obtido na síntese a 220 °C por 3 horas (0,0716 g), no entanto, essa condição resultou em esferas com

morfologias distintas às desejáveis esferas. Por outro lado, a síntese realizada a 200 °C por 1 hora, ou seja, a EC Zir 200, apresentou esferas com morfologia quase perfeita e maior uniformidade de diâmetro, sugerindo que a escolha do catalisador e o controle preciso da temperatura foram cruciais para a obtenção de esferas de alta qualidade.

Analisando as micrografias obtidas por MEV, observou-se que o aumento da temperatura tende a reduzir a uniformidade das esferas. As sínteses realizadas a 230 e 240 °C durante 1 hora, apresentaram esferas com aglomerações significativas e variação em seus diâmetros, indicando que temperaturas muito elevadas podem causar a degradação das fibras e prejudicar a formação de esferas bem-definidas.

Em contrapartida, a síntese a 200 °C, realizada com o catalisador de zircônia, resultou em esferas com morfologia esférica e uniforme. Isso sugere que a zircônia favorece um processo de nucleação e crescimento mais controlado em comparação ao vidro, influenciando diretamente o formato final das ECs.

Conclusões

Após a realização da pesquisa, concluiu-se que a síntese realizada a 220 °C por 3 h, com placa de vidro, (EC 220-3h) apresentou o maior rendimento, resultando em 0,0716 g de esferas de carbono. Contudo, as análises de MEV indicaram deformações morfológicas significativas nas esferas obtidas. Em contraste, a síntese EC Zir 200 °C por 1 h resultou em um rendimento de 0,0675 g, com esferas morfolologicamente mais uniformes. O estudo confirmou que a síntese de esferas de carbono a partir de fibras de coco via método hidrotermal assistido por micro-ondas é viável, mas os parâmetros de síntese têm impacto significativo na qualidade e no rendimento das esferas. O maior rendimento foi obtido na síntese a 220 °C por 3 horas, contudo, com esferas deformadas. O uso de catalisadores, especialmente a zircônia, mostrou-se eficiente na obtenção de esferas com morfologia uniforme, sugerindo que a escolha do catalisador é um fator determinante na síntese de esferas de carbono.

Futuras pesquisas devem focar na otimização dos parâmetros de síntese, como a combinação de temperaturas mais baixas associadas a catalisadores alternativos, para melhorar tanto o rendimento quanto a morfologia das ECs. Além disso, o uso de outras fontes de biomassa, assim como o estudo detalhado dos mecanismos de formação das esferas, pode abrir novas possibilidades para a produção sustentável de materiais carbonáceos.

Agradecimentos

Agradecimentos à Agência Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico da União (CNPq) pela bolsa de IC. Os autores também agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG APQ-01856-22) e ao CNPq (Proc.316730/2023-8), pelo apoio financeiro prestado.

Referências

ABDULWALI, N.; ZALM, J.; THIRUPPATHI, A.R.; CHEN, A. Microwave-assisted green synthesis of monodispersed carbon micro-spheres and their antibacterial activity. **Applied Surface Science**, v. 642, n.0, p.158679, 2024. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433223022596?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

BOUDJEMAA, A.; MOKRANI, T.; BACHARI, K.; COVILLE, N.J. Electrochemical and photo-electrochemical properties of carbon spheres prepared via chemical vapor deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, n.0, p. 456-461, 2015. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800114006015?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

KUMAR, A.; KUANG, Y.; LIANG, Z.; SUN, X. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. **Materials Today Nano**, v. 11, n.0, p. 100076, 2020a. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2588842020300055?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

KUMAR, S.; SHAMPASAD, M.S.; VARADARAJAN, Y.S.; SANGAMESHA, M.A. Coconut coir fiber reinforced polypropylene composites: Investigation on fracture toughness and mechanical properties. **Materials Today Proceedings**, v. 46, n.0, p. 2471-2476, 2021b. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785321004934?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

LI, K.; KUWAHARA, Y.; CHIDA, K.; YOSHII, T.; NISHIHARA, H.; YAMASHITA, H.; Hollow carbon sphere featuring highly dispersed Co-Nx sites for efficient and controllable syngas electrosynthesis from CO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 488, n.0, p.150952, 2024b. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894724024392?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

LI, X.; LI, X.; DONG, P.; ZHANG, Y.; ZHONG, X.; CHEN, Y. Radial channel boosting stress release in hollow carbon spheres for high-rate sodium ions storage. **Diamond and Related Materials**, v. 147, n.0, p. 111347, 2024a. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925963524005600?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

LIU, R.; ZHANG, B.; FU, L.; FU, Z.; TANG, Y.; WANG, H.; SUN, D. Classification, fabrication, and modification of carbon spheres for sodium-ion batteries. **Materials Today Chemistry**, v. 35, n.0, p. 101903, 2024. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468519424000090?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

PATLOLLA, S. R.; SHARAFIAN, A.; MÉRIDA, W. Characterization of solid carbon from hydrocarbon pyrolysis in molten aluminum. **Carbon**, v. 224, n.0, p. 119054, 2024. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622324002732?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

SALAMA, E.; MOHAMED, S.; SAMY, M.; MENSAH, K.; OSSMAN, M.; ELKADY, M.F.; HASSAN, H.S. Catalytic fabrication of graphene, carbon spheres, and carbon nanotubes from plastic waste. **RSC Advances**, v. 14, n.0, p. 1977-1983, 2024. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/ra/d3ra07370j>>. Acesso em: abril de 2024.

SIVARANJANEE, R.; KUMAR, P.S. A review on cleaner approach for effective separation of toxic pollutants from wastewater using carbon Sphere's as adsorbent: Preparation, activation and applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, n.0, p. 125911, 2021. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652621001311?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

YAO, Y.; XU, J.; HUANG, Y.; ZHANG, T. Synthesis and applications of carbono nanosphere: a review. **Particuology**, v. 87, n.0, p. 325-338, 2024. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200123002286?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.

ZHANG, Y.; DING, D.; XIAO, G.; JIN, E.; LEI, C.; CHONG, X.; JIA, Z.; HOU, X.; UM, Y.; XING, B. Ku-band microwave absorbing properties of submicron monodisperse carbon spheres fabricated by hydrothermal synthesis and carbonization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1002, n.0, p. 175128, 2024. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838824017158?via%3Dihub>>. Acesso em: abril de 2024.