

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Junior Antunes Koch

**MICRO E SUBMICRO ESFERAS DE CARBONO E CARBONO-
NÍQUEL SINTETIZADAS PELA ROTA HIDROTÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago

Florianópolis

2014

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Koch, Junior

Micro e submicro esferas de carbono e carbononíquel sintetizadas pela rota hidrotérmica / Junior Koch ; orientador, Valderes Drago - Florianópolis, SC, 2014. 146 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Esferas de carbono. 3. Nanotecnologia. 4. Método hidrotérmico. 5. Materiais híbridos. I. Drago, Valderes. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Junior Antunes Koch

**MICRO E SUBMICRO ESFERAS DE CARBONO E CARBONO-
NÍQUEL SINTETIZADAS PELA ROTA HIDROTÉRMICA**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, __ de _____ de 2014.

Prof. Valderes Drago, Dr. FSC
UFSC
Orientador

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira,
Dr. Ing.
UFSC
Coordenador do PGMAT

Banca examinadora:

Prof. Luis Cesar Fontana, Dr. Eng.
UDESC
Membro externo

Prof. Cyro Ketzer Saul, Dr. Fsc.
UFPR
Membro externo

Prof. Elidio Angioletto, Dr. Eng.
UNESC
Membro externo

Prof. Everton Fabian Jazinski, Ph.D.
UFSC
Membro

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra,
Dr. Eng.
UFSC
Membro

Cristiano Binder, Dr. Eng.
UFSC
Membro

Aos meus pais, Laurentino e Elisa,
aos meus amigos,
e aos mestres.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Valderes Drago pela dedicação na orientação deste trabalho e pelo conhecimento inestimável e enciclopédico sem o qual muitos caminhos seriam mais longos ou inatingíveis.

Aos colegas e amigos que fizeram parte deste trabalho direta e indiretamente estando ao meu lado durante períodos difíceis, Cristian, Rafa Calouro, Vitão, Scary, Miguel, Ian, B1, André, Moisés, Kahline, Milena, Luiza, Beição, Loser, Diego, Caser, Renata... E eu devo ter esquecido alguém. May the pafia be with you.

Ao grande amigo José Guizoni Júnior que mesmo estando longe há anos ainda trago em mim todos os ensinamentos e boas lembranças obtidos ao lado desse grande cara.

Aos alunos e professores do LABMAT que auxiliaram a pesquisa em vários momentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que proporcionou a realização desta tese, aos professores Carlos Augusto Silva de Oliveira e Antônio Pedro Novaes de Oliveira, coordenadores no período, e ao servidor Rogério Antônio Campos.

Aos servidores do LCME pela sua prestatividade e competência em todas as análises necessárias.

Ao departamento de Engenharia Mecânica e o Departamento de Física pelas facilidades, equipamentos e pessoal competente e sempre de bom humor.

Ao povo brasileiro que através da CAPES e o CNPQ proveram o incentivo financeiro.

À Nathália Fernandes Marcelo que mesmo não estando ao meu lado hoje caminhou comigo durante todo o meu mestrado e durante boa parte do meu doutorado me apoiando o tempo todo.

Em especial, a minha família, meu pai, Laurentino Koch, minha mãe, Elisa Antunes Koch, ao meu irmão Sirineu Antunes Koch e aos meus sobrinhos Beatriz Fornasa Koch e Axel Fornasa Koch por todo apoio, amor e carinho ao longo da minha vida.

“Shhh, my common sense is tingling.”

Wade Wilson

Resumo

Nos últimos anos esferas de materiais carbonáceos e híbridos de carbono com metal, de tamanho micro e nanométrico, com a possibilidade de terem suas propriedades ajustáveis tem despertado interesse de muitos pesquisadores devido as suas potenciais aplicações. Um dos métodos que tem se mostrado promissor para a produção de tais materiais é o método hidrotérmico. Esta técnica dá acesso a esferas de carbono individuais e com baixo desvio padrão de tamanho. Neste trabalho são estudadas sínteses de esferas de carbono através do tratamento hidrotérmico de glicose com o auxílio de redutores com o objetivo de entender os aspectos de reação e formação das destas esferas. Posteriormente foram criadas rotas para a produção de materiais esféricos híbridos de carbono-níquel utilizando técnicas como o método hidrotérmico, incipient wetness e refluxo. Como rota alternativa para a produção de esferas de carbono foram utilizadas micro-ondas como fonte de energia produzindo esferas similares às produzidas pelo método convencional. Dois testes em aplicações foram feitas, esferas de carbono em teste tribológico a seco e um híbrido de carbono-níquel como oxidante de glicerol. Ambos apresentaram resultados promissores. A caracterização das amostras foi feita com as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC), espectroscopia de energia dispersiva (EED), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho e análise elementar CHNS.

Abstract

In the last years spheres of carbonaceous materials and carbon-metal hybrid materials, with size range from nano to micrometers, with tunable properties have been the interest of many researchers, due to their possible applications. One of the promising methods to synthesize such materials is the hydrothermal method. This technique gives access to individual carbon spheres with low size distribution. In the present work carbon spheres syntheses are studied through the hydrothermal treatment of glucose aided by reducing agents with the goal to understand the carbon spheres reaction and formation aspects. After that carbon-nickel hybrid spherical material routes were created using techniques like hydrothermal method, incipient wetness and reflux. As an alternative route microwaves were used to create carbon spheres similar to those using the conventional hydrothermal method. Two applications were tested, one with carbon spheres as dry lubricant and another with a hybrid material as glycerol oxidant. Characterization techniques used in this work were X ray diffraction, scanning electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive X ray microscopy, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and elemental analysis CHNS.

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Justificativa	17
1.2	Objetivos Geral e específicos	18
2	Revisão Bibliográfica	21
2.1	Método Hidrotérmico	21
2.2	Esferas de Carbono	22
2.3	Método Hidrotérmico na Nanotecnologia e suas Aplicações	24
2.4	Método Hidrotérmico Convencional e Ativado por Micro-ondas	25
2.5	Processo de Formação das Esferas de Carbono	27
3	Materiais e Métodos	29
3.1	Forno Resistivo	29
3.2	Autoclaves de Aço e PTFE	31
3.3	Detalhes do Ciclo de Lavagem das Amostras	32
3.4	Esferas de Carbono e Modificadores de Síntese	33
3.4.1	EC1	35
3.4.2	EC2	36
3.4.3	EC3	37
3.4.4	EC4	39
3.5	Síntese de Materiais Híbridos	41
3.5.1	HB1	43
3.5.2	HB2	44
3.5.3	HB3	45
3.5.4	HB4	46
3.5.5	HB5	47
3.6	Síntese de Materiais Híbridos Através do Método Hidrotérmico Ativado por Micro-ondas	49
3.6.1	MW1	51

3.6.2	MW2	52
3.6.3	MW3	53
3.7	Equipamentos para processamento de amostras	54
3.8	Equipamentos de caracterização de amostras	55
4	Resultados e Discussão	57
4.1	Resultados das Esferas de Carbono (EC1)	57
4.2	Resultados da Amostra EC2	64
4.3	Resultados da Amostra EC3	68
4.4	Resultados da Amostra EC4	74
4.5	Resumo dos resultados das amostras EC1, EC2, EC3 e EC4.	77
4.6	Resultados da Amostra HB1	81
4.7	Resultados da Amostra HB2	86
4.8	Resultados da Amostra HB3	88
4.9	Resultados da Amostra HB4	92
4.10	Resultados da Amostra HB5	96
4.11	Resultados da Amostra MW1	107
4.12	Resultados da Amostra MW2	110
4.13	Resultados da Amostra MW3	111
4.14	Aplicações	112
4.14.1	Lubrificante Sólido em Teste Tribológico	112
4.14.2	Catalisador na Oxidação de Glicerol	116
5	Conclusão	117
6	Sugestão para Trabalhos Futuros	119
7	Apêndice A	127
7.1	HB6	127
7.2	HB7	128
7.3	Resultados da Amostra HB6	129
7.4	Resultados da Amostra HB7	130
8	Apêndice B	133

Lista de Figuras

2.1	Ilustração da síntese de esferas ocas de óxido metálico através do tratamento hidrotérmico de glicose com um sal metálico (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006). . .	24
2.2	Imagem mostrando a relação temperatura e tempo do método hidrotérmico auxiliado por micro-ondas e convencional (KOMARNENI; KATSUKI, 2002).	26
2.3	Modelo de crescimento para as esferas de carbono (no terceiro passo, o núcleo carbonizado e a superfície hidrofílica são formados pela desidratação, estão esquematicamente representados por anéis aromáticos e polissacarídeos respectivamente) proposto por (SUN; LI, 2004). . .	28
3.1	Esquema demonstrativo do forno utilizado para a síntese das amostras.	30
3.2	Autoclave de aço e o revestimento interno de PTFE com volume de 40 ml.	32
3.3	Fluxograma da síntese EC1.	35
3.4	Ilustração da molécula da ureia.	36
3.5	Fluxograma da síntese EC2 usando ureia como redutor.	36
3.6	Ilustração da molécula do ditionito de sódio.	37
3.7	Fluxograma da síntese EC3 usando ditionito de sódio como redutor.	38
3.8	Ilustração da molécula do ácido bórico.	39
3.9	Fluxograma da síntese EC4 usando ácido bórico como redutor.	40
3.10	Fluxograma da síntese HB1.	43
3.11	Fluxograma da síntese HB2.	44
3.12	Fluxograma da síntese HB3.	46
3.13	Fluxograma da síntese HB4.	47

3.14	Fluxograma da síntese HB5.	49
3.15	Autoclave de PTFE utilizada para síntese hidrotérmica ativada por micro-ondas.	50
3.16	Fluxograma da síntese MW1.	52
3.17	Fluxograma da síntese MW2.	52
3.18	Fluxograma da síntese MW3.	53
4.1	Micrografia obtida por MEV da amostra EC1 mostrando esferas de carbono puras, lisas, individuais, com morfo- logia esférica e com baixo desvio padrão de diâmetros.	58
4.2	Histograma das esferas de carbono (EC1) com diâmetro médio de 344 nm e desvio padrão de 53 nm.	58
4.3	Micrografia obtida por MEV de uma esfera de carbono tratada em atmosfera de argônio a 730 °C.	59
4.4	Espectro Raman da amostra EC1, com a razão Id/Ig igual a 0,56.	60
4.5	Difratograma de raios X da amostra EC1.	60
4.6	Espectro infravermelho da amostra EC1.	61
4.7	Micrografia obtida por MEV da amostra EC2 mostrando esferas com diâmetro de 6 μm e desvio padrão de 1,4 μm	64
4.8	Histograma das esferas produzidas através da rota EC2.	65
4.9	Espectro Raman da amostra EC2, com a razão Id/Ig igual a 0,46.	65
4.10	Difratograma de raios X da amostra EC2.	66
4.11	Espectro infravermelho da amostra EC2.	67
4.12	Micrografia obtida por MEV do material gerado pela sín- tese EC3 (com aproximadamente 300 nm de diâmetro), onde houve adição de ditonito de sódio.	69
4.13	Espectro Raman da amostra EC3, com a razão Id/Ig igual a 1,37.	70
4.14	Difratograma de raios X da amostra EC3.	70
4.15	Espectro infravermelho da amostra EC3.	71
4.16	Micrografia obtida por MEV do filme formado na tampa da autoclave na síntese EC3, onde houve adição de diti- onito de sódio.	73
4.17	Micrografia obtida por MEVEC mostrando as esferas com diâmetro médio de 501 nm e um pouco agregadas formadas pela síntese EC4, onde houve adição de ácido bórico.	74
4.18	Histograma das esferas produzidas através da rota EC4.	75

4.19	Espectro Raman da amostra EC4, com a razão Id/Ig igual a 0,97.	75
4.20	Difratograma de raios X da amostra EC4.	76
4.21	Espectro infravermelho da amostra EC4.	77
4.22	Micrografia obtida por MEV da amostra HB1 mostrando um aglomerado de esferas.	81
4.23	Micrografia obtida por MEV com maior resolução mostrando as esferas agregadas e com tamanho médio de 10 μm formadas pela síntese HB1.	82
4.24	Histograma das esferas produzidas através da rota HB1.	82
4.25	Espectro EED da amostra HB1 mostrando os picos de carbono, níquel, do substrato de vidro e o pico de ouro proveniente do recobrimento da amostra.	83
4.26	Difratograma de raios X da amostra HB1 tratada a 370 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	84
4.27	Difratograma de raios X da amostra HB1 tratada a 730 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	84
4.28	Micrografia obtida por MEV da amostra HB2 mostrando as esferas aglutinadas.	86
4.29	Espectro EED da amostra HB2 mostrando os picos de níquel e carbono.	87
4.30	Micrografia obtida por MEV da amostra HB3 mostrando esferas (fase 1) e alguns aglomerados de partículas menores (fase 2).	88
4.31	Micrografia obtida por MEV da amostra HB3 mostrando um aglomerado de esferas pequenas (fase 2).	89
4.32	Espectro EED da amostra HB3 do aglomerado de esferas pequenas mostrando o pico de carbono e um pico de níquel proeminente.	89
4.33	Espectro EED da amostra HB3 de uma esfera de carbono mostrando o pico de carbono e um pequeno pico de níquel.	90
4.34	Difratograma de raios X da amostra HB3 tratada termicamente a 370 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel metálico.	90
4.35	Difratograma de raios X da amostra HB3 tratada termicamente a 730 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel metálico.	91
4.36	Micrografia obtida por MEV da amostra HB4 mostrando a semelhança desta amostra com as esferas precursoras.	92
4.37	Espectro EED da amostra HB4 mostrando os picos de carbono e níquel.	93

4.38	Difratograma de raios X da amostra HB4 tratada termicamente a 370 °C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel.	93
4.39	Micrografia obtida por MET da amostra HB4, tratada a 370 °C/2h, mostrando um material híbrido formado por esferas sólidas de carbono e sobre a sua superfície vê-se nanopartículas de níquel metálico.	94
4.40	Micrografia obtida por MET de um detalhe da amostra HB4, tratada a 370 °C/2h, mostrando as esferas com um aglomerado de nanopartículas.	95
4.41	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel sobre a superfície.	97
4.42	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel sobre a superfície.	98
4.43	Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C em argônio mostrando os picos de carbono e níquel. 98	
4.44	Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C em argônio mostrando os picos de carbono e níquel. 99	
4.45	Difratograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio puro mostrando os picos de Ni, NiCl ₂ e NiO.	99
4.46	Difratograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h na presença de argônio puro mostrando os picos de Ni e NiO.	100
4.47	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio mostrando algumas esferas e as nanopartículas sobre a superfície da esfera.	101
4.48	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio mostrando danos nas esferas.	102
4.49	Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C em argônio e hidrogênio mostrando os picos de carbono e níquel.	102
4.50	Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C em argônio e hidrogênio mostrando os picos de carbono e níquel.	103

4.51	Difratograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando o padrão amorfo de carbono e os picos de Ni.	103
4.52	Difratograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando o padrão amorfo de carbono e os picos de Ni e NiO.	104
4.53	Micrografia obtida por MET mostrando o material híbrido de carbono-níquel tratado termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando que os nanocristais de níquel metálico ficaram sobre a superfície das esferas.	105
4.54	Micrografia obtida por MET mostrando o material híbrido de carbono-níquel tratado termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando as esferas danificadas e um agregado de nanopartículas de níquel.	106
4.55	Micrografia obtida por MEVEC da amostra MW1 mostrando que as esferas produzidas foram similares à EC1, figura 4.1.	108
4.56	Histograma das esferas da amostra MW1 com diâmetro médio de 696 nm e desvio padrão de 47 nm, 7%.	109
4.57	Micrografia obtida por MEVEC da amostra MW2 mostrando esferas e outras morfologias não definidas.	110
4.58	Micrografia obtida por MEVEC da amostra MW3 mostrando as esferas formadas.	111
4.59	Teste tribológico realizado a seco e sem esferas de carbono, apenas com o corpo e contra-corpo de aço 52100, durante 40 minutos ou 2400 ciclos.	114
4.60	Teste tribológico realizado a seco com esferas de carbono (amostra EC1) tratadas a 500 °C/3h apresentando coeficiente de atrito estável de aproximadamente 0,2 por uma hora ou 3600 ciclos quando então há o rompimento da tribocamada com a queda na resistência elétrica.	115
7.1	Fluxograma da síntese HB6.	128
7.2	Fluxograma da síntese HB7.	129
7.3	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB6 mostrando que as esferas possuem a mesma morfologia da amostra EC1, figura 4.1.	130

7.4	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB6 onde se pode observar rugosidades na superfície das esferas devido às nanopartículas.	131
7.5	Difratograma de raios X da amostra HB6 mostrando os picos de óxido de níquel.	131
7.6	Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB7 mostrando as esferas formadas com nanopartículas em sua superfície.	132
7.7	Difratograma de raios X da amostra HB7 mostrando que houve a formação de carvão de níquel.	132
8.1	DRX da amostra sintetizada pela impregnação de níquel em Vulcan XC-72.	136
8.2	DRX da amostra sintetizada pelo método hidrotérmico.	137
8.3	Voltamogramas cíclicos dos materiais Ni/C obtidas por diferentes rotas, KOH solution 0.1 M + 0.1 M glicerol, velocidade de varredura = 50 mV/s.	138
8.4	Análises de cronoamperometria de materiais Ni/C obtidas por diferentes rotas, KOH solution 0.1 M + 0.1 M glicerol; E= -200mV.	138

Lista de Tabelas

3.1	Tabela ilustrativa comparando as amostras EC1, EC2, EC3 e EC4	34
3.2	Comparação entre as sínteses dos híbridos	42
3.3	Tabela de reagentes	54
4.1	Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC1.	61
4.2	Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica da amostra EC1.	62
4.3	Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC2.	66
4.4	Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica da amostra EC2.	67
4.5	Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC3.	71
4.6	Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica da amostra EC3.	71
4.7	Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC3.	76
4.8	Tabela comparativa dos resultados de EC1, EC2, EC3 e EC4.	79
4.9	Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica das amostras EC1, EC2 e EC3.	80
4.10	Tabela comparativa entre as síntese EC1 e MW1 para produzir a mesma quantidade de material	108

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- ° - Graus.
- °C - Graus Celcius.
- μm - Micrômetro.
- Atm - Atmosfera.
- Banda D - Banda de desordem de espectroscopia Raman.
- Banda G - Banda de grafite de espectroscopia Raman.
- C=C - Ligação covalente dupla entre carbonos.
- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - Sacarose.
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - Glicose.
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - Ácido Cítrico.
- CHNS - Análise química quantitativa que detecta carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.
- d.d.p - Diferença de potencial.
- DRX - Difração de raios X
- EC - Esfera de Carbono
- EC1 - Rota de esferas de carbono produzidos através do tratamento hidrotérmico da glicose a 190 °C por 2 horas.
- EC2 - Rota EC1 com a adição de ureia.
- EC3 - Rota EC1 com a adição de ditionito de sódio.
- EC4 - Rota EC1 com a adição de ácido bórico.
- EED - Espectroscopia de energia dispersiva.
- FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
- GHz - Giga Hertz.
- H_3BO_3 - Ácido bórico.
- HB1 - Síntese de material híbrido a partir de glicose e sulfato de níquel com tratamento hidrotérmico.

HB2 - Síntese de material híbrido a partir de glicose e hidróxido de níquel com tratamento hidrotérmico.

HB3 - Síntese de material híbrido a partir de glicose e nanopartículas de níquel com tratamento hidrotérmico.

HB4 - Síntese de material híbrido a partir de esferas de carbono previamente preparadas e hidróxido de níquel posteriormente reduzido.

HB5 - Síntese de material híbrido a partir de esferas de carbono previamente preparadas e cloreto de níquel via *incipient wetness*.

HB6 - Síntese de material híbrido a partir de esferas de carbono previamente preparadas e cloreto de níquel via refluxo.

HB7 - Síntese de material híbrido a partir de esferas de carbono previamente preparadas e cloreto de níquel com tratamento solvotérmico posterior.

Id - Intensidade integrada da banda D de espectroscopia Raman.

Ig - Intensidade integrada da banda G de espectroscopia Raman.

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

m - Massa nos fluxogramas das sínteses.

M - Concentração molar.

MET - Microscopia eletrônica de transmissão.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

MEVEC - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.

min - Minuto

ml - Mililitro

MW1 - Síntese de esferas de carbono a partir de glicose com adição de ácido bórico via rota hidrotérmica ativada por micro-ondas.

MW2 - Síntese de esferas de carbono a partir de sacarose via rota hidrotérmica ativada por micro-ondas.

MW3 - Síntese de esferas de carbono a partir de sacarose com adição de negro de fumo via rota hidrotérmica ativada por micro-ondas.

NaOH - Hidróxido de sódio.

Na₂O₄ - Ditionito de sódio

Ni(OH)₂ - Hidróxido de níquel.

NiCl₂ - Cloreto de níquel.

NiO - Óxido de níquel.

NiSO₄ - Sulfato de níquel

nm - Nanometro.

NPs - Nanopartículas.

PTFE - Politetrafluoretileno.

RPM - Rotações por minuto.

SAE 316 -

SDS - Dodecil sulfato de sódio.

sp - Tipo de hibridização de carbono.

sp² - Tipo de hibridização de carbono.

sp³ - Tipo de hibridização de carbono.

V - Volume.

W - Watt.

W.h - Watt hora.

π - Ligação pi do grafite.

σ - Ligação sigma do grafite.

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo discute as justificativas relacionadas a pesquisa de nanomateriais e materiais nanoestruturados bem como estabelecer os objetivos alvos desta tese.

1.1 Justificativa

Os materiais carbonáceos podem ser sintetizados com uma grande variedade de microestruturas, texturas, cristalinidades e morfologias, sendo que estas características dependem do precursor de carbono e do método de preparação. Dentre as possíveis morfologias, as esferas de tamanho micro e submicrométrico estão atraindo a atenção de pesquisadores devido as suas propriedades e potenciais aplicações. Esferas de carbono produzidas através do tratamento hidrotérmico da glicose são o alvo principal desta tese.

Esferas de material carbonáceo podem ser produzidas com variação de diâmetros que vão de poucos nanômetros até algumas dezenas de micrometros e possuem uma superfície com alta quantidade de oxigênio e hidrogênio. A superfície hidrofílica tem sido utilizada para "ancorar" nanocristais nestas esferas ampliando suas características e aplicações. Pode-se citar como aplicações o carreamento de fármacos, cristais fotônicos, sensores, baterias de ion-Li, catálise química e tribologia (VENKATESAN et al., 2005; XIA et al., 2000; SCHÄRTL, 2000; CARUSO, 2003).

Outro aspecto estudado aqui foi a utilização de redutores nas sínteses de esferas de carbono com o intuito de avaliar sua influência no tamanho, composição química, cristalinidade e morfologia das esferas.

Essa adição pode produzir um aumento na cinética e no rendimento das reações. Durante o trabalho de mestrado do autor desta tese foi percebido que as esferas podem incorporar substituintes trazendo novas propriedades às esferas de carbono. A redução da glicose é um tema complexo e demanda um estudo detalhado. Esta redução pode formar uma quantidade expressiva de outros compostos durante o tratamento hidrotérmico e os mecanismos de nucleação e crescimento das esferas ainda não são bem conhecidos (ROBYT, 1998).

Uma das preocupações atuais em todo o mundo se trata da preservação do meio ambiente. Com a demanda de novos materiais, o mundo precisa investir em processos chamados "verdes", que não agridem o meio ambiente. A rota hidrotérmica utilizada aqui é considerada um método "verde", pois utiliza água como solvente, consome pouca energia, é de baixo custo, fácil manuseio, possui bom controle de temperatura, produz poucos ou mesmo nenhum dejetos sólidos ou gasosos e todo o processo se passa em um sistema fechado. Uma alternativa para o uso desta rota é utilizar micro-ondas como fonte de calor. Como esta não aquece a síntese através do efeito Joule em um resistor pode se tornar uma rota alternativa, pois é mais rápida e barata que o método hidrotérmico convencional (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

1.2 Objetivos Geral e específicos

Este trabalho tem como objetivo principal produzir e caracterizar esferas de carbono através do tratamento hidrotérmico de sacarose e principalmente glicose.

Os objetivos específicos deste trabalho estão divididos em três partes.

- Primeiro são estudados aspectos da reação de formação das esferas de carbono sintetizadas pelo método hidrotérmico com o auxílio de redutores. O principal estudo com estes redutores tem a intenção de aumentar o rendimento da reação, que normalmente é de 6% (KOCH, 2009), produzindo esferas com propriedades semelhantes as obtidas sem o uso de redutores. É realizado aqui o tratamento hidrotérmico de:
 - Solução aquosa de glicose;
 - Solução aquosa de glicose com a adição de ureia;
 - Solução aquosa de glicose com a adição de ditionito de sódio;
 - Solução aquosa de glicose com a adição de ácido bórico.

- Como um segundo objetivo específico, as esferas de carbono são utilizadas para produzir materiais híbridos de carbono com metal e óxidos. Dois tipos básicos de híbridos são estudados, os do tipo que possuem nanopartículas no interior das esferas e os híbridos em que as nanopartículas estão dispersas na superfície das esferas. Estes materiais foram criados a partir de:
 - Tratamento hidrotérmico de solução aquosa de glicose com adição de sulfato de níquel;
 - Tratamento hidrotérmico de solução aquosa de glicose com adição de hidróxido de níquel nanométrico;
 - Tratamento hidrotérmico de solução aquosa de glicose com adição de nanopartículas de níquel previamente preparadas;
 - Esferas de carbono previamente preparadas com adição de hidróxido de níquel nanométrico;
 - Esferas de carbono previamente preparadas com adição de cloreto de níquel via "incipient wetness";
 - Esferas de carbono previamente preparadas com adição de cloreto de níquel via refluxo;
 - Esferas de carbono previamente preparadas com adição de cloreto de níquel via tratamento solvotérmico.

 - O terceiro objetivo se trata de um estudo do método hidrotérmico ativado por micro-ondas para que se possa comparar com o método hidrotérmico convencional, utilizando glicose e sacarose. Utilizando micro-ondas há economia de energia e tempo, se for possível produzir os mesmos materiais com o auxílio de micro-ondas será um avanço importante para se utilizar ainda mais o método hidrotérmico na indústria. Para tais amostras foi feito o tratamento hidrotérmico ativado por micro-ondas de:
 - Solução aquosa de glicose com adição de ácido cítrico;
 - Solução aquosa de sacarose;
 - Solução aquosa de sacarose com adição de negro de fumo.
-

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Método Hidrotérmico

Definido pelos pesquisadores (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008) como uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado o método hidrotérmico é um dos muitos métodos utilizados hoje em dia para a produção de materiais avançados. Tem-se percebido que esta técnica permite a produção de materiais nanoestruturados e nanocristalinos com a capacidade de se alterar suas propriedades físico-químicas (MI et al., 2008; WANG et al., 2001).

Uma grande variedade de materiais como metais, óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfetos e etc. vem sendo obtida por essa técnica na forma de partículas nanoestruturadas, nanotubos, nanofios, nanobastões, nanoesferas, etc (IIJIMA et al., 1991; SERP; CORRIAS; KALCK, 2003; HAN et al., 2003; MOTOJIMA et al., 2004; YANG et al., 2007; HYEON et al., 2003). Assim como materiais carbonáceos que possuem misturas de hibridizações sp^2 e sp^3 (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

A produção de nanomateriais requer muito cuidado com a variação dos parâmetros de controle, uma pequena modificação destes pode resultar em estruturas com morfologia, tamanho e superfície diferentes, resultando em um material com características físico-químicas indesejadas (SEVILLA et al., 2008). O método hidrotérmico permite esse controle, de modo que as propriedades dos materiais sintetizados podem ser controladas. Os principais parâmetros de controle usados nessa técnica hidrotérmica são o tempo de reação, a temperatura de reação,

a pressão interna do sistema, a concentração dos reagentes, a salinidade e o pH da solução. Características como essas permitem que o método produza materiais muito finos de alta pureza, com estequiometria controlada, homogeneidade alta, baixa distribuição de tamanho de partícula, morfologia controlada, excelente reprodutibilidade (SÕMIYA; ROY, 2000; TEIXEIRA, 2012). Mantendo as condições de temperatura, tempo e concentração entre outras, cria-se as mesmas condições para diferentes escalas. Como vantagens desse método se pode citar a economia de energia, a simplicidade, o baixo custo, controle de nucleação, pouco poluente, alta taxa de reação, controle da forma do material e a operação em baixa temperatura.

2.2 Esferas de Carbono

Em especial interesse neste trabalho, esferas de carbono em escala nano e micrométrica podem ser sintetizadas através do método hidrotérmico. Características como diâmetro, composição química e superfície funcionalizável podem ser controlados (JONG; GEUS, 2000). Este método tem se mostrado eficaz para a síntese de esferas de carbono, nanotubos de carbono e materiais híbridos de carbono, tendo simplicidade e baixo custo como suas principais características. Os parâmetros de síntese referentes à esta rota (*e.g.* pH, temperatura de reação, tempo de reação, concentração da solução, surfactantes, redutores, etc) podem ser alterados facilmente de modo a sintonizar as características do produto final (SÕMIYA; ROY, 2000).

O método hidrotérmico foi utilizado pela primeira vez em 2001, para produzir esferas de carbono (WANG et al., 2001). Eles sintetizaram esferas de carbono afirmando que a morfologia era perfeitamente esférica (já que era comum autores afirmarem que produziam esferas quando estas tinham esfericidade muito menor que 1), com superfície suave e tamanhos entre 0,25 e 5 micrometros, usando sacarose como fonte de carbono. Em uma síntese típica, uma solução aquosa de sacarose foi posta em autoclave, ocupando 90 % do volume total. A autoclave foi aquecida a 190 °C durante algumas horas. Segundo o trabalho citado acima a pressão interna da autoclave (chamada de pressão autógena) é geralmente maior que 20 atm. O processo de formação se dá a partir da perda de água da sacarose que leva a formação de núcleos oligômeros, esses núcleos crescem gradualmente em esferas de escala nanométrica.

Após a publicação deste trabalho, muitos pesquisadores começaram a usar o método hidrotérmico para produzir esferas de carbono e ampliar a aplicações dos materiais carbonáceos (CAI; FENG, 2008; YUAN

et al., 2008; WANG et al., 2001; SUN; LI, 2005).

Uma característica das esferas de carbono é sua habilidade de encapsular nanopartículas de metais nobres. Isso se dá devido a presença dos grupos funcionais na superfície. Isso foi mostrado em 2004, onde um material híbrido foi produzido incorporando-se nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pd) em esferas de carbono provenientes da aromatização e carbonização da glicose. Em outra rota, íons de metais nobres, em solução com glicose, sofreram uma redução hidrotérmica in situ, formando um material do tipo *core-shell*. Porém as nanopartículas podem também ser aprisionadas pelos grupos funcionais presentes na superfície das esferas de carbono (SUN; LI, 2004). Os mecanismos para se criar este tipo de material com metais nobres são bem conhecidos, porém metais menos nobres como o níquel mostraram-se problemáticos.

Mais tarde, os mesmo autores, usando o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), produziram esferas de carbono ocas juntamente com outras estruturas como semiesferas. O SDS serviu de máscara para o posterior crescimento das esferas, entretanto ao evaporar o surfactante as esferas de carbono ocas que foram sintetizadas com baixa concentração de SDS mostraram não ter sustentabilidade. Já as esferas sintetizadas com uma alta concentração de SDS apresentaram uma casca suficientemente grossa para suportar a estrutura oca (SUN; LI, 2005; WEN et al., 2007).

Esferas de carbono foram usadas como máscaras para produzir esferas ocas de óxidos metálicos em 2006, (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006). Em uma síntese de etapa única, uma solução aquosa de glicose foi misturada com uma solução aquosa de um sal metálico solúvel em água. A solução final foi aquecida em autoclave a 180 °C por 24h. O composto formado foi calcinado para retirar o carbono resultando em uma esfera oca de óxido metálico como mostrado na figura 2.1.

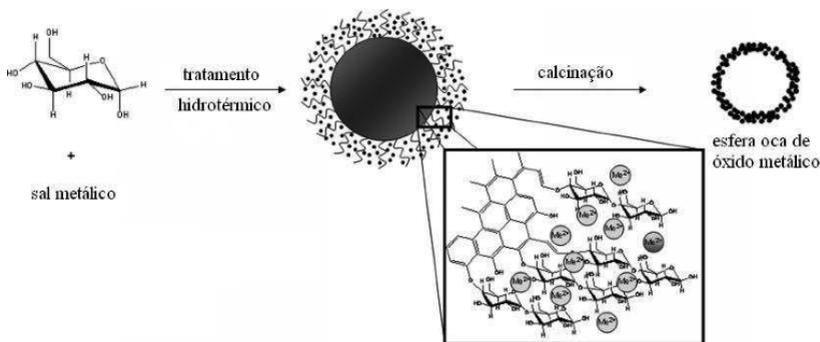


Figura 2.1: Ilustração da síntese de esferas ocas de óxido metálico através do tratamento hidrotérmico de glicose com um sal metálico (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006).

2.3 Método Hidrotérmico na Nanotecnologia e suas Aplicações

O maior desafio na ciência dos nanomateriais é ter o controle apurado do tamanho e da forma das nanopartículas e dos nanocristais, o que está diretamente ligado ao método de processamento dos nanomateriais. Nanopartículas podem ser obtidas de uma grande variedade de processos envolvendo conversão de sólido para sólido, líquido para sólido e gás para sólido. Os requisitos para aplicações biológicas, como bio imagem, carreadores de fármacos controláveis, biosensores, etc. incidem principalmente no controle e na forma dos nanomateriais. Então, técnicas como o método hidrotérmico estão se transformando em ferramentas valiosas para a fabricação de nanomateriais nos últimos anos. Escolhendo apropriadamente os agentes capeantes, as propriedades das superfícies das nanopartículas podem ser alteradas de hidrofílica para hidrofóbica e vice-versa (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Recentemente a técnica foi expandida para a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Esses materiais podem apresentar novas e inusitadas propriedades, que são sintonizadas controlando o tamanho e a morfologia das nanopartículas.

A técnica hidrotérmica não somente produz nanopartículas puras e altamente homogêneas, mas também atua como umas das mais atrativas técnicas para o processamento de materiais nanohíbridos e nanocompósitos. Para serem usados como materiais funcionais estes preci-

sam ter suas características físico-químicas controlados com um ajuste fino. Como o tamanho é reduzido para a escala nanométrica, os materiais exibem propriedades físicas e mecânicas peculiares como resistência mecânica elevada, maior difusividade, maior calor específico e resistência elétrica comparado com os mesmos materiais em dimensão micrométrica (DOWLING et al., 2004).

A utilização do método hidrotérmico para a produção de esferas de carbono tem aumentado devido às variadas aplicações dessas esferas. Em 2001, Wang et al. produziram esferas maciças de carbono com nanoporos uniformes (WANG et al., 2001). Essas têm vantagem de alta capacidade de armazenamento de lítio comparada com nanotubos de carbono, tornando-as promissoras para aplicação em baterias de íon de lítio (WANG et al., 2002).

Recobrando esferas de carbono com nanopartículas de metais nobres (WANG; XIAO; HE, 2006), óxidos ou semicondutores podem dotar essas esferas com novas propriedades sejam catalíticas, magnéticas, eletrônicas, óticas ou ótico-eletrônicas. Por exemplo, a imobilização de nanopartículas de metais de transição nas esferas pode permiti-las obter alta atividade catalítica ou biocatalítica (SUN; LI, 2004).

2.4 Método Hidrotérmico Convencional e Ativado por Micro-ondas

Quando se pensa em método hidrotérmico logo se imagina uma autoclave contendo os reagentes sendo aquecida pelo calor gerado por um forno resistivo, como um forno tipo mufla, por exemplo, onde o calor é fornecido para a autoclave através do aquecimento de uma resistência. É exatamente assim que o método é utilizado na maioria das sínteses, porém para uma síntese que será aquecida a partir da temperatura ambiente pode ser crucial que o tempo de aquecimento seja pequeno. Tempo este que pode ser economizado e influenciar na cinética de cristalização, morfologia e dar acesso a novas fases se o método hidrotérmico for utilizado com o auxílio de micro-ondas (KOMARNENI; KATSUKI, 2002).

Chamamos neste trabalho de método hidrotérmico ativado por micro-ondas, uma síntese hidrotérmica em que o calor fornecido aos reagentes não é proveniente de uma resistência através de efeito Joule, mas através de micro-ondas que atuam localmente na síntese ampliando a capacidade de síntese do método hidrotérmico, economizando tempo, energia e podendo ter acesso a uma gama diferente de materiais. A

figura 2.2 mostra a relação entre a temperatura da síntese e o tempo de aquecimento do método hidrotérmico convencional e o método hidrotérmico ativado por micro-ondas (PATZKE et al., 2011). Pode-se ver que a taxa de aquecimento é maior com o uso de micro-ondas. Isso permite atingir mais cedo a temperatura em que os sacarídeos começam a ser reduzidos. A cinética de reação maior determina uma maior densidade de nucleação dos produtos da síntese.

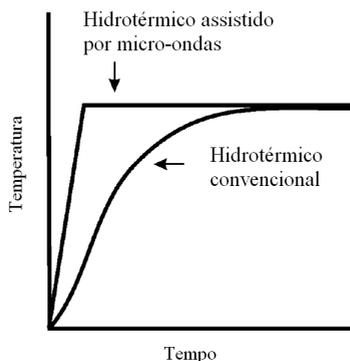


Figura 2.2: Imagem mostrando a relação temperatura e tempo do método hidrotérmico auxiliado por micro-ondas e convencional (KOMAR-NENI; KATSUKI, 2002).

A eficiência de micro-ondas em reações orgânicas e em sínteses de materiais sólidos pode ser explicada com base em algumas hipóteses: além do aumento da taxa de reação causado por um aquecimento mais rápido, há também mudança de associação entre espécies reativas dando margem ao fenômeno de superaquecimento. Estes "hot spots" e o aumento da dissolução dos reagentes podem promover aumento da reatividade no processo assistido por micro-ondas (CONNER; TOMPSETT, 2008; RAO et al., 1999; BILECKA; ELSER; NIEDERBERGER, 2009).

Apesar de que vários solventes diferentes podem ser usados no método solvotérmico, o meio aquoso é certamente o meio ideal para processos industriais do ponto de vista ecológico e econômico (CLARK; DESWARTE; FARMER, 2009). O ZnO, um dos materiais mais sintetizados através desta técnica, pode ser produzido com várias morfologias diferentes usando 50 W de potência em uma síntese com 90 segundos de duração (MOHAJERANI et al., 2008). Assim como o ZnO muitos outros materiais amplamente estudados, principalmente óxidos, são sintetiza-

dos através desta técnica como TiO_2 , SnO_2 , BaTiO_3 , Bi_2WO_6 , CoO , Fe_3O_4 , MnO entre outros (CHEN et al., 2008; CORRADI et al., 2005; LI et al., 2009; KRISHNAKUMAR et al., 2009; SRIVASTAVA et al., 2006; NYUTU et al., 2008; XIE et al., 2007; BILECKA; DJERDJ; NIEDERBERGER, 2008). Assim tem-se em mãos uma técnica que oferece vantagens como economia de tempo e energia além de permitir acesso a fases e morfologias que técnicas convencionais não proporcionam, embora esta técnica seja ainda menos compreendida que a técnica hidrotérmica convencional.

2.5 Processo de Formação das Esferas de Carbono

Um dos grandes desafios do mundo nanométrico é explicar o mecanismo de formação e crescimento desses novos materiais. As esferas de carbono e seus híbridos vêm sendo estudados, mas ainda não se conhece os seus mecanismos de crescimento e nucleação. O átomo de carbono apresenta três diferentes hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 ; sendo que a hibridização sp^3 é a presente no diamante enquanto que a sp^2 é a apresentada pelo grafite, onde esta determina três ligações σ com ângulos iguais a 120° formando planos hexagonais de átomos de carbono. O quarto orbital que não participa de hibridização permanece perpendicular ao plano hexagonal e irá formar uma ligação π , mais fraca do que a ligação σ . O grafite forma-se então através de redes de anéis hexagonais sobrepostas umas sobre as outras (KANG; WANG, 1996).

Apesar de ser um material composto majoritariamente de carbono amorfo estas esferas possuem uma quantidade de oxigênio e hidrogênio considerável. Porém há também trabalhos em que se promove a grafitação de esferas de carbono com tratamentos térmicos (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003; SEVILLA et al., 2008; SEVILLA; FUERTES, 2009), mostrando que com a retirada de água, oxidrilas e com energia térmica pode-se aumentar o grau de cristalinidade das esferas, tornando-as mais semelhantes ao grafite.

A proposta de mecanismo mais aceita na literatura foi apresentada no trabalho de Sun (SUN; LI, 2004). Os autores apresentaram uma proposta de mecanismo de formação das esferas de carbono em um esquema reproduzido na figura 2.3. O crescimento das esferas de carbono, que se dá a partir de um gérmen, parece estar de acordo com o modelo de crescimento de La Mer. Em um primeiro estágio, cerca 140°C , acontece a formação de compostos aromáticos e oligossacarídeos, o que os autores chamam de polimerização da glicose. Quando

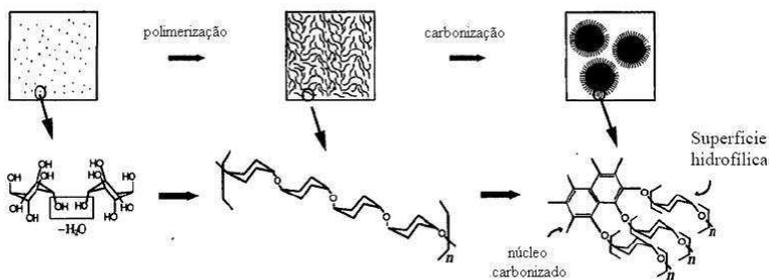


Figura 2.3: Modelo de crescimento para as esferas de carbono (no terceiro passo, o núcleo carbonizado e a superfície hidrofílica são formados pela desidratação, estão esquematicamente representados por anéis aromáticos e polissacarídeos respectivamente) proposto por (SUN; LI, 2004).

a síntese foi parada nesse estágio observou-se uma solução amarelo-alaranjada, mais viscosa e com forte aroma de "açúcar caramelizado". No estágio seguinte, cerca de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre a carbonização através de ligações cruzadas induzidas pela desidratação dos oligossacarídeos ou de outras macromoléculas formadas anteriormente. Assim é formado um núcleo que cresce uniformemente e isotropicamente por difusão dos solutos através da superfície da partícula até atingir o tamanho final. É importante lembrar que os mecanismos moleculares da etapa de carbonização são ainda pouco conhecidos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentadas as rotas que foram estudadas neste trabalho, sendo que cada uma delas não é definitiva e pode ser aprimorada. Para as sínteses de esferas de carbono, foram tomadas como base as esferas produzidas através do método hidrotérmico a 190 °C durante 3 horas. A partir desta, outros reagentes foram adicionados como ureia, ácido bórico e ditionito de sódio. Foi estudada a maneira como estes redutores influenciam a síntese de esferas de carbono. Já para produzir os materiais híbridos duas rotas padrões foram usadas, uma delas consiste em utilizar as esferas de carbono previamente preparadas e em seguida fazer a adição de nanopartículas sobre a superfície destas. Outra rota padrão é tentar obter o híbrido em uma etapa, durante o tratamento hidrotérmico, com a adição de nanopartículas, sais, surfactantes e redutores à solução de glicose.

Nem todos os materiais neste trabalho foram produzidos através do método hidrotérmico convencional, foi realizada também a síntese de materiais através do método hidrotérmico auxiliado por micro-ondas.

Além de ser abordada a metodologia utilizada para a preparação das esferas de carbono e os materiais híbridos, também serão descritos detalhes sobre os equipamentos utilizados em todas as sínteses e caracterizações.

3.1 Forno Resistivo

Para o aquecimento da autoclave foi utilizado um forno de formato cilíndrico de dimensões pouco maiores que as da autoclave, figura 3.1. O aquecimento provém das paredes do cilindro, aquecendo a autoclave

uniformemente. O forno foi construído para se ajustar a autoclave, pois o aquecimento uniforme ajuda no aumento da monodispersividade das esferas. Este forno foi fabricado no próprio laboratório, devido à dificuldade de encontrar um forno que se adequasse ao formato da autoclave. Este consiste em um cilindro de alumínio (que atua como espelho de radiação infravermelho aumentando a eficiência do forno) recoberto com resina epoxi pela superfície externa do cilindro, onde foi então uniformemente enrolado um fio de níquel-cromo. Assim não há possibilidade de um curto circuito entre o fio de níquel-cromo e o cilindro, criando uma boa uniformidade térmica no interior deste. O fio possui resistência linear de aproximadamente 32 ohms por metro. Então o cilindro de alumínio foi colocado dentro de um vaso de argila e o espaço vazio entre o cilindro e o vaso foi preenchido com gesso. Deste modo, aplica-se uma d.d.p. através de um varivolt e a temperatura de trabalho é obtida por equilíbrio térmico com o exterior. Como tampa para o forno, foi usada uma tampa também de argila, com um pequeno orifício para inserir o termopar, o qual é ancorado na tampa da autoclave. Foram testadas outras posições para o termopar, como na base e no meio da autoclave, mas estes não apresentaram diferença na temperatura.

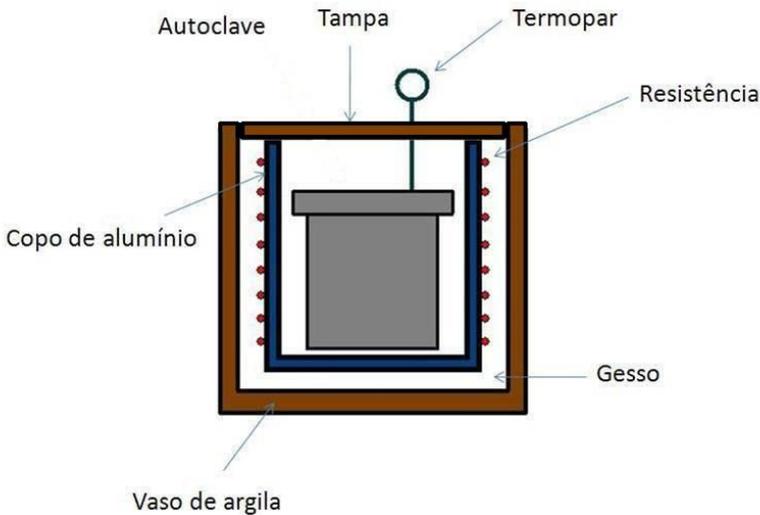


Figura 3.1: Esquema demonstrativo do forno utilizado para a síntese das amostras.

Deste modo, foi fabricado um forno em nosso laboratório que atendia às especificações à síntese requerida. Sendo que o custo do forno é baixo e o controle da temperatura é de mais ou menos 2 °C, com estabilidade térmica melhor que três graus Celcius durante várias horas. O empenho para que não houvesse perda de calor foi devido ao do tempo de reação usado nas sínteses, uma hora por exemplo. Esta geometria cilíndrica forno/autoclave, com pouco fluxo de ar permitiu a redução do tempo de aquecimento de síntese. Este ponto será importante para se ter menor desvio padrão de diâmetro das esferas formadas.

3.2 Autoclaves de Aço e PTFE

Para a síntese das amostras foi usada uma autoclave de aço inox SAE 316 com paredes de 8 mm de espessura e com uma rosca fina e longa, pois garante segurança para as altas pressões durante as sínteses. Dentro da autoclave foi usado um copo de PTFE com paredes de 3 mm de espessura que ajusta-se ao ser inserido na autoclave, bem como uma tampa também de PTFE que irá proporcionar a vedação hermética. O revestimento interno de PTFE é necessário para garantir que nenhuma reação química aconteça entre a solução e a autoclave, já que o PTFE é quimicamente inerte. A fabricação tanto da autoclave como do copo e da tampa de PTFE são de fabricação local, figura 3.2. O volume interno da autoclave é de 40 ml.

A autoclave é um sistema fechado que não permite a medida da pressão interna. Seria possível acoplar um manômetro na autoclave para medir a pressão, nesse caso haveria a necessidade de mudar a geometria do forno, já que ele foi construído para o tamanho da autoclave, e também seria necessário manter o manômetro frio, essa alteração no sistema forno-autoclave poderia modificar a morfologia do material resultante. Apesar de não ser possível medir a pressão interna na autoclave, na literatura (WANG et al., 2001) encontram-se situações semelhantes às usadas no presente trabalho, com cerca de 90% do volume ocupado e temperatura de 190 °C, em que foram medidas pressões internas da ordem de 20 atm.



Figura 3.2: Autoclave de aço e o revestimento interno de PTFE com volume de 40 ml.

3.3 Detalhes do Ciclo de Lavagem das Amostras

Todas as amostras descritas nas próximas seções foram lavadas sob o mesmo protocolo. Tal protocolo foi otimizado durante este trabalho e considerado ideal para as sínteses aqui descritas. O material resultante da síntese foi lavado e separado iniciando-se com centrifugação até 4000 RPM em tubos de ensaio para decantar todo o material sólido da suspensão aquosa. Em seguida foi acrescentada água destilada e o material foi redisperso em banho de ultrassom por 3 minutos, para que a água lavasse as partículas de uma maneira mais eficaz e também de um modo mais homogêneo, assim evitando que restasse algum resíduo dos reagentes no fundo do tubo. Em seguida a amostra foi centrifugada para separar as fases. A água sobrenadante é descartada e o material decantado é re-disperso com uma nova adição de água e com auxílio de ultrassom. Esse processo utilizando água foi repetido 3 vezes. No passo seguinte o mesmo processo foi realizado utilizando etanol ao invés de água e também repetido 3 vezes. Nesta etapa o etanol permite extrair a

água da superfície das esferas e proporcionando acelerando a secagem. Este processo também foi repetido três vezes. A amostra foi então seca em uma estufa para evaporar o etanol a 60 °C por 4 horas.

3.4 Esferas de Carbono e Modificadores de Síntese

Nas rotas a seguir mostra-se como foram realizadas as sínteses das esferas de carbono puras e as sínteses das esferas de carbono com redutores, de modo a estudar como estes influenciam na formação e crescimento das esferas de carbono.

Sendo assim uma das rotas de produção de esferas de carbono puras foi escolhida como base para os outros estudos já que possui como características: monodispersividade, rendimento adequado para as caracterizações necessárias e síntese fácil e rápida. Denominam-se aqui "esferas de carbono puras" as esferas de carbono que foram sintetizadas através do tratamento hidrotérmico da glicose em solução aquosa como único reagente.

Nas rotas seguintes foram utilizados modificadores, ou seja, reagentes que influenciam no resultado final da síntese. Vários modificadores diferentes foram estudados. Entre estes, três foram escolhidos para serem apresentados já que julgou-se serem os mais interessantes. Estes modificadores são redutores e foram adicionados à glicose com o objetivo de reduzi-la durante a reação de modo a facilitar as etapas de desidratação, polimerização e carbonização dos sacarídeos formados durante a síntese, podendo assim estudar as consequências no rendimento e na morfologia das partículas utilizando as mesmas condições da síntese de esferas de carbono puras.

A tabela 3.1 apresenta os parâmetros experimentais utilizados nas sínteses das amostras nominadas EC1, EC2, EC3 e EC4, cujas rotas são discutidas a seguir. Destes parâmetros, a concentração de glicose, o volume preenchido da autoclave, o tempo de síntese e a temperatura de síntese foram constantes em todas as sínteses, sendo que a intenção aqui foi estudar como os redutores influenciam na formação das esferas de carbono.

Tabela 3.1: Tabela ilustrativa comparando as amostras EC1, EC2, EC3 e EC4

Amostras	EC1	EC2	EC3	EC4
Concentração de glicose	0,5 M	0,5 M g	0,5 M	0,5 M
Massa de glicose	3,243 g	3,243 g	3,243 g	3,243 g
Volume da autoclave	90 %	90 %	90 %	90 %
Tempo de síntese	3 horas	3 horas	3 horas	3 horas
Temperatura de síntese	190 °C	190 °C	190 °C	190 °C
Redutor adicionado		Ureia	Ditionito de sódio	Ácido bórico
Massa do redutor		109 mg	316 mg	111 mg
Relação molar - Glicose : redutor		10:1	10:1	10:1

3.4.1 EC1

As esferas de carbono escolhidas como base para a síntese dos materiais híbridos foram feitas com as condições de temperatura, concentração e tempo descritas a seguir.

Em uma síntese típica foi preparada uma solução 0,5 M de glicose dissolvendo-se 3,243 g (18,1 mmol) de glicose em 36 ml de água destilada pré-aquecida a 50 °C, com um pH igual a 7. Esta solução foi transferida para a autoclave de 40 ml de volume e foi em seguida selada. Antes de colocar a autoclave no forno, este foi pré-aquecido a 300 °C de modo a minimizar o tempo de aquecimento à temperatura de reação. No próximo passo a autoclave foi para o forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso a autoclave foi retirada do forno e posta para resfriar sob ventilação forçada a temperatura ambiente (aproximadamente 1 hora de resfriamento). Ao abrir a autoclave observou-se um líquido viscoso turbido (típico de uma suspensão), aromático e de cor caramelo. Nenhum material depositado nas paredes do copo de PTFE foi encontrado. O pH final foi igual a 2,5.

A separação das esferas coloidais foi feita por centrifugação em 4000 RPM. A amostra foi então lavada com vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão, com água e etanol respectivamente, até que o líquido de lavagem ficasse transparente. A amostra foi então seca ao ar a 60°C por 4 horas. Após seco, o material foi pesado para se obter o rendimento da reação.

A figura 3.3 apresenta um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese EC1.

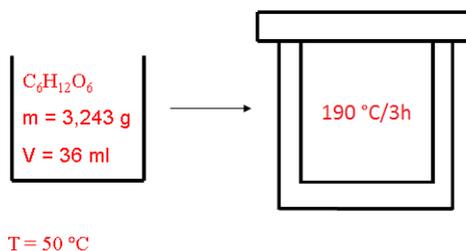


Figura 3.3: Fluxograma da síntese EC1.

3.4.2 EC2

Nesta rota, ureia ((NH₂)₂CO) foi adicionada à glicose para produzir esferas de carbono, figura 3.4.

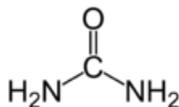


Figura 3.4: Ilustração da molécula da ureia.

Em uma síntese típica, 109 mg (1,81 mmol) de ureia foram adicionados à 36 ml da solução aquosa 0,5 M de glicose, resultando em uma razão molar de 10:1 de glicose em relação a ureia, com um pH inicial igual a 7. Esta solução (36 ml) foi mantida em equilíbrio térmico a 50 °C durante a preparação e foi transferida para a autoclave de 40 ml de volume que foi em seguida selada. Antes de colocar a autoclave no forno, este foi pré-aquecido a 300 °C de modo a maximizar a taxa de aquecimento à temperatura de reação. Desta forma, atingindo rapidamente a temperatura de reação, auxiliará a promover a monodispersividade das esferas de carbono. No próximo passo a autoclave foi para o forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso a autoclave foi retirada do forno e posta para resfriar sob ventilação forçada à temperatura ambiente (aproximadamente 1 hora de resfriamento). Antes da lavagem da amostra foi medido o pH do líquido resultante e este foi igual a 2,5.

A figura 3.5 apresenta um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese EC2.

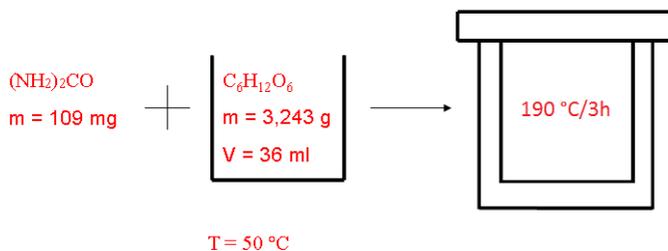


Figura 3.5: Fluxograma da síntese EC2 usando ureia como redutor.

3.4.3 EC3

Nesta rota o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), figura 3.6, foi adicionado à glicose para produzir esferas de carbono.

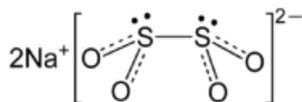


Figura 3.6: Ilustração da molécula do ditionito de sódio.

Foram adicionados 316 mg (1,81 mmol) de ditionito de sódio à 36 ml da solução 0,5 M de glicose, resultando em uma razão molar de 10:1, com um pH igual a 7. Esta solução (36 ml) foi mantida em equilíbrio térmico a 50 °C durante a preparação e foi transferida para a autoclave de 40 ml de volume que foi em seguida selada. Antes de colocar a autoclave no forno, este foi pré-aquecido a 300 °C de modo a maximizar a taxa de aquecimento à temperatura de reação. Desta forma, atingindo rapidamente a temperatura de reação, auxiliará a promover a monodispersividade das esferas de carbono. No próximo passo a autoclave foi para o forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso a autoclave foi retirada do forno e posta para resfriar sob ventilação forçada à temperatura ambiente (aproximadamente 1 hora de resfriamento). Antes da lavagem da amostra foi medido o pH do líquido resultante e este foi igual a 2,5. Especificamente nesta rota formou-se um filme na tampa da autoclave, este foi retirado e lavado separadamente.

A figura 3.7 apresenta um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese EC3.

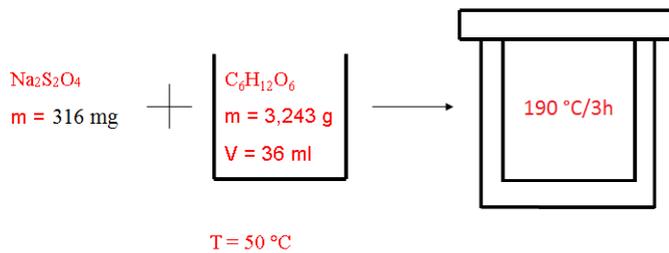


Figura 3.7: Fluxograma da síntese EC3 usando ditionito de sódio como redutor.

3.4.4 EC4

Nesta rota o ácido bórico (H_3BO_3), figura 3.8, foi adicionado à glicose para produzir esferas de carbono.

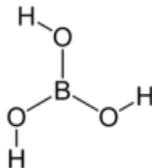


Figura 3.8: Ilustração da molécula do ácido bórico.

Foram adicionados 111 mg (1,81 mmol) de ácido bórico à 36 ml da solução 0,5 M de glicose, resultando em uma razão molar de 10:1 de glicose em relação ao ácido bórico, com um pH igual a 5. Esta solução (36 ml) foi mantida em equilíbrio térmico a 50 °C durante a preparação e foi transferida para a autoclave de 40 ml de volume que foi em seguida selada. Antes de colocar a autoclave no forno, este foi pré-aquecido a 300 °C de modo a maximizar a taxa de aquecimento à temperatura de reação. Desta forma, atingindo rapidamente a temperatura de reação, auxiliará a promover a monodispersividade das esferas de carbono. No próximo passo a autoclave foi para o forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso a autoclave foi retirada do forno e posta para resfriar sob ventilação forçada à temperatura ambiente (aproximadamente 1 hora de resfriamento). Antes da lavagem da amostra o pH medido foi de 2,5.

A figura 3.9 apresenta um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese EC4.

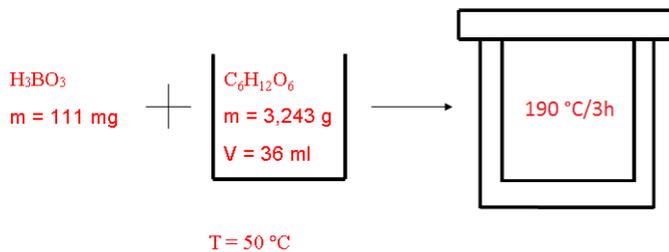


Figura 3.9: Fluxograma da síntese EC4 usando ácido bórico como reductor.

3.5 Síntese de Materiais Híbridos

Nesta seção são apresentados os protocolos das sínteses dos materiais híbridos através do método hidrotérmico convencional feitos em etapa única e também os híbridos sintetizados através de esferas de carbono previamente preparadas.

- As amostras HB1, HB2 e HB3 foram sintetizadas em uma etapa, ou seja, reagentes foram adicionados à solução de glicose (sejam sais, hidróxidos ou nanopartículas) e esta solução final sofreu tratamento hidrotérmico.
- Nas amostras HB4, HB5, HB6 e HB7 as esferas de carbono EC1 foram previamente preparadas. O material híbrido foi sintetizado então depositando sais de níquel em sua superfície.

A tabela 3.2 compara as sínteses dos híbridos HB1, HB2, HB3, HB4, HB5, HB6 e HB7.

Tabela 3.2: Comparação entre as sínteses dos híbridos

Sínteses	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	HB6*	HB7*
Glicose	18 mmol	18 mmol	18 mmol				
Esfera pronta				50 mg	50 mg	50 mg	50 mg
Reagentes adicionados	NiSO ₄ ·6H ₂ O	Ni(OH) ₂	Ni NPs	NiSO ₄ ·6H ₂ O e Na ₂ P ₂ O ₇	NiCl ₂ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O
Solvente	Água	Água	Água	Água	Etanol	Etanol	Etanol
Tratamento	190 °C/3h hidrotérmico	190 °C/3h hidrotérmico	190 °C/3h hidrotérmico	Banho de ul- trassom	Incipient wetness	Refluxo	120 °C/2h solvotérmico

* Estas duas rotas são apresentadas no Apêndice A.

3.5.1 HB1

Nesta rota propôs-se a síntese de esferas híbridas em apenas uma etapa, nela o sal de níquel é dissolvido juntamente com a glicose e em seguida submetido ao tratamento hidrotérmico.

Em um procedimento típico 3,243 g de glicose foram dissolvidos em 15 ml de água. Esta solução foi misturada a outros 15 ml de água destilada onde foram dissolvidos 0,473 g de sulfato de níquel. Água destilada foi adicionada até que os 36 ml fossem preenchidos. Todas as soluções foram mantidas em equilíbrio térmico a 50 °C. Em seguida foram adicionadas gotas de NH_4OH até pH 7. Deste modo a síntese tem início com o mesmo pH de todas as outras sínteses mantendo as mesmas condições iniciais. A solução foi então selada na autoclave de aço com revestimento de PTFE, de 40 ml, pré-aquecida a 190 °C. A autoclave foi então levada ao forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso foi resfriada à temperatura ambiente sob ventilação forçada.

Após a abertura da autoclave, foi encontrado um líquido laranja semitransparente e no fundo um material preto, duro e quebradiço. Do líquido laranja não foi obtido nenhum material após a centrifugação e este foi então descartado. O pH desse líquido era 2,5. A amostra foi então lavada e seca ao ar a 60 °C por 2 horas.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.10.

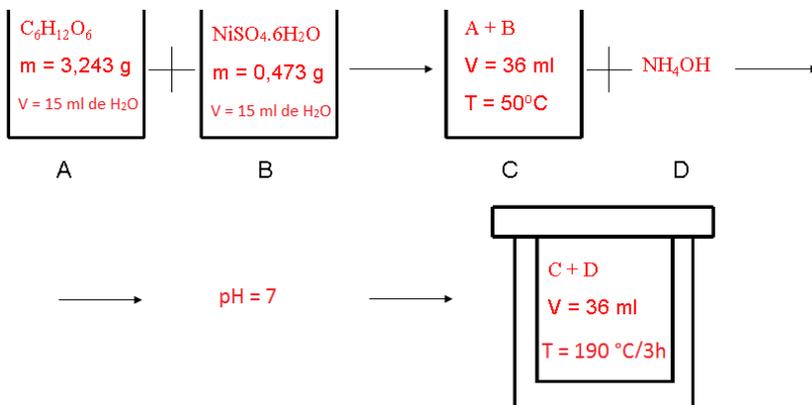


Figura 3.10: Fluxograma da síntese HB1.

3.5.2 HB2

Nesta rota propôs-se a síntese de esferas híbridas em apenas uma etapa, nela o hidróxido de sódio foi adicionado ao sulfato de níquel e a glicose, sendo em seguida submetidos ao tratamento hidrotérmico.

Em um procedimento típico 3,243 g de glicose (18,0 mmol) foram dissolvidos em 10 ml de água destilada a 50 °C. Esta solução foi pingada gota a gota em outra solução contendo 15 ml de água destilada a 50 °C, 49 mg de NaOH (1,2 mmol) e 161 mg de sulfato de níquel hexahidratado (0,6 mmol), tendo assim uma proporção molar entre glicose e hidróxido de níquel de 30:1 (18 mmol : 0,6 mmol). Água destilada a 50 °C foi adicionada até que os 36 ml fossem preenchidos. A solução foi então selada na autoclave de aço com revestimento de PTFE, de 40 ml, pré-aquecida a 190 °C. Autoclave foi então levada ao forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso foi resfriada à temperatura ambiente sob ventilação forçada.

Após a abertura da autoclave, foi encontrado um líquido laranja semitransparente e no fundo um material preto, duro e quebradiço. Do líquido laranja não foi obtido nenhum material após a centrifugação e este foi então descartado. O pH desse líquido era de 2,5. A amostra foi então lavada e seca ao ar a 60 °C por 2 horas.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.11.

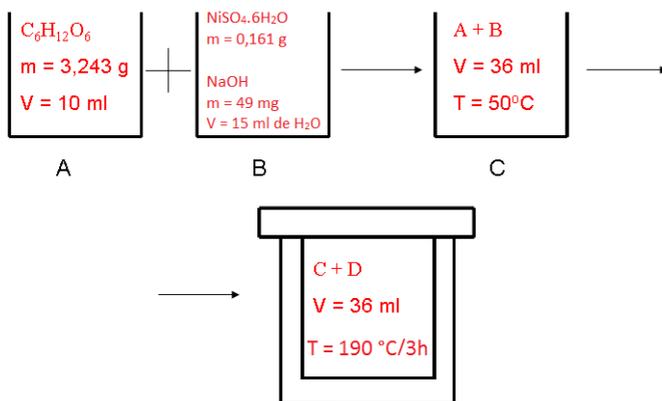


Figura 3.11: Fluxograma da síntese HB2.

3.5.3 HB3

Nesta rota propôs-se a formação das esferas híbridas a partir do tratamento hidrotérmico de glicose com nanopartículas, previamente formadas, de níquel metálico.

1. Síntese das nanopartículas de níquel metálico:

Primeiramente as nanopartículas de níquel metálico foram sintetizadas de acordo com a seguinte rota: Foram dissolvidos 8,626 g de sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 5 ml de água destilada. Esta solução ficou em equilíbrio térmico a 80 °C sob agitação magnética. Uma segunda solução contendo 2,5 ml de hidrazina misturados a 5 ml de hidróxido de sódio (20%) foi preparada e em seguida adicionada na primeira solução. Tem-se então início uma evolução de gases provenientes da solução e se forma um material preto (nanopartículas). As nanopartículas foram lavadas com água destilada e etanol e foram decantadas com o utilizando um imã.

2. Síntese da amostra HB3 utilizando as nanopartículas descritas acima:

Assim, em uma rota típica para a produção do híbrido 3,243 g de glicose juntamente com 116 mg de nanopartículas de níquel obtidas na etapa anterior, foram dissolvidos em água destilada, completando 36 ml de volume e sendo submetidos à agitação magnética por 1 hora. A solução foi então selada na autoclave de aço com revestimento de PTFE, de 40 ml, pré-aquecida a 190 °C. Autoclave foi então levada ao forno onde permaneceu por 3 horas a 190 °C. Após isso foi resfriada à temperatura ambiente sob ventilação forçada.

Após a abertura da autoclave, foi encontrado um líquido laranja semitransparente e no fundo um material preto e laranja. Do líquido laranja não foi obtido nenhum material após a centrifugação e este foi então descartado. O pH desse líquido era 4. A amostra foi então lavada e seca a vácuo a 150 °C por 2 horas.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.12.

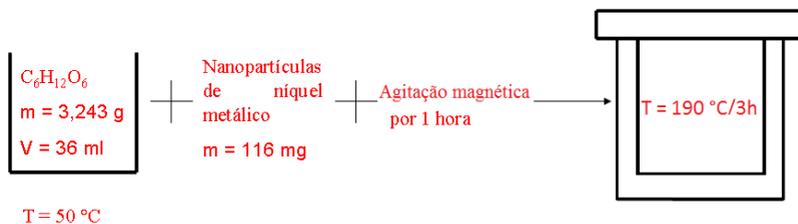


Figura 3.12: Fluxograma da síntese HB3.

3.5.4 HB4

Nesta rota propôs-se a adsorção de sulfato de níquel, em esferas de carbono previamente formadas, com o auxílio de um banho de ultrassom. Numa segunda etapa o sulfato de níquel adsorvido foi transformado em hidróxido de níquel nanométrico, o qual é finalmente reduzido pela adição de hipofosfito de sódio.

Em uma rota típica, 188 mg de sulfato de níquel hexahidratado foram dissolvidos em 5 ml de água destilada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e então foram adicionados 50 mg de esferas de carbono puras (EC1) previamente preparadas e a dispersão foi então sonicada por 10 minutos (solução A). Uma segunda solução foi preparada (solução B) dissolvendo-se 8 mg de NaOH em 2,5 ml de água destilada também a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{pH} = 8$). Uma terceira solução foi preparada (solução C) dissolvendo-se 53 mg de NaH_2PO_2 em 2,5 ml de água destilada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Assim a solução B foi misturada gota a gota na solução A sob forte agitação durante 10 minutos. Por fim a solução C foi adicionada sob forte agitação, esta mantida por 40 minutos. Nas três etapas a temperatura das soluções foi mantida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quando o sal de níquel é dissolvido na água, se obtém um líquido verde transparente. Com a adição das esferas de carbono o líquido fica um marrom muito turvo. Com a adição da solução B e C durante a agitação, não se notou alteração na cor da solução.

Foi observado após a primeira decantação na lavagem que houve uma pequena sobra do sal de níquel, pois o líquido mãe apresentava uma cor verde transparente, cor característica de cátions Ni^{2+} solvatados. A amostra foi então seca ao ar a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.13.

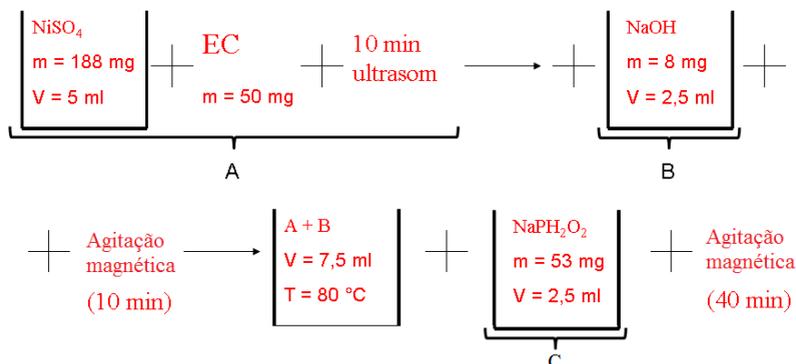


Figura 3.13: Fluxograma da síntese HB4.

3.5.5 HB5

Nesta rota promoveu-se a adsorção de íons de níquel, provenientes de uma solução de cloreto de níquel em etanol, em esferas de carbono previamente formadas, utilizando o método *incipient wetness* (molhabilidade incipiente) (BAATZ; DECKER; PRÜSSE, 2008), seguida de uma redução das nanopartículas de níquel. Um procedimento típico foi:

Como primeiro passo foi preparada uma solução de cloreto de níquel hexahidratado em etanol com uma proporção de 2 mmol do sal para cada grama de esfera de carbono utilizada. No passo seguinte, a amostra EC1 foi acondicionada em um vidro de relógio de modo que ficasse espalhada na superfície do vidro. A solução foi pingada gota a gota sobre as esferas de carbono, com o auxílio de uma seringa, ocorrendo a adsorção da solução pelas esferas.

A amostra foi em seguida levada a um forno aquecido a 80 °C para que ocorresse a evaporação do etanol durante 30 minutos. Este processo foi repetido diversas vezes até que toda a solução de etanol e sal de níquel fossem utilizados. É importante salientar neste passo que as esferas de carbono não devem ficar encharcadas, pois isto acarretará numa saturação. Esta saturação fará com que se formem cristais do sal de tamanho micrométrico. O mesmo pode ocorrer caso o etanol seja evaporado rapidamente. A ocorrência deste fenômeno fará com que o restante do sal na solução contribua para o crescimento destes cristais, sendo que isso não é o desejado.

Quando o sal de níquel é dissolvido em etanol, se obtém um líquido verde transparente. As esferas de carbono apresentam inicialmente uma

cor marrom, após as gotas da solução de sal serem pingadas sobre o pó e este ter sido seco, as esferas vão adquirindo uma coloração esverdeada. Foram usados 50 mg de pó para essa síntese, esta massa aumentou para 61 mg após a incorporação.

A amostra passou por um tratamento térmico em forno tubular sob fluxo de dois tipos de atmosfera com o objetivo de reduzir o sal de níquel e verificar uma possível grafitização das esferas de carbono, usando gases de argônio e hidrogênio. O tratamento térmico das amostras foi feito de dois modos diferentes, cada uma com dois estágios (em cada etapa foram usadas porções diferentes de cada amostra):

Tratamento 1:

- Utilizando uma atmosfera de 50% argônio e 50% hidrogênio e uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, atingiu-se a temperatura de 370 °C. As amostras permaneceram durante duas horas nessa temperatura.
- Utilizando uma atmosfera de 50 % argônio e 50 % hidrogênio e uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Ao atingir a temperatura de 370 °C, foi retirado o hidrogênio e a atmosfera passou a ser 100% de argônio. Então, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, atingiu-se 730 °C. As amostras permaneceram por duas horas nessa temperatura.

Tratamento 2:

- Utilizando uma atmosfera de 100% argônio e uma taxa de aquecimento de 3 °C por minuto, atingiu-se a temperatura de 370 °C. As amostras permaneceram durante duas horas nessa temperatura. Utilizando uma atmosfera de 100% argônio e uma taxa de aquecimento de 3 °C por minuto, atingiu-se 730 °C. As amostras permaneceram por duas horas nessa temperatura.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.14.

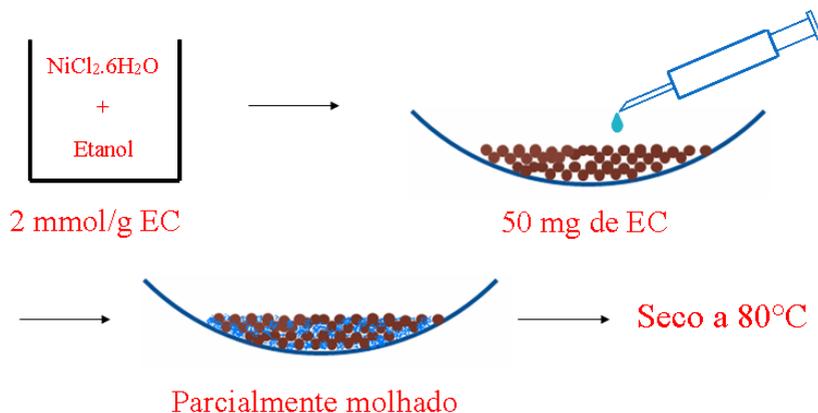


Figura 3.14: Fluxograma da síntese HB5.

3.6 Síntese de Materiais Híbridos Através do Método Hidrotérmico Ativado por Micro-ondas

Nas sínteses a seguir foi utilizado o método hidrotérmico para a produção de esferas de carbono com o auxílio de micro-ondas. O método convencional é realizado submetendo a autoclave selada à temperatura de síntese, sendo que esta temperatura é obtida através de um forno que gera calor através de efeito Joule. Com o auxílio de micro-ondas há uma modificação no método de produção. Primeiramente foi necessário construir uma autoclave de material não metálico para que não houvesse interferência da autoclave com as ondas eletromagnéticas gerados pelo forno. Assim foi projetada e construída em nosso laboratório uma autoclave de PTFE, figura 3.15. Esta autoclave possui rosca larga, já que o polímero pode ceder devido da pressão interna durante a síntese, e a vedação da pressão é feita principalmente por causa do formato cônico da tampa e do interior do copo. Para auxiliar mais ainda na vedação uma fita de PTFE foi usada ao redor da rosca da tampa. O forno de micro-ondas utilizado foi um forno doméstico convencional da marca Consul (frequência de 2,45 GHz), em todas as sínteses foi utilizada 20% da potência total de 1250 W variando assim apenas o tempo de síntese.

Três rotas diferentes foram testadas com o auxílio de micro-ondas,



Figura 3.15: Autoclave de PTFE utilizada para síntese hidrotérmica ativada por micro-ondas.

houve o intuito produzir esferas de carbono com a finalidade de se comparar a produção destas através do método hidrotérmico convencional e do método hidrotérmico com o auxílio de micro-ondas.

Durante o estudo sobre estas sínteses verificou-se que a síntese hidrotérmica ativada por micro-ondas não ocorria com condições usadas, similar às descritas em MW1 a seguir. Ou seja, para o caso em que se usava apenas glicose dissolvida em água destilada. Diante desta dificuldade pensou-se em três possíveis soluções:

- Adicionar ácido cítrico à solução aquosa de glicose para diminuir o pH e facilitar o processo de nucleação das esferas.
- Outro passo utilizado foi usar sacarose ao invés de glicose como fonte de carbono, já que se percebeu que a síntese de esferas de carbono a partir da sacarose ocorre mais facilmente que para a glicose. No método hidrotérmico convencional a sacarose necessita de 160 °C enquanto que para a glicose é necessário pelo menos 180 °C.
- Uma terceira tentativa foi adicionar o negro de fumo à solução de sacarose por dois motivos; o negro de fumo pode ser usado como semente para a nucleação de esferas e pode servir como captador de micro-ondas.

3.6.1 MW1

Nesta rota propôs-se a síntese de esferas de carbono através do tratamento hidrotérmico da glicose com o auxílio de micro-ondas. Para auxiliar a síntese foi adicionado o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) que é um redutor para minimizar o tempo da reação.

Em uma síntese típica 12 ml de uma solução 0,5 M de glicose (1,171 g) foi preparada e 87 mg de ácido cítrico foram adicionados à solução. A temperatura da solução foi mantida em equilíbrio térmico a 50 °C. A solução foi então selada na autoclave de PTFE e foi posta no forno de micro-ondas. Usando 20% da potência total (250 W), a autoclave permaneceu no forno por 4 minutos. Após isso a autoclave foi resfriada naturalmente até temperatura ambiente.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.16.

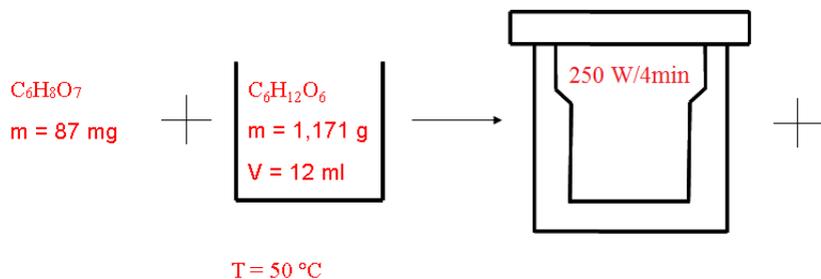


Figura 3.16: Fluxograma da síntese MW1.

3.6.2 MW2

Nesta rota propôs-se a síntese de esferas de carbono através do tratamento hidrotérmico da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) com o auxílio de micro-ondas.

Em uma síntese típica 12 ml de uma solução 0,5 M de sacarose (2,053 g) foi preparada e a temperatura da solução foi mantida em equilíbrio térmico a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução foi então selada na autoclave de PTFE e foi posta no forno de micro-ondas. Usando 20% da potência total (250 w), a autoclave permaneceu no forno por 7 minutos. Após isso a autoclave foi resfriada naturalmente até temperatura ambiente.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.17.

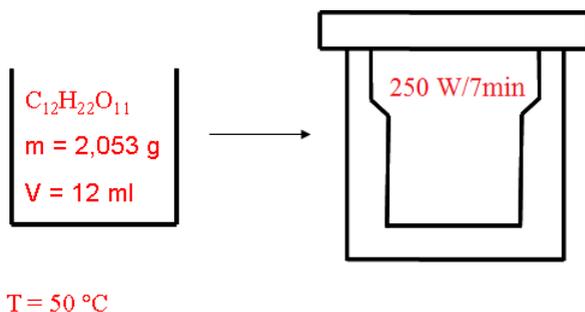


Figura 3.17: Fluxograma da síntese MW2.

3.6.3 MW3

Nesta rota propôs-se a síntese de esferas de carbono através do tratamento hidrotérmico da sacarose com o auxílio de micro-ondas. Foi ainda adicionado negro de fumo com a intenção de estudar a possível catalisação da formação de esferas de carbono.

Em uma síntese típica 12 ml de uma solução 0,5 M de sacarose (2,053 g) foi preparada e 15 mg de negro de fumo foram adicionados à solução. A temperatura da solução foi mantida em equilíbrio térmico a 50 °C. A solução foi então selada na autoclave de PTFE e foi posta no forno de micro-ondas. Usando 20% da potência total (250 W), a autoclave permaneceu no forno por 7 minutos. Após isso a autoclave foi resfriada naturalmente até temperatura ambiente.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 3.18.

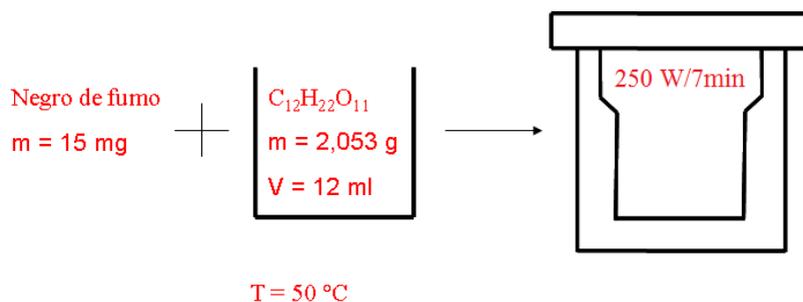


Figura 3.18: Fluxograma da síntese MW3.

3.7 Equipamentos para processamento de amostras

1. Reagentes Químicos:

Os reagentes químicos foram adquiridos de diferentes fornecedores. A tabela 3.3 traz a pureza e os fabricantes de cada reagente utilizado neste trabalho.

Tabela 3.3: Tabela de reagentes

Reagente	Fornecedor	Pureza
D-Glicose anidra ($C_6H_{12}O_6$)	Vetec	P.A.
Ureia ($(NH_2)_2CO$)	Vetec	P.A.
Ditionito de sódio (NaS_2O_4)	Vetec	P.A.
Ácido bórico (H_3BO_3)	Merck	P.A.
Ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$)	Merck	P.A.
Sulfato de níquel hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	Merck	P.A.
Cloreto de níquel hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	Merck	P.A.
Acetato de níquel tetra hidratado ($CH_3COONi \cdot 4H_2O$)	Vetec	P.A.
Hidróxido de amônio anidro (NH_4OH)	Nuclear	P.A.
Hidróxido de sódio ($NaOH$)	Nuclear	P.A.
Hipofosfito de sódio anidro ($NaPH_2O_2$)	Vetec	P.A.
Hidrazina hidratado ($N_2H_4 \cdot H_2O$)	Aldrich	P.A.
Sacarose anidra ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	Vetec	P.A.
Negro de fumo	Degussa	Não informada

2. Tratamento Térmico com Amostra de Argônio e Hidrogênio:

Para o tratamento térmico das amostras foi utilizado um forno tubular LINDBERG/BLUE M com potência de 8 kW e temperatura de operação máxima de 1100 °C. Os gases utilizados nos tratamentos térmicos, tanto argônio (99,999 % de pureza) como hidrogênio (99,995 % de pureza) são da empresa WHITE MARTINS.

3. Centrifugação das amostras:

Para a centrifugação das amostras foi utilizada uma centrífuga CENTRIBIO de 4000 RPM.

4. Secagem das Amostras:

As amostras foram secas em uma estufa a vácuo marca Marconi modelo MA 030/12.

5. Banho de Ultrassom:

O banho de ultrassom utilizado nas sínteses foi feito utilizando o ultrassom marca UNIQUE modelo Ultra Cleaner 800A com aquecimento.

6. Placa de Aquecimento com Agitador Magnético:

A placa de aquecimento utilizada nas sínteses foi da marca Micro Química modelo MQAMA 301.

7. Pesagem das Amostras:

A balança utilizada para medir a massa das amostras e reagentes foi da marca Gehaka modelo BG200.

8. Forno micro-ondas:

Para as sínteses utilizando micro-ondas foi utilizado um forno micro-ondas caseiro marca Consul, modelo CMS18OBBNA com frequência de 2,450 GHz e potência de 1250 W.

3.8 Equipamentos de caracterização de amostras

1. Difração de Raios X:

A análise de difração de raios X foi feita em um difratômetro marca PANalytical modelo X PERT MPD-PRO, na geometria θ - 2θ , utilizando radiação de cobre com comprimento de onda igual a 1,5418° e com três varreduras entre 10° e 90°. A caracterização dos picos foi feita através do programa X'PERT HIGHSCORE PLUS.

Nas análises utilizando a difração de raios X a equação de Scherrer foi utilizada para calcular o tamanho de cristal das fases identificadas.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde:

τ é o tamanho médio de cristal;

K é o fator de forma. Geralmente é utilizado o valor de 0.9;

λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados;

β é o alargamento do pico a meia altura;

θ é o ângulo de Bragg onde se encontra o pico em questão.

2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas com os equipamentos da marca PHILIPS modelo XL 30 de 30 kV e da marca JEOL modelo JSM-6390LV Scanning Electron Microscope de 30 kV.

3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas com o equipamento da marca JEOL modelo JEM-1011 ELECTRON MICROSCOPE de 100 kV.

4. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED):

A análise de EDS foi feita com a sonda EDS-EDAX.

5. Espectroscopia de Infravermelho:

Para as análises foi utilizado um espectrômetro de infravermelho FTLA 2000 , marca ABB.

6. Espectroscopia Raman:

Para as análises foi utilizado um espectrômetro Raman da marca Renishaw, modelo inVia, com LASER de Ar ($\lambda = 514,5$ nm). Para ajuste do foco foi utilizado um microscópio com lentes objetivas de 20 vezes de aumento e observada o intervalo de 100 a 1500 cm^{-1} .

7. Tribologia

Para a realização das análises tribológicas foi utilizado um tribômetro da marca Brucker-CETR2 modelo UMT no modo alternativo.

8. Análise elementar CHNS

Para as análises foi utilizado um analisador elementar CHNS modelo EA 1110 CHNS-O, marca CE Instruments.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Sendo realizadas todas as sínteses, estas foram caracterizadas com as técnicas de microscopia eletrônica, (MEVEC, MEV e MET), difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de energia dispersiva. Neste capítulo são relatados os resultados obtidos através destas técnicas sendo que algumas amostras recebem maior ênfase utilizando determinadas técnicas de caracterização.

4.1 Resultados das Esferas de Carbono (EC1)

A figura 4.1 mostra a micrografia obtida por MEV das esferas de carbono puras obtidas pela polimerização da glicose a 190 °C durante 3 horas com concentração de 0,5 mols por litro. Observa-se que após várias sínteses foram sintetizadas esferas de carbono lisas, com morfologia esférica, diâmetro médio de 344 nm e desvio padrão de tamanho, 53 nm (15 %). Em média foram obtidos cerca de 6 % em peso de material carbonáceo (200 mg) em relação à glicose usada na síntese. Com o auxílio dos softwares UTHSCSA Image Tool 3.00, para análise de imagem e o ORIGIN 7.5, para análise de dados, foi montado um histograma de distribuição do diâmetro das esferas; o ajuste do histograma por uma curva gaussiana forneceu um valor médio de 344 nm para o diâmetro das esferas com um desvio padrão de 53 nm, conforme 4.2.

Com o objetivo de melhor identificar a superfície das esferas de carbono foi realizado um tratamento térmico em forno tubular com atmosfera de argônio a 730 °C. A figura 4.3 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de umas destas

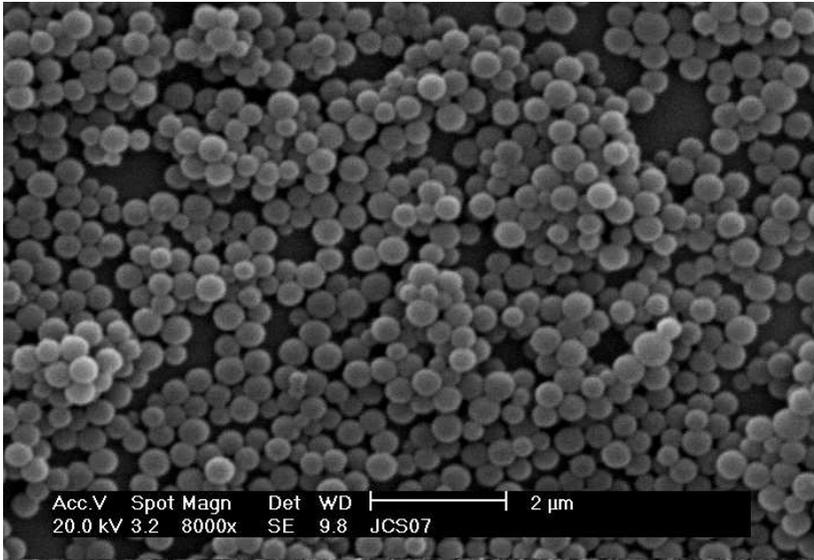


Figura 4.1: Micrografia obtida por MEV da amostra EC1 mostrando esferas de carbono puras, lisas, individuais, com morfologia esférica e com baixo desvio padrão de diâmetros.

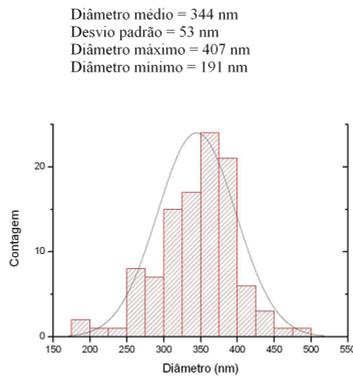


Figura 4.2: Histograma das esferas de carbono (EC1) com diâmetro médio de 344 nm e desvio padrão de 53 nm.

esferas tratadas, com $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro (Esta esfera foi sintetizada apenas para obter uma micrografia com mais detalhes da superfície, não faz parte da rota descrita em EC1). Na superfície pode-se ver uma estrutura de rachaduras por onde acredita-se ter havido a evaporação de materiais voláteis. Materiais estes que acredita-se serem formados por vapor de água, grupos carboxilatos, hidroxílicos e outros. Há também alguns defeitos na parte superior esquerda onde possivelmente houve o contato com outra esfera.

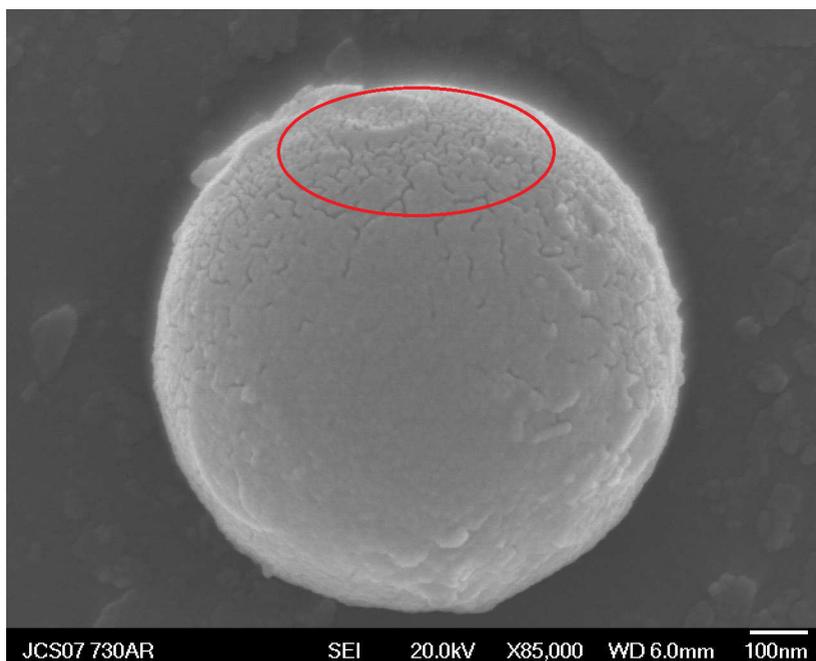


Figura 4.3: Micrografia obtida por MEV de uma esfera de carbono tratada em atmosfera de argônio a $730\ ^\circ\text{C}$.

O espectro de Raman da amostra EC1, figura 4.4, mostra duas bandas, uma em aproximadamente $1380\ \text{cm}^{-1}$ e outra em aproximadamente $1590\ \text{cm}^{-1}$ (chamadas de bandas D e G respectivamente), sendo que a banda G é mais estreita e intensa que a banda D.

A figura 4.5 mostra o difratograma de raios X da amostra EC1. Observa-se um perfil típico de material amorfizado, onde se destaca uma banda larga ao redor de 22° .

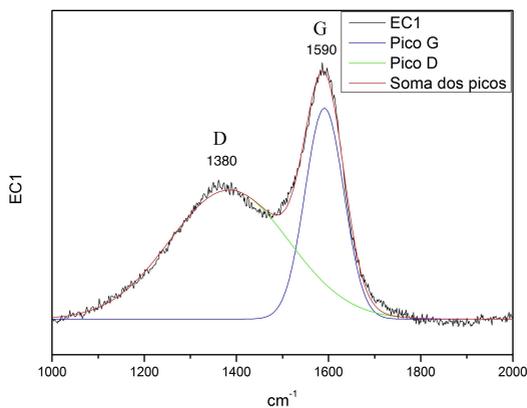


Figura 4.4: Espectro Raman da amostra EC1, com a razão I_d/I_g igual a 0,56.

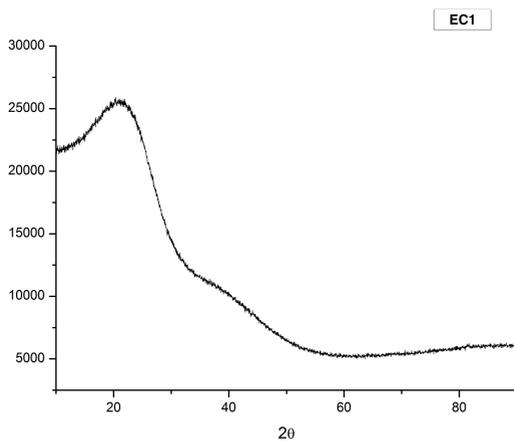


Figura 4.5: Difratoograma de raios X da amostra EC1.

A figura 4.6 mostra o espectro de infravermelho da amostra EC1. Pode-se identificar aproximadamente em 3450 cm^{-1} a banda de água. Em 1702 cm^{-1} está presente o pico de $-\text{COOH}$. Em 1618 e 1508 cm^{-1} estão os picos de $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$ respectivamente, mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC1.

λ^{-1}	Ligação
3450 cm^{-1}	$-\text{OH}$
1702 cm^{-1}	$-\text{COOH}$
1618 cm^{-1}	$\text{C}=\text{C}$ aromático
1502 cm^{-1}	$\text{C}-\text{C}$ aromático

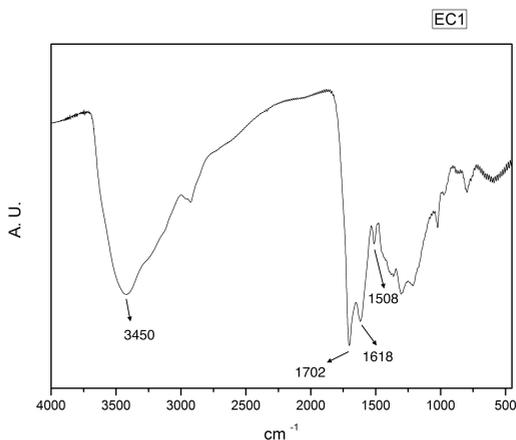


Figura 4.6: Espectro infravermelho da amostra EC1.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada e os resultados constam na tabela 4.2. O valor de oxigênio foi considerado como o restante para completar 100 %.

As imagens de Microscopia Eletrônica mostraram que houve a formação de esferas de carbono. O rendimento médio obtido foi de cerca de 6 % em peso do material em relação à glicose usada na síntese.

Tabela 4.2: Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica da amostra EC1.

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio
60,73 %	4,36 %	0,09 %	34,35 %

As análises de Espectroscopia Raman são amplamente utilizadas para adquirir informações sobre o grau de grafitação de materiais carbonáceos. Em espectros destes materiais costumam ser apresentados duas bandas principais. A banda D, presente em aproximadamente 1380 cm^{-1} , corresponde aos defeitos e desordens nos materiais gráficos. Enquanto que a banda G, presente em aproximadamente 1590 cm^{-1} , é atribuída ao arranjo espacial ordenado do átomos de carbono presente nas folhas hexagonais de carbono (MATTHEWS et al., 1999). Uma banda G intensa denota uma abundância de átomos de carbono ordenados de acordo com a estrutura cristalina hexagonal, assim como no grafite. O grau de cristalinidade pode ser quantificado através do espectro de Raman usando a razão I_d/I_g , onde I_d e I_g são as intensidade integradas das bandas D e G respectivamente. Valores de I_d/I_g menores que 0,3 são típicos de grafite, enquanto que carbono amorfo apresenta valores maiores que 1 (KAO et al., 2012; KAO; HSU, 2008).

Para calcular as intensidades integradas, o software OriginLab 8.5 foi utilizado, usando curvas gaussianas para cada uma das bandas. A razão I_d/I_g resultante para a amostra EC1 foi igual a 0,56, dando indícios de que as esferas apresentam muitas estruturas semelhantes ao grafite.

Para contrastar com este resultado, o difratograma de raios X mostra a banda em torno de 22° que é típica de carbono amorfo, mas com um estágio inicial de grafitação. De acordo com a literatura, com a evolução da grafitação do material, esta banda se deslocará para aproximadamente 26° e se transformará no pico (002) do grafite.

O resultado obtido aqui difere de alguns dados da literatura onde os autores encontram valores maiores que 1 para a razão I_d/I_g e a difração de raios X já apresenta o pico de grafite para materiais carbonáceos semelhantes, porém os métodos utilizados para se produzir os materiais carbonáceos foram outros (CHIANG; CHIANG; SHIEU, 2012; ZHANG et al., 2007; SEVILLA; FUERTES, 2009).

O espectro de infravermelho mostrou a banda em torno de 3450 cm^{-1} que é devida as ligações do tipo -OH que são provenientes prin-

principalmente da casca hidrofílica das esferas de carbono. As ligações COOH são ocasionadas por ligações de polissacarídeos não completas e as ligações C=C e C-C pela aromatização dos compostos orgânicos envolvidos.

A análise elementar mostrou que 60,73 % atômico é carbono, 4,36 % hidrogênio e considerando o restante oxigênio, são 34,91 %. Sendo assim, dos 200 mg de material coletado após a lavagem 113,52 mg seriam de carbono, 85,60 mg seriam de oxigênio e 0,68 mg seriam de hidrogênio.

As relações O/H de 7,88 e C/O de 1,86 podem estar refletindo dois fatos: a) A porcentagem de hidrogênio foi subestimada devido a imprecisão do método CHN. b) A maior parte dos átomos de oxigênio não deve estar na forma de carboxilas e oxidrilas ligadas, mas sim combinados ao carbono o que pode justificar a amorficidade do material por dificultar a formação de anéis aromáticos.

Esta rota foi escolhida como base para os estudos de esferas de carbono com redutores e posteriormente os estudos com os materiais híbridos, já que, como dito antes estas esferas possuem como características: monodispersividade, rendimento adequado para as caracterizações necessárias e síntese fácil e rápida.

4.2 Resultados da Amostra EC2

A seguir são mostrados os resultados da amostra EC2, amostra esta que seguiu o mesmo protocolo de EC1, porem com a adição de ureia na proporção molar de 10:1 (glicose : ureia). A figura 4.7 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra EC2. Foram encontradas esferas lisas e individuais. Poucas esferas aglutinadas umas com as outras formando alguns "pescoços" entre elas. O diâmetro médio encontrado das esferas foi de $6 \mu\text{m}$ com desvio padrão de $1,4 \mu\text{m}$ (23 %), figura 4.8.

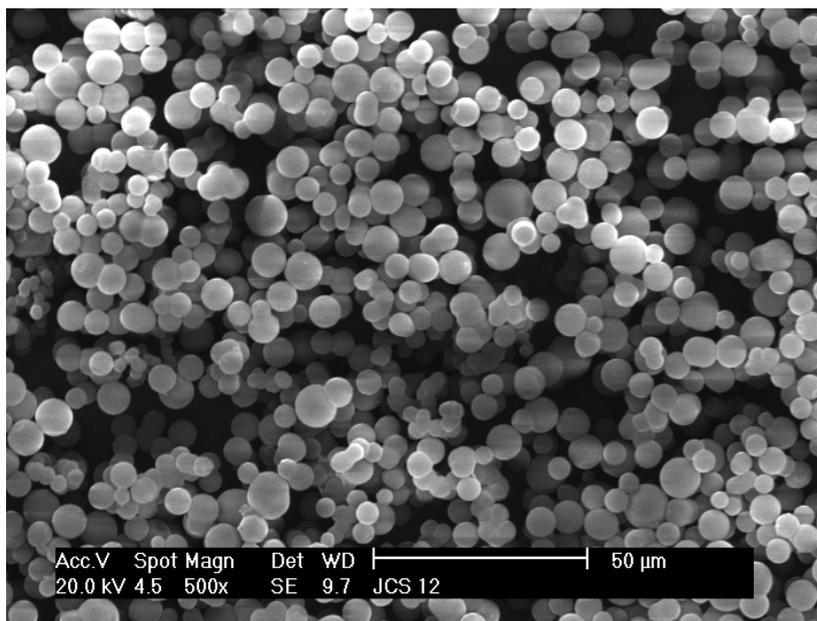


Figura 4.7: Micrografia obtida por MEV da amostra EC2 mostrando esferas com diâmetro de $6 \mu\text{m}$ e desvio padrão de $1,4 \mu\text{m}$.

O espectro Raman da amostra EC2, figura 4.9, mostra as bandas D e G. A imagem 4.10 mostra o difratograma de raios X da amostra EC2. Pode-se observar uma banda larga ao redor de 22° e um aumento na contagem ao redor de 40° , assim como na amostra EC1.

A figura 4.11 mostra o espectro de infravermelho da amostra EC2. Esta amostra apresentou as mesmas características típicas das esferas de carbono puras, ou seja os mesmo picos encontrados em EC1. A banda de água em aproximadamente 3450 cm^{-1} , o pico de $-\text{COOH}$ em

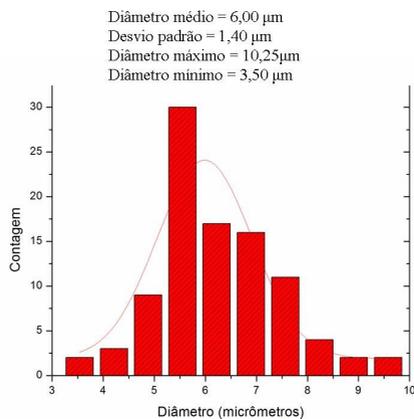


Figura 4.8: Histograma das esferas produzidas através da rota EC2.

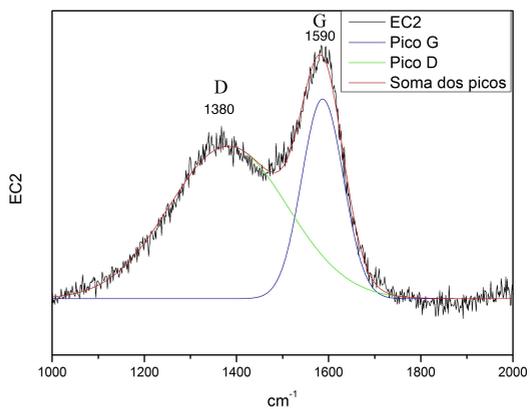


Figura 4.9: Espectro Raman da amostra EC2, com a razão I_d/I_g igual a 0,46.

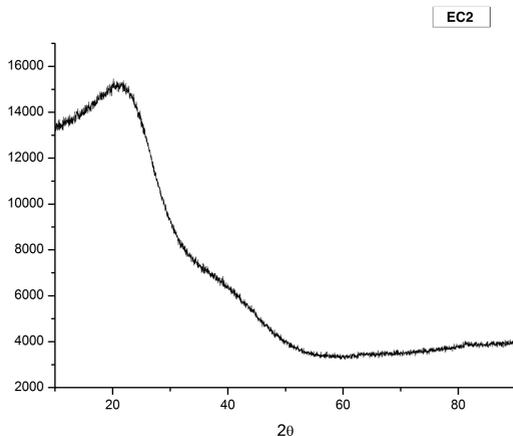


Figura 4.10: Difratograma de raios X da amostra EC2.

1702 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ em 1618 cm^{-1} e $\text{C}-\text{C}$ em 1508 cm^{-1} . Ainda pode ser observado em 1024 cm^{-1} um pico de $\text{C}-\text{N}$ aromático, tabela 4.3.

Tabela 4.3: Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC2.

λ^{-1}	Ligação
3450 cm^{-1}	$-\text{OH}$
1702 cm^{-1}	$-\text{COOH}$
1618 cm^{-1}	$\text{C}=\text{C}$ aromático
1508 cm^{-1}	$\text{C}-\text{C}$ aromático
1024 cm^{-1}	$\text{C}-\text{N}$ aromático

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada e os resultados constam na tabela 4.4. O valor de oxigênio foi considerado como o restante para completar 100 %.

Com a inclusão de ureia (109 mg) na síntese de esferas de carbono puras (EC1) houve um aumento no rendimento da síntese, passando de 200 mg (6 % em relação a massa inicial de glicose) para cerca de 770 mg (23 % em relação a massa inicial de glicose), um rendimento quase quatro vezes maior. A ureia atuou como um elemento redutor que

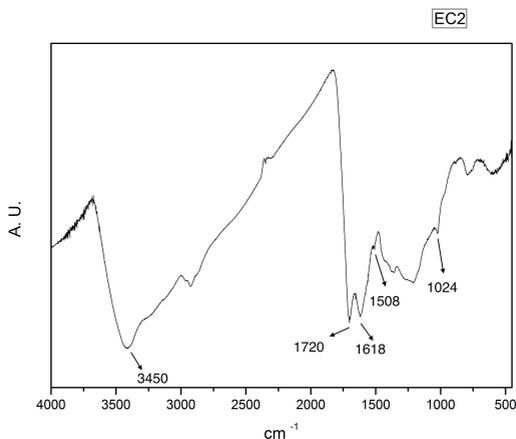


Figura 4.11: Espectro infravermelho da amostra EC2.

Tabela 4.4: Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica da amostra EC2.

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio
58,36 %	5,01 %	3,45 %	33,18 %

acelera a etapa de carbonização do polissacarídeo. Acelerar os processos de nucleação e crescimento implicam em mudanças morfológicas, assim como foi observado na micrografia. Além do aumento no rendimento, houve também aumento no tamanho das esferas e no desvio padrão de tamanhos. Houve a coalescência de algumas esferas gerando esferas maiores, este é um fenômeno similar ao que ocorre em bolhas de sabão.

Após realizar o cálculo das intensidades integradas das bandas D e G, foi obtida uma razão I_d/I_g igual a 0,46. Com a adição da ureia além de aumentar o rendimento e os tamanhos das esferas o grau de grafitação também aumentou, sendo que sem a ureia (amostra EC1) a razão I_d/I_g era de 0,56. Isso significa que estas esferas possuem mais grupos aromáticos semelhantes ao grafite do que a amostra EC1.

O difratograma de raios X, 4.10, mostra a banda em torno de 22° que é típica de carbono amorfo, mas com um estágio inicial de grafiti-

zação.

O espectro de infravermelho da amostra EC2 é muito semelhante a EC1. Possui a banda em torno de 3450 cm^{-1} que é devido as ligações do tipo -OH que são provenientes principalmente da casca hidrofílica das esferas de carbono. As ligações -COOH são ocasionadas por ligações de polissacarídeos não completas e as ligações C=C e C-C pela aromatização dos compostos orgânicos envolvidos. O pico em 1024 cm^{-1} é uma evidência de que existe nitrogênio ligado ao carbono em anéis aromáticos (ZHAO et al., 2010).

A análise elementar mostrou que 58,36 % atômico é carbono, 5,01 % é hidrogênio, 3,45 % é nitrogênio e considerando o restante oxigênio, são 33,18 %. Sendo assim, dos 770 mg de material coletado após a lavagem 419,80 mg seriam de carbono, 318,24 mg seriam de oxigênio, 28,95 seriam nitrogênio e 3,00 mg seriam de hidrogênio. As relações O/H de 6,62 e C/O de 1,76 podem estar refletindo dois fatos (assim como EC1): a) A porcentagem de hidrogênio foi subestimada devido a imprecisão do método CHN. b) A maior parte dos oxigênios não deve estar na forma de carboxilas e oxidrilas ligadas, mas sim combinados ao carbono o que pode justificar a amorficidade do material por dificultar a formação de anéis aromáticos. A proporção C/N é de 16,91, esta alta quantidade de N em relação ao carbono explica por que a razão Id/Ig foi próxima da do grafite. O nitrogênio pode participar do anel aromático aumentando a quantidade de ligações sp^2 (ZHAO et al., 2010).

4.3 Resultados da Amostra EC3

A seguir são mostrados os resultados da amostra EC3, amostra esta que seguiu o mesmo protocolo de EC1, porém com a adição de ditionito de sódio na proporção molar de 10:1 (glicose : ditionito de sódio). A figura 4.12 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra EC3. Não foi possível atingir uma qualidade suficiente para resolver a imagem a ponto de distinguir as esferas. Observa-se que as esferas estão aglomeradas e possuem diâmetros inferiores a 300 nm.

O espectro de Raman da amostra EC3, figura 4.13, mostra as bandas D e G em 1380 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} respectivamente.

A imagem 4.14 mostra o difratograma de raios X da amostra EC3. Pode-se observar uma banda larga ao redor de 22° e uma leve "barriga" ao redor de 40° , assim como na amostra EC1 e EC2. A partir de 50° há um aumento na contagem conforme a o ângulo aumenta e em aproximadamente 82° há um pequeno pico.

A figura 4.15 mostra o espectro de infravermelho da amostra EC3.

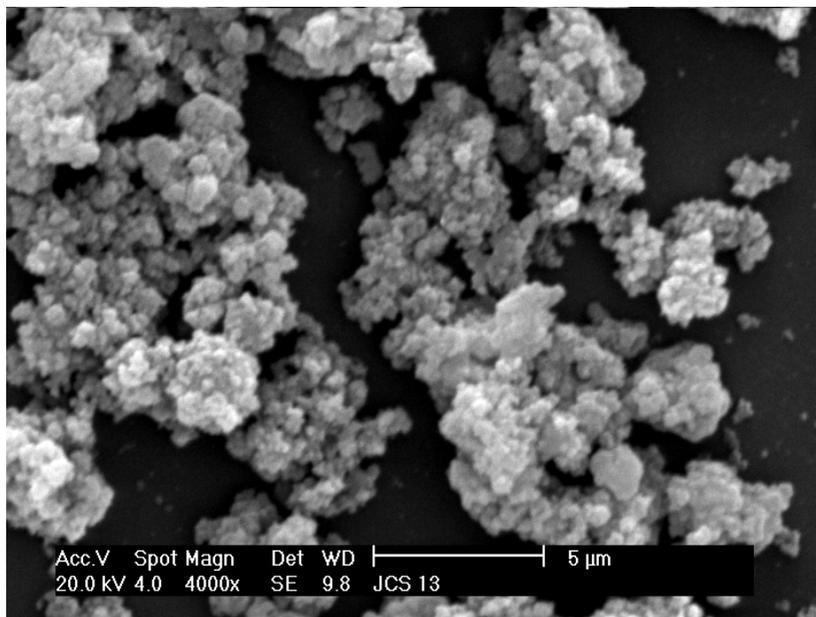


Figura 4.12: Micrografia obtida por MEV do material gerado pela síntese EC3 (com aproximadamente 300 nm de diâmetro), onde houve adição de ditonito de sódio.

Esta amostra além de apresentar os picos já identificados nas amostras anteriores, 3450, 1702, 1618 e 1508 cm^{-1} , também apresentou picos provenientes de três outras ligações. Entre 1420 e 1330 cm^{-1} um duplete de R-SO₂-OR', entre 1180 e 1145 cm^{-1} de >SO₂ e entre 1160 e 1115 cm^{-1} de SO, tabela 4.5.

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foi realizada e os resultados constam na tabela 4.6. O valor de oxigênio foi considerado como o restante para completar 100 %.

Com a inclusão do ditonito de sódio (316 mg) na síntese de esferas de carbono (EC1) houve um aumento no rendimento da síntese, passando de 200 mg (6 % em relação a massa inicial de glicose) para cerca de 820 mg (25 % em relação a massa inicial de glicose), um rendimento maior que 4 vezes o de EC1. A micrografia mostrou que as esferas possuem diâmetros menores que 300 nm e estão aglomeradas. O ditonito de sódio agiu nesta rota de modo a facilitar a produção de sementes

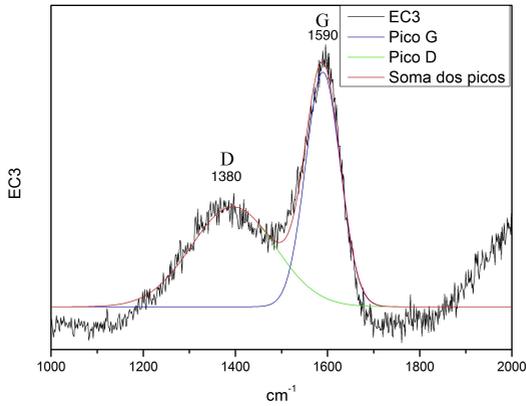


Figura 4.13: Espectro Raman da amostra EC3, com a razão I_d/I_g igual a 1,37.

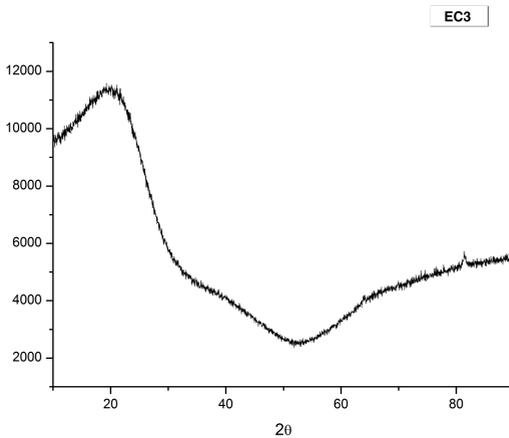


Figura 4.14: Difratoograma de raios X da amostra EC3.

durante a síntese ao invés de facilitar o crescimento. Por isso as esferas geradas por esta rota não cresceram tanto como as da amostra EC1 e

Tabela 4.5: Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC3.

λ^{-1}	Ligação
3450 cm^{-1}	-OH
1702 cm^{-1}	-COOH
1618 cm^{-1}	C=C aromático
1508 cm^{-1}	C-C aromático
1420-1330 cm^{-1}	>R-SO ₂ -R'
1180-1145 cm^{-1}	>SO ₂
1160-1115 cm^{-1}	SO

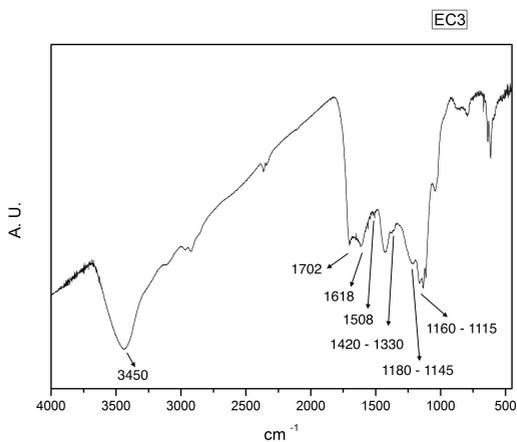


Figura 4.15: Espectro infravermelho da amostra EC3.

Tabela 4.6: Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica da amostra EC3.

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	Enxofre
63,06 %	4,83 %	0,29 %	30,42 %	1,40 %

EC2, mas o rendimento da síntese foi maior.

Após realizar o cálculo das intensidades integradas das bandas D e G, foi obtida uma razão I_d/I_g igual a 1,37. Valor este maior que o dobro do valor de 0,56 encontrado para EC1, indicando que EC3 é mais amorfa. O valor elevado de I_d/I_g pode variar conforme o tamanho de cristal do material grafitico, o tamanho do cristal é inversamente proporcional a intensidade do pico I_d (TUINSTRAS; KOENIG, 1970), e também devido ao enxofre que pode ter substituído átomos de carbono na rede, causando distorções e defeitos nas estruturas. Isso é suportado pela espectroscopia de infravermelho. Há a presença de um dubleto entre 1420 e 1330 cm^{-1} devido a R-SO₂-OR' e um pico entre 1180 e 1145 cm^{-1} . Estes podem ser átomos de enxofre substituindo átomos de carbono nos anéis aromáticos. A banda em torno de 3450 cm^{-1} que é devida as ligações do tipo -OH que são provenientes principalmente da casca hidrofílica das esferas de carbono. As ligações COOH são ocasionadas por ligações de polissacarídeos não completas e as ligações C=C e C-C pela aromatização dos compostos orgânicos envolvidos.

A difração de raios X foi semelhante as amostra anteriores, mas neste caso corrobora com a literatura, onde não há a presença de um pico de grafite no difratograma e a razão I_d/I_g é maior que 1. O pequeno pico encontrado em aproximadamente 82° não foi identificado.

A análise elementar mostrou que 63,06 % atômico é carbono, 4,83 % é hidrogênio, 1,40 % é enxofre e considerando o restante oxigênio, são 30,42 %. Sendo assim, dos 820 mg de material coletado após a lavagem 478,39 mg seriam de carbono, 307,66 mg seriam de oxigênio, 28,29 mg seriam de enxofre e 3,03 mg seriam de hidrogênio. As relações O/H de 6,30 e C/O de 2,07 podem estar refletindo dois fatos (assim como as amostras anteriores): a) A porcentagem de hidrogênio foi subestimada devido a imprecisão do método CHN. b) A maior parte dos oxigênios não deve estar na forma de carboxilas e oxidrilas ligadas, mas sim combinados ao carbono o que pode justificar a amorficidade do material por dificultar a formação de anéis aromáticos. A proporção C/S de 45,04 é maior que em relação ao nitrogênio na amostra EC2, mas o enxofre modifica mais a estrutura do material. Ele ao invés de contribuir para as ligações sp^2 , contribui para a desordem e defeitos do material, sendo por isso que a razão I_d/I_g foi maior e muito mais próxima de uma carbonáceo amorfo.

A adição de ditionito de sódio na síntese de esferas de carbono forneceu um resultado diferente de EC2 (síntese com ureia). O diâmetro menor e o rendimento maior levam a entender que o ditionito de sódio privilegia mais a fase de nucleação das esferas do que a fase de

crecimento.

Outro resultado diferente encontrado nesta síntese foi um filme de material carbonáceo formado na tampa de PTFE da autoclave, figura 4.16. O filme apresenta uma morfologia onde supostamente haveria esferas, de cerca de $5\ \mu\text{m}$ de diâmetro, servindo de máscara para formar o filme que lembra a superfície de uma bola de golfe. Esferas deste tamanho não foram encontradas na figura 4.12. Não foi encontrada uma explicação para a formação deste filme. Pode-se supor que houve liberação de gases durante a síntese e bolhas imiscíveis destes gases permaneceram na tampa servindo de máscara para a formação do filme. Com análise EED foi detectado que este material tem composição química semelhante às esferas de carbono.

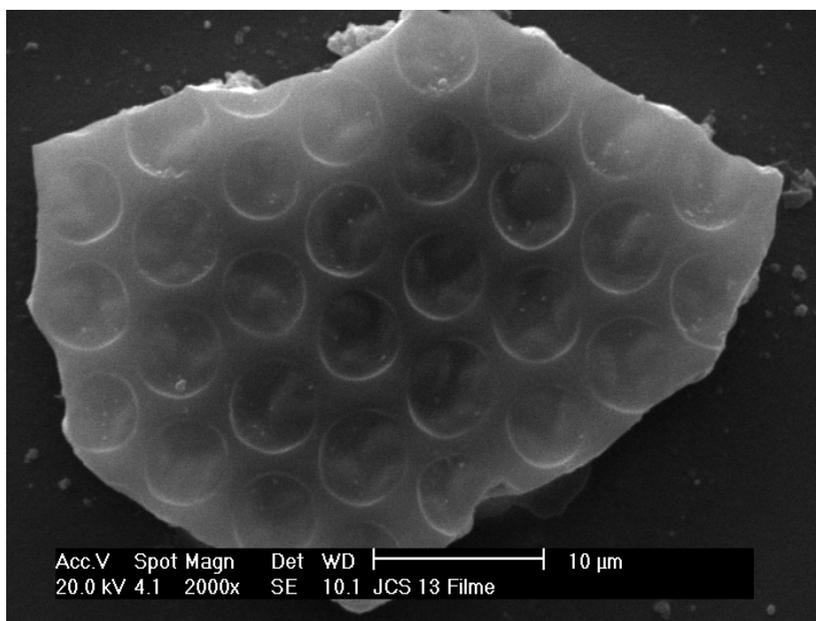


Figura 4.16: Micrografia obtida por MEV do filme formado na tampa da autoclave na síntese EC3, onde houve adição de ditionito de sódio.

4.4 Resultados da Amostra EC4

A seguir são mostrados os resultados da amostra EC4, amostra esta que seguiu o mesmo protocolo de EC1, porem com a adição de ácido bórico na proporção molar de 10:1 (glicose : ácido bórico). A figura 4.17 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra EC4. Pode-se observar que houve a formação de esferas lisas e individuais, estas possuem diâmetro médio de 501 nanômetros com desvio padrão de 68 nanômetros (13 %) 4.18. Estas esferas apresentaram coalescimento entre elas e desvio padrão de tamanhos é maior que das esferas de carbono formadas na rota EC1.

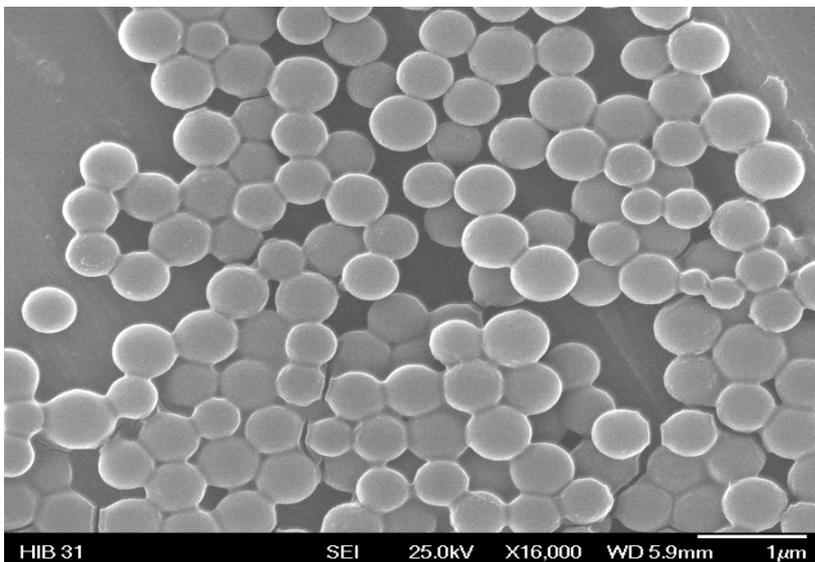


Figura 4.17: Micrografia obtida por MEVEC mostrando as esferas com diâmetro médio de 501 nm e um pouco agregadas formadas pela síntese EC4, onde houve adição de ácido bórico.

O espectro de Raman da amostra EC4, figura 4.19, mostra as bandas D e G em 1380 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} respectivamente.

A imagem 4.5 mostra o difratograma de raios X da amostra EC4. Pode-se observar uma banda larga ao redor de 22° e uma leve "barriga" ao redor de 40° , assim como nas amostras EC1, EC2 e EC3.

A figura 4.21 mostra o espectro de infravermelho da amostra EC4.

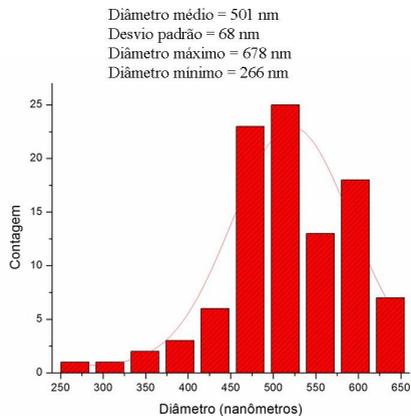


Figura 4.18: Histograma das esferas produzidas através da rota EC4.

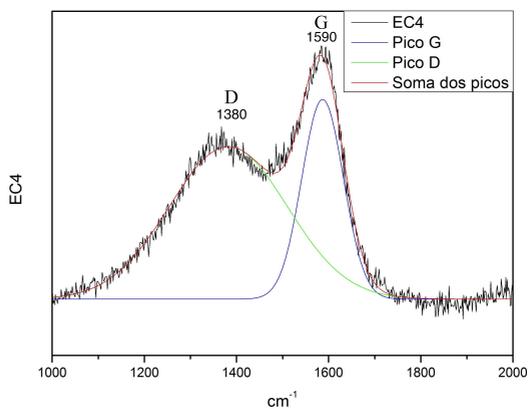


Figura 4.19: Espectro Raman da amostra EC4, com a razão I_D/I_G igual a 0,97.

Esta amostra apresentou as mesmas características típicas das esferas de carbono puras, ou seja os mesmo picos encontrados em EC1. A banda de água em aproximadamente 3450 cm^{-1} , o pico de $-\text{COOH}$ em

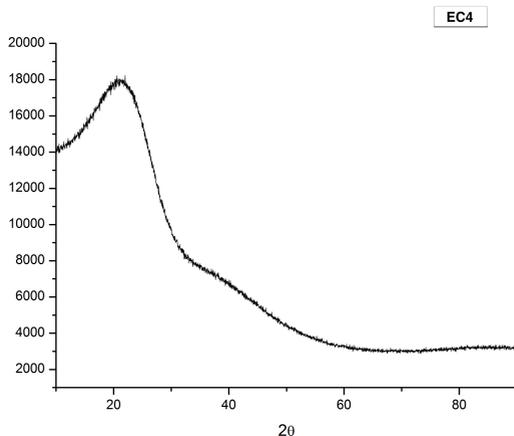


Figura 4.20: Difratograma de raios X da amostra EC4.

1702 cm^{-1} , C=C em 1618 cm^{-1} e C-C em 1508 cm^{-1} , tabela 4.7. Nenhum indício de possíveis ligações entre carbono e boro foi encontrado.

Tabela 4.7: Tabelas mostrando os picos de absorção de infravermelho da amostra EC3.

λ^{-1}	Ligação
3450 cm^{-1}	-OH
1702 cm^{-1}	-COOH
1618 cm^{-1}	C=C aromático
1508 cm^{-1}	C-C aromático

Com a inclusão do ácido bórico (111 mg) na síntese de esferas de carbono puras (EC1) houve um aumento no rendimento da síntese, passando de 200 mg (6 % em relação a massa inicial de glicose) para cerca de 530 mg (16 % em relação a massa inicial de glicose), um rendimento maior que 2,5 vezes o de EC1. A micrografia mostrou que as esferas tem diâmetros médios de 501 nm, levemente aglomeradas e com desvio padrão de tamanho (14 %) menor que de EC1 (15 %). O ácido bórico parece não ter preferenciado a fase de nucleação ou a fase de crescimento das esferas. Ele parece atuar não como um redutor, mas

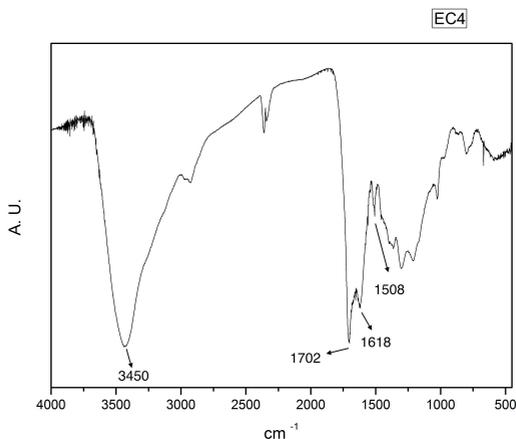


Figura 4.21: Espectro infravermelho da amostra EC4.

sim baixando o pH e aumentando a cinética e o rendimento da reação (JIANG; XU; XU, 2011).

Após realizar o cálculo das intensidades integradas das bandas D e G, foi obtida uma razão I_d/I_g igual a 0,97. Esta rota produziu esferas com valor intermediário de I_d/I_g se comparado com EC1, EC2 e EC3. Portanto é um material amorfo com cristalinidade maior que a apresentada pela literatura para materiais similares e cristalinidade menor que as amostras anteriores. As análises de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e análise química não apresentaram indícios de boro no material.

4.5 Resumo dos resultados das amostras EC1, EC2, EC3 e EC4.

As tabelas 4.8 e 4.9 mostram um resumo dos resultados obtidos destas amostras. Os redutores de fato facilitaram a síntese das esferas. O rendimento de todas as sínteses com redutores foram maiores que EC1, porém ocorreram algumas alterações nas características das esferas. Os diâmetros aumentaram para EC2 e EC4, enquanto que EC3 os diâmetros foram menores. Com o uso dos três redutores ocorreram também a formação de "pescoços" entre algumas esferas e também houve for-

mação de aglomerados. Isso ocorre também com a síntese de esferas de carbono sem o uso de redutores, porém com temperaturas e tempos maiores.

Os resultados de Espectroscopia Raman trouxeram as razões Id/Ig, resultados estes que trazem informação sobre o grau de grafitação das esferas. Enquanto que para EC1 e EC2 permaneceram similares, EC3 apresentou um resultado típico de carbono amorfo, Id/Ig = 1,37 que sinaliza o mais alto grau de amorfização dentre as quatro amostras analisadas aqui. Esta diferença se dá provavelmente pelo posicionamento dos átomos de enxofre entre as estruturas carbonáceas. Já a amostra EC4 possui esta razão intermediária; serão necessários estudos mais aprofundados para esclarecer este assunto.

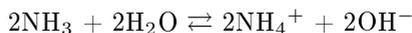
A Espectroscopia Infravermelho forneceu resultados similares para as amostras EC1, EC2 e EC4. Estas apresentaram um espectro típico de esferas de carbono encontrados na literatura. A amostra EC3 apresentou no FTIR picos referentes a ligações de enxofre com carbono; isto corrobora com os resultados de análise elementar que apresentam a incorporação de 1,4% atômico de enxofre nesta amostra. Com estes dados e a análise Raman acredita-se que na amostra EC3 a ligação química de enxofre com o carbono proporcionou um material carbonáceo mais amorfizado.

Os autores quantificam os diâmetros das esferas bem como suas distribuições em relação ao pH inicial. Com uma solução inicial em pH neutro é possível conseguir as esferas com baixa distribuição de tamanho. Com o valor de pH não neutro, ou seja, com abundância de H⁺ ou OH⁻ na solução, a reação é catalisada por estes íons. Quanto mais ácida ou básica a solução maior será o crescimento das esferas, isto acarreta no aumento do desvio padrão de tamanho. Um fato interessante é que durante o processo de redução da glicose ocorre a liberação de íons H⁺ que ao longo da síntese faz com que o pH se torne ácido. Portanto, se o pH da solução inicial for básico, ocorrerá um aumento no crescimento das esferas, durante este processo o pH passará por 7 havendo uma diminuição na velocidade de crescimento. Esta velocidade aumentará novamente conforme o pH estiver diminuindo. Desta maneira, uma solução com pH ácido sintetizará esferas maiores do que a mesma com pH neutro e uma com pH básico sintetizará esferas maiores que esta com pH ácido.

Na síntese EC2 a medida que a temperatura da solução cresce ocorre a decomposição gradativa da ureia com a liberação de NH₃ segundo a equação:



Esta decomposição começa a ser ativada lentamente para temperaturas acima de 60 °C e é otimizada por volta de 180 °C. O NH₃ liberado se combina com a água para formar NH₄⁺ o que promove um aumento de pH segundo a equação:



O aumento do pH favorece a carbonização dos sacarídeos e portanto o crescimento das esferas de carbono (JIANG; XU; XU, 2011). Já no caso de EC3, o ditionito de sódio por ser um redutor mais enérgico, mesmo a temperatura ambiente, aumenta rapidamente a cinética de carbonização dos sacarídeos. Com isso forma-se uma grande densidade de núcleos (ou sementes) de carbonáceo. Assim a fase de nucleação das esferas é fortemente privilegiada e que agora passam para o estágio de crescimento, competindo entre si. Por isso o diâmetro final das esferas em EC3 é da ordem de 300 nm, bem menor do que os 6000 nm da síntese EC2.

Tabela 4.8: Tabela comparativa dos resultados de EC1, EC2, EC3 e EC4.

Amostras	EC1	EC2	EC3	EC4
FTIR	-OH, -COOH, C=C e C-C	-OH, -COOH, C=C e C-C	-OH, -COOH, C=C, C-C, R-SO ₂ -OR', >SO ₂ e SO	-OH, -COOH, C=C e C-C
Raman (I _d /I _g)	0,56	0,46	1,37	0,97
Rendimento em relação à glicose	6 %	23 %	25 %	16 %
Diâmetro / desvio padrão	344 nm / 15 %	6000 nm / 23 %	≈ 300 nm / n/a	501 nm / 14 %

Tabela 4.9: Tabela mostrando a quantificação da análise elementar em porcentagem atômica das amostras EC1, EC2 e EC3.

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	Enxofre	C / O
EC1	63,73 %	4,36 %	0,09 %	34,35 %	0 %	1,85
EC2	58,36 %	5,01 %	3,45 %	33,18 %	0 %	1,76
EC3	63,06 %	4,83 %	0,29 %	30,42 %	1,40 %	2,07

4.6 Resultados da Amostra HB1

Nesta amostra foi feita a síntese em uma etapa, com o sulfato de níquel (0,473 g) sendo adicionado à solução de glicose e então feita a reação. Aqui se observa esferas com diâmetros muito maiores, com alto desvio padrão e um pouco agregadas, figuras 4.22 e 4.23. Foram encontradas esferas com diâmetro médio de $10\ \mu\text{m}$ e desvio padrão de $2\ \mu\text{m}$, figura 4.24. Houve mudança significativa na morfologia das esferas comparadas com a amostra base EC1 que apresentaram diâmetro médio de 344 nm.

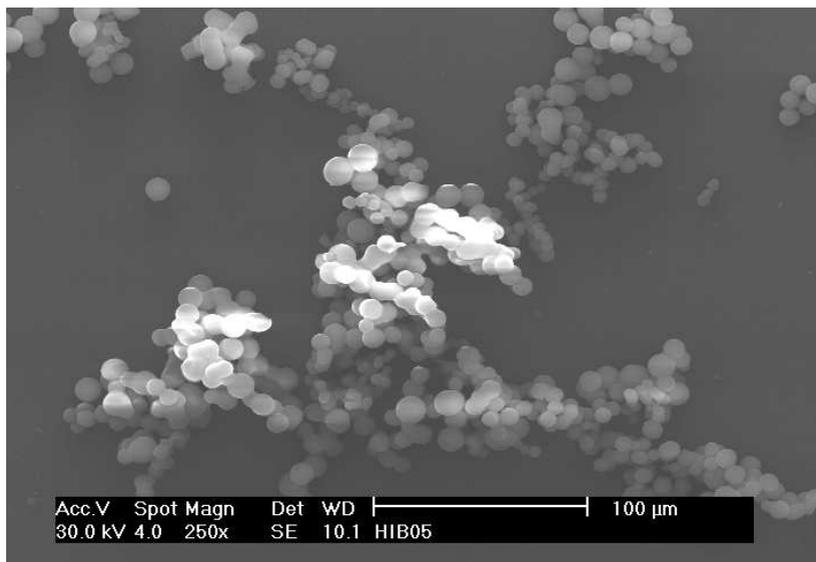


Figura 4.22: Micrografia obtida por MEV da amostra HB1 mostrando um aglomerado de esferas.

A análise de EED, figura 4.25, feita nas esferas, acusou a presença tanto de carbono como de níquel, indicando a formação do material híbrido. Entretanto a quantificação de cada elemento se torna imprecisa, pois o erro de quantificação de carbono é de cerca de 20 %. Os elementos mostrados na imagem como silício (Si) e cálcio (Ca) são devido ao suporte de vidro usado na análise, o ouro (Au) é devido ao recobrimento feito nas amostras para a análise.

No difratograma de DRX, figura 4.26, da amostra HB1 tratada ter-

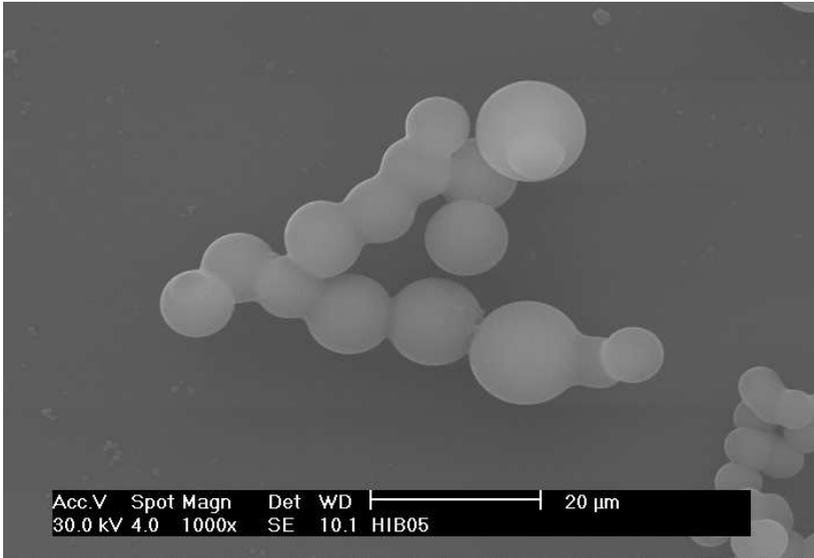


Figura 4.23: Micrografia obtida por MEV com maior resolução mostrando as esferas agregadas e com tamanho médio de 10 μm formadas pela síntese HB1.

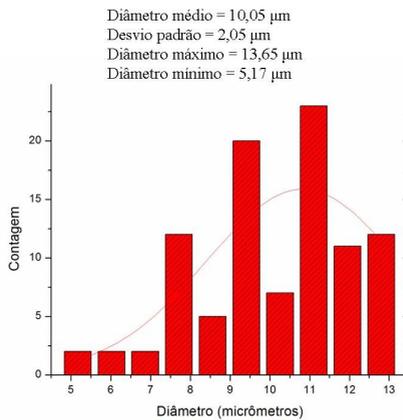


Figura 4.24: Histograma das esferas produzidas através da rota HB1.

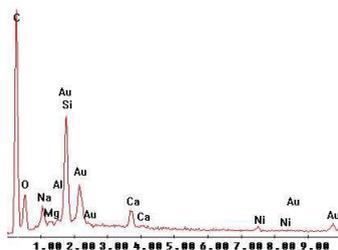


Figura 4.25: Espectro EED da amostra HB1 mostrando os picos de carbono, níquel, do substrato de vidro e o pico de ouro proveniente do recobrimento da amostra.

micamente a 370 °C/2h observa-se um perfil típico de material carbonáceo muito amorfizado. A presença do pico (111) de níquel em 44,4° é esperada (SEVILLA; FUERTES, 2009).

No difratograma de DRX, figura 4.27, da amostra HB1 tratada termicamente a 730 °C/2h pode-se identificar por volta de 45° o início da formação de um pico. O pico (111) de níquel tem sua posição em aproximadamente 44,4°. Nota-se também o estreitamento no perfil de difração relacionado ao carbono que agora já define um pico alargado em torno de 22°, comportamento este que é esperado com a grafitação do carbono, e um pequeno pico em torno 27° que coincide com o pico (100) de grafite (embora nada possa se afirmar sobre esse pico, pois houve contagem em apenas um passo). Estes indícios indicam que o processo de grafitação pode ter começado a 730 °C. Como este processo só é esperado em temperaturas mais altas (≈ 1800 °C) conclui-se que o níquel deve estar catalisando o fenômeno também observado na referência (SEVILLA et al., 2008).

Com a inclusão do sal de níquel (473 mg) na síntese de esferas de carbono puras (EC1) houve um aumento no rendimento da síntese, passando de 200 mg (6 % em relação a massa inicial de glicose) para cerca de 600 mg (19 % em relação a massa inicial de glicose), um rendimento ≈ 3 vezes o de EC1 e também um aumento no diâmetro médio, passando de 344 nm (EC1) para cerca de 10 μm (HB1). O aumento no rendimento e no diâmetro indica que os íons de níquel catalisam o processo de polimerização e/ou carbonização e crescimento das esferas.

A julgar pelos difratogramas de DRX houve efetivamente a incor-

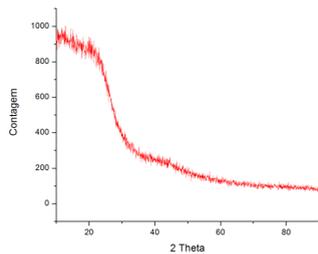


Figura 4.26: Difratograma de raios X da amostra HB1 tratada a 370 °C/2h.

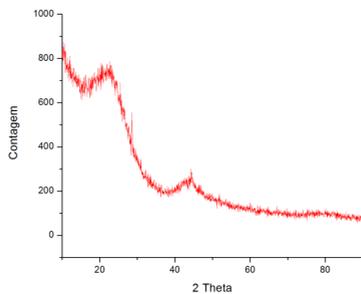


Figura 4.27: Difratograma de raios X da amostra HB1 tratada a 730 °C/2h.

poração de níquel, o qual após o tratamento térmico em atmosfera de argônio e hidrogênio foi reduzido a níquel metálico, perfil 00-004-0850 JCPDS, mesmo que ainda com uma cristalização incipiente. As micrografias não possuem resolução suficiente para identificar o nanocristais de Ni e identificar suas localizações na superfície das esferas.

Aparentemente o processo de grafitação do carbono começou a 730 °C, mesmo estando ainda muito amorfo. Para carbono amorfo puro este processo normalmente só ocorre em temperaturas acima de 1800 °C segundo a referência (SEVILLA et al., 2008).

4.7 Resultados da Amostra HB2

Nesta rota uma dispersão aquosa de hidróxido de níquel nanométrico (0,6 mmol), previamente formada, foi adicionada à glicose (18 mmol) também em solução aquosa. Este produto final sofreu tratamento hidrotérmico.

A micrografia, figura 4.28, mostra que houve a produção de material com morfologia esférica, com diâmetros da ordem $5 \mu\text{m}$, embora estas esferas estejam com uma pequena agregação. Não há resolução suficiente para identificar se houve material depositado na superfície das esferas já que o hidróxido de níquel deve estar na ordem de nanômetros.

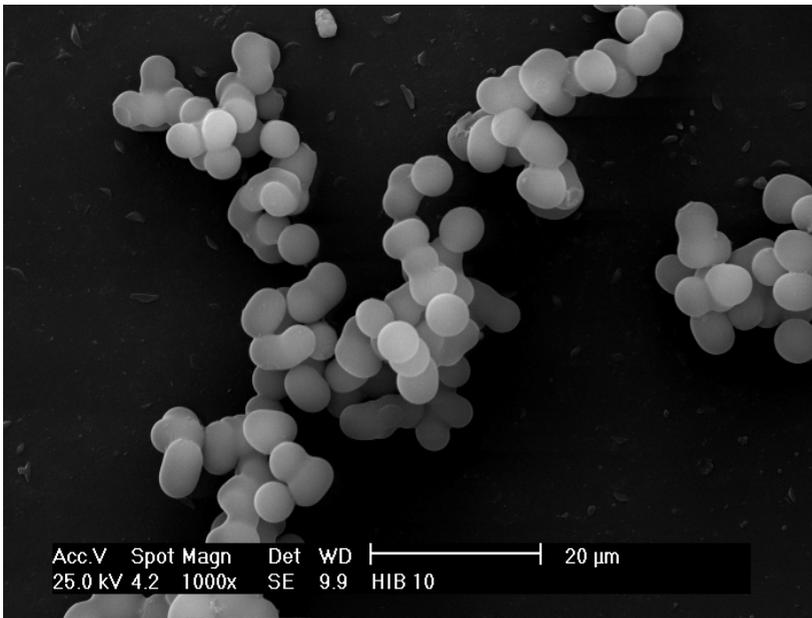


Figura 4.28: Micrografia obtida por MEV da amostra HB2 mostrando as esferas aglutinadas.

A análise de EED mostrou que há a presença de níquel no material resultante com aproximadamente 8% em peso em relação ao carbono, figura 4.29.

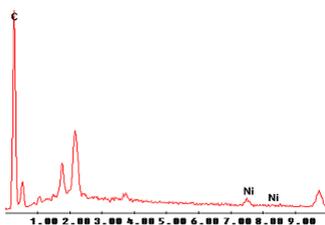


Figura 4.29: Espectro EED da amostra HB2 mostrando os picos de níquel e carbono.

4.8 Resultados da Amostra HB3

Na rota usada aqui, nanopartículas de níquel previamente fabricadas por precipitação química foram adicionadas à solução de glicose e então processadas em autoclave. Neste material encontramos esferas de carbono com desvio padrão maior que nas outras amostras, 1 a 10 μm , chamadas aqui de fase (1), figura 4.30. Há também aglomerados de outra fase constituída de esferas menores e agregadas (menores que 500 nanômetros), fase (2), figura 4.31.

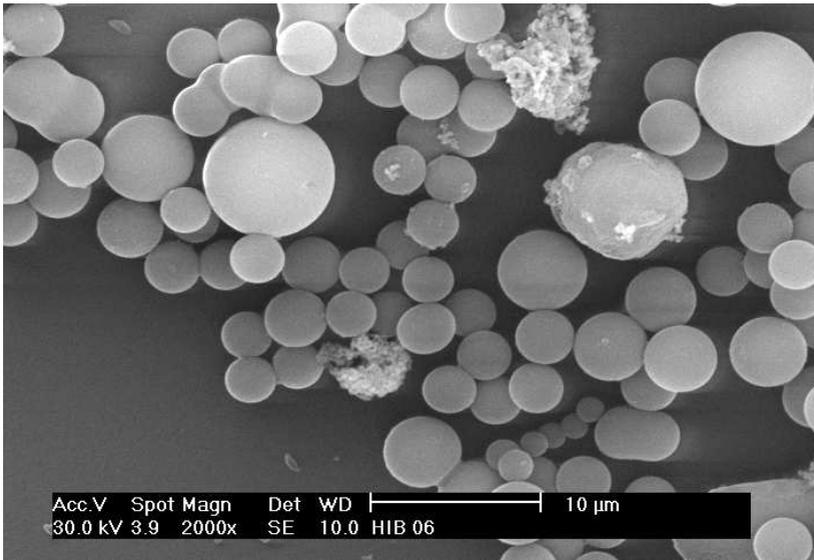


Figura 4.30: Micrografia obtida por MEV da amostra HB3 mostrando esferas (fase 1) e alguns aglomerados de partículas menores (fase 2).

A análise feita com EED, figuras 4.32 e 4.33, mostram que tanto nas esferas grandes, como nos aglomerados de esferas pequenas há a presença de carbono e níquel. Nas esferas maiores a porcentagem atômica de níquel é cerca de 1,5% enquanto que nos aglomerados de esferas pequenas é cerca de 14%.

No difratograma de DRX, figura 4.34, da amostra HB3 tratada termicamente a 370 °C/2h pode-se ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 41,50°, (200) em 51,82° e (220) em 76,43° e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

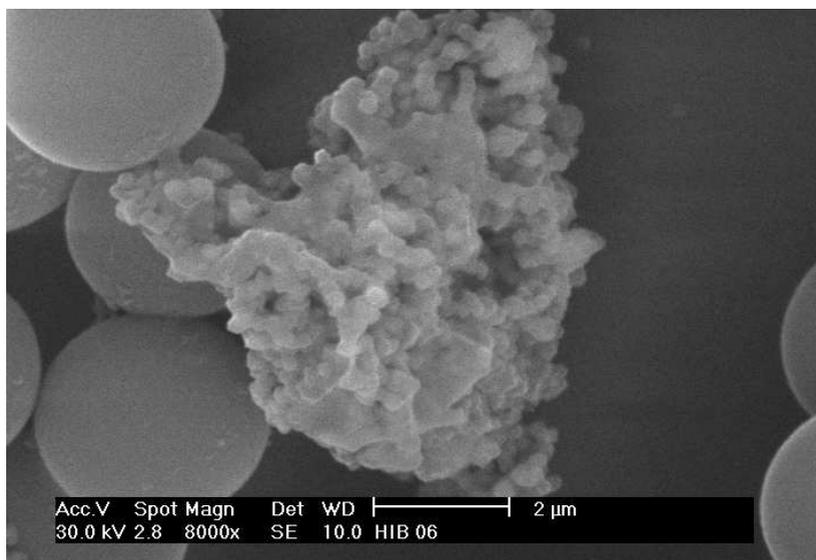


Figura 4.31: Micrografia obtida por MEV da amostra HB3 mostrando um aglomerado de esferas pequenas (fase 2).

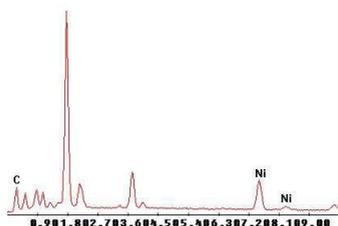


Figura 4.32: Espectro EED da amostra HB3 do aglomerado de esferas pequenas mostrando o pico de carbono e um pico de níquel proeminente.

O tamanho de partículas de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel, obteve-se um tamanho de 33 nm.

No difratograma de XRD, figura 4.35 da amostra HB3 tratada termicamente a 730 °C/2h pode-se ver claramente os picos de níquel me-

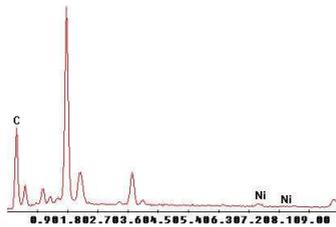


Figura 4.33: Espectro EED da amostra HB3 de uma esfera de carbono mostrando o pico de carbono e um pequeno pico de níquel.

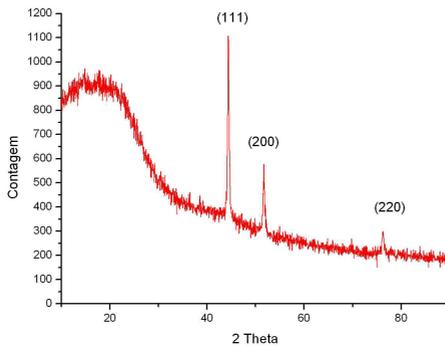


Figura 4.34: Difratoograma de raios X da amostra HB3 tratada termicamente a 370 °C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel metálico.

tálico (111), (200) e (220) e também nota-se a definição de um pico largo ao redor de 22° devido ao carbono em início de grafitação.

O tamanho de partículas de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel, obteve-se um tamanho de 44 nm. O difratograma da amostra tratada a $730^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresenta os picos de Ni metálico mais intensos e estreitos do que a amostra tratada a $370^\circ\text{C}/2\text{h}$. Esse comportamento é típico de um cristal que cresceu (passou de 33 nm para 44 nm). Por volta dos 22° pode-se identificar um pico ainda incipiente que com a grafitação se tornará o pico (200) do grafite.

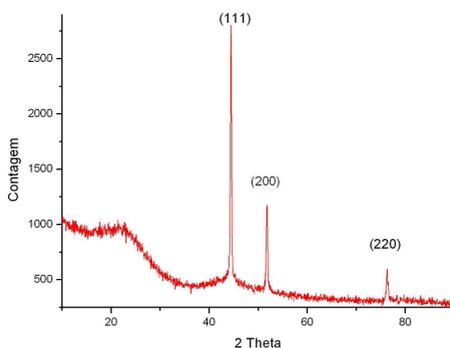


Figura 4.35: Difratograma de raios X da amostra HB3 tratada termicamente a $730^\circ\text{C}/2\text{h}$ mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel metálico.

4.9 Resultados da Amostra HB4

Esta é a amostra em que foi feita a adsorção do sal (sulfato de níquel) sobre as esferas de carbono previamente preparadas, o sal foi transformado em hidróxido de níquel e logo reduzido com hipofosfito de sódio. A morfologia desta amostra é a mesma encontrada nas esferas de carbono, que foram usadas como base (EC1) para esse material híbrido, morfologia perfeitamente esférica, com baixo desvio padrão e ao contrário da morfologia das esferas de carbono puras, se encontram um pouco aglomeradas como se vê na imagem de MEV, figura 4.36.

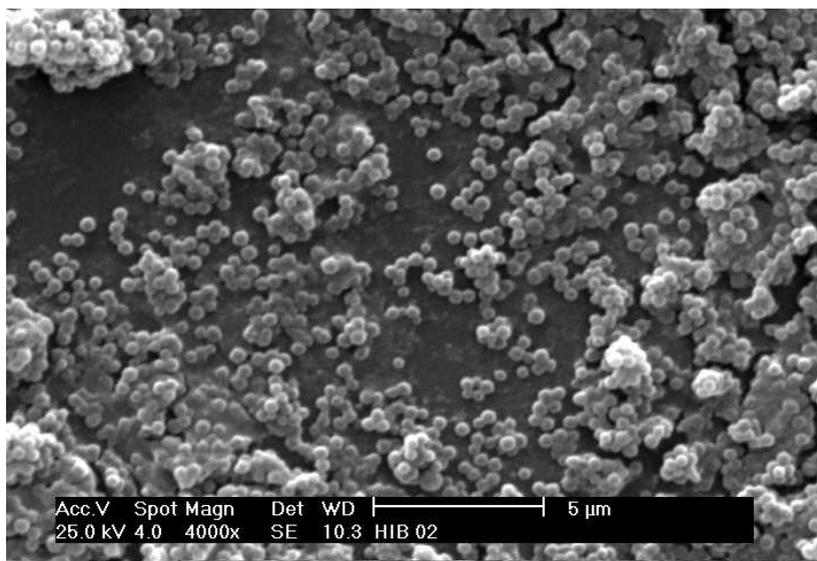


Figura 4.36: Micrografia obtida por MEV da amostra HB4 mostrando a semelhança desta amostra com as esferas precursoras.

Com a análise do espectro de EED, figura 4.37, comprovou-se a presença de níquel nesse material, cerca de 5% atômico.

No difratograma de DRX, figura 4.38, da amostra HB4 tratada termicamente a 370 °C/2h pode-se ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 41,50°, (200) em 51,82° e (220) em 76,43°. O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel, obteve-se um tamanho de 16 nm. Por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo também

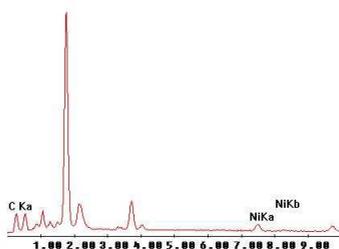


Figura 4.37: Espectro EED da amostra HB4 mostrando os picos de carbono e níquel.

está presente.

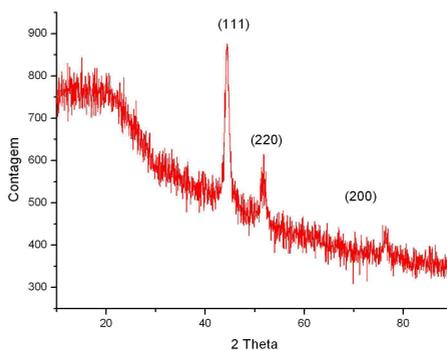


Figura 4.38: Difratograma de raios X da amostra HB4 tratada termicamente a 370 °C/2h mostrando o padrão de carbono amorfo e os picos de níquel.

Na micrografia obtida por MET da amostra HB4, figuras 4.39, pode-se observar esferas pouco aglomeradas com distribuição de diâmetro 354 nm, que concorda com a análise de MEV da figura 4.1. Entretanto é visível a presença de aglomerados de nanopartículas de níquel dispostas ao redor e entre as esferas, figura 4.40. Por difração de elétrons feita na câmara do MET (resultado não mostrado por não haver a possibilidade da coleta da imagem de difração) comprova-se que estes aglomerados

são efetivamente de níquel nanocristalino, o que concorda com a análise de DRX. As esferas de carbono são sólidas, caso fossem ocas, o centro das esferas na imagem seria mais clara, sendo que o feixe de elétrons atravessaria menos matéria.

Foi obtido um material híbrido de esferas de carbono com nanocristais de níquel metálico ao redor de suas superfícies. Uma porção significativa destas nanopartículas de níquel se difundiram ao longo da superfície das esferas (mesmo na temperatura de 370 °C) e formaram aglomerados de nanopartículas no espaço entre as esferas. A quantidade de 180 mg de sulfato de níquel parece ter sido excessiva para as 50 mg de esferas de carbono. Sínteses com menores concentrações de sal seriam úteis para estudar a difusão superficial das nanopartículas de níquel.

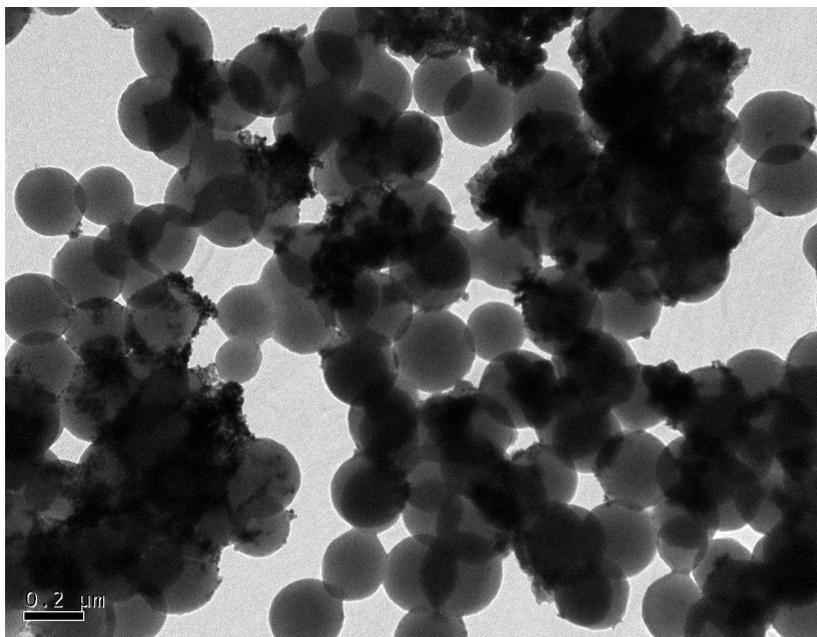


Figura 4.39: Micrografia obtida por MET da amostra HB4, tratada a 370 °C/2h, mostrando um material híbrido formado por esferas sólidas de carbono e sobre a sua superfície vê-se nanopartículas de níquel metálico.

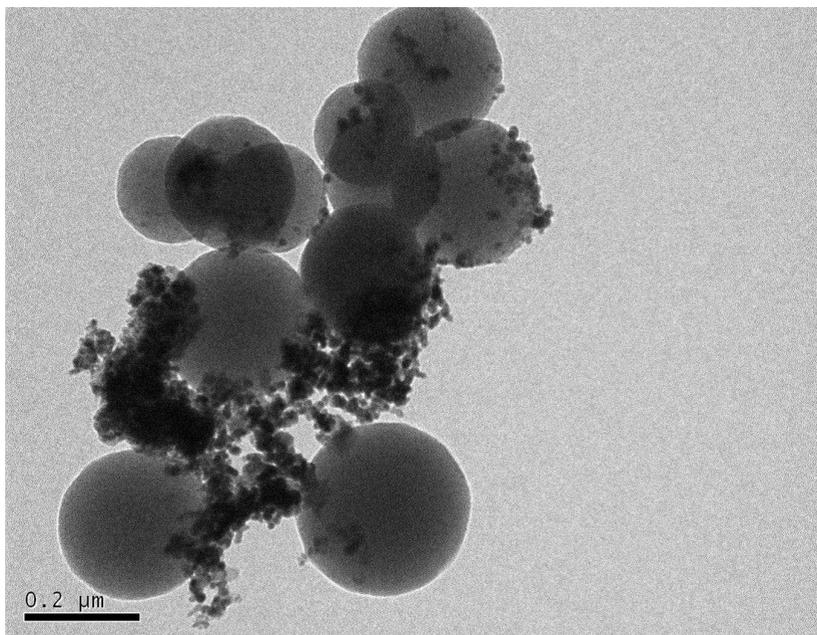


Figura 4.40: Micrografia obtida por MET de um detalhe da amostra HB4, tratada a 370 °C/2h, mostrando as esferas com um aglomerado de nanopartículas.

4.10 Resultados da Amostra HB5

Esta amostra foi feita pela adsorção de uma solução do cloreto de níquel em etanol nas esferas de carbono (EC1) previamente preparadas, utilizando o método "incipient wetness" (BAATZ; DECKER; PRÜSSE, 2008). Esta amostra sofreu tratamentos térmicos a 370 °C por 2 horas e a 730 °C por 2 horas em dois tipos de atmosfera: a) argônio puro e b) 50% argônio e 50% hidrogênio formando, portanto quatro alíquotas cujos resultados são mostrados abaixo.

Resultados para o tratamento em argônio puro:

A figura 4.41 mostra a micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 após tratada a 370 °C por 2 horas, a figura 4.42 mostra a micrografia obtida por MEVEC para a mesma amostra após 730 °C por 2 horas. Nos dois casos vemos esferas com diâmetros muito próximos ao valor das esferas precursoras (aproximadamente 345 nanômetros). Nos dois casos as esferas não são mais lisas como as esferas precursoras. A análise MEVEC permitiu mostrar (o que não era visível na análise MEV) que as esferas de carbono estão recobertas com muitas nanopartículas de níquel dispersas sobre a sua superfície. Estas nanopartículas de níquel, que se apresentam aglomeradas, as vezes agregadas e as vezes isoladas, apresentam diâmetros de aproximadamente 30 nanômetros. As análises de EED e DRX apresentadas abaixo irão confirmar que se trata de níquel metálico.

Nas figuras abaixo, 4.43 e 4.44, estão representados os espectros de EED da amostra HB5 tratada termicamente a 370 e 730 °C respectivamente. Nos espectros vemos claramente os picos de carbono e níquel que com a quantificação foi obtido o valor de cerca de 8% atômico de níquel nos dois casos.

No difratograma de DRX, figura 4.45, da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio puro, podemos ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 41,50°, (200) em 51,82° e (220) em 76,43°. Pode-se também observar que o cloreto de níquel, usado na preparação da amostra HB5, ainda está presente tendo sido identificado pelos seus picos (003) em 15,29°, (101) em 30,18° (006) em 35,98°, (100) em 52,80° e (113) em 55,33°; estes picos estão todos alargados indicando que o processo de decomposição/redução ainda não se completou. Por fim se identificou também uma pequena fração de óxido de níquel, NiO, em 43,29°, pico (200), cuja presença atribuímos a alguma contaminação na linha de gás por oxigênio, ou deficiência na calcinação da barqueta de alumina que servia como suporte para a amostra.

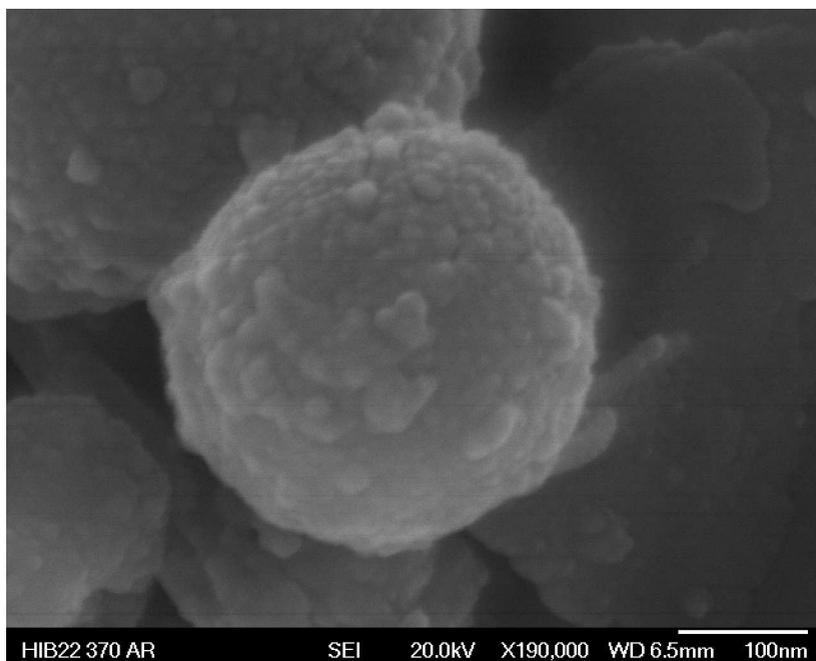


Figura 4.41: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel sobre a superfície.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 29 nanômetros.

No difratograma de DRX, figura 4.46, da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h na presença de argônio puro, identificamos claramente os picos do níquel metálico (111) em 44,41°, (200) em 51,75° e (220) em 76,28°, aqui também identificamos uma pequena fração de óxido de níquel, (111) em 37,13°, (200) em 43,19° e (220) em 62,84°, gerado pela contaminação na linha de gás por oxigênio. Nesse difratograma quase não se nota o padrão de DRX do carbono amorfo ao mesmo tempo em que não detectamos a presença de picos de grafite. Em outras palavras, ainda não começou o processo de grafitação do carbono amorfo. Este processo no carbono amorfo puro só ocorre em temperaturas próximas a 1800 °C, mas ele pode ser catalisado por ní-

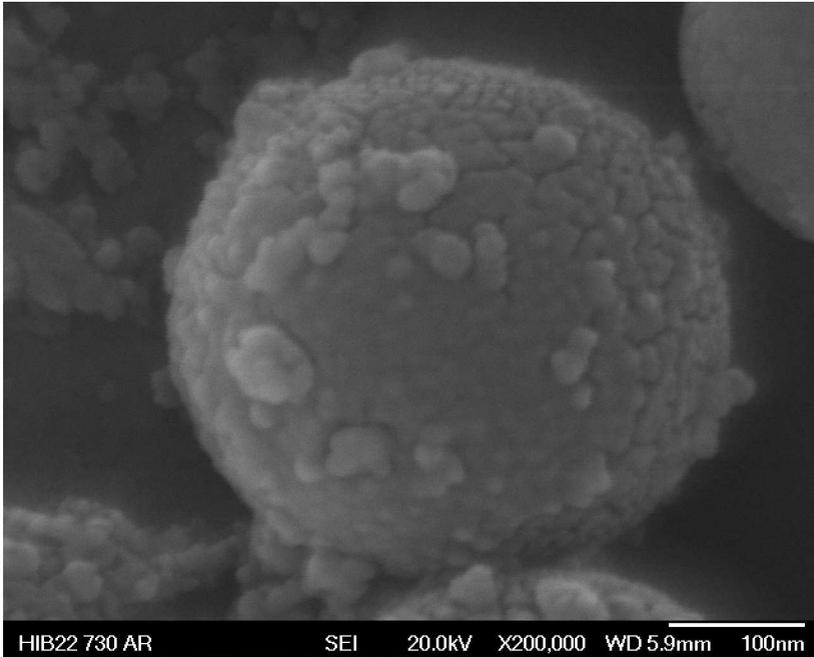


Figura 4.42: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h em atmosfera de argônio puro mostrando uma esfera de carbono com nanopartículas de níquel sobre a superfície.

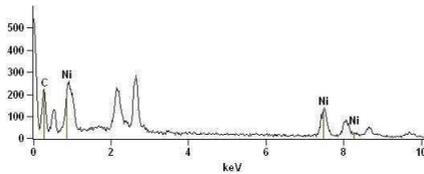


Figura 4.43: Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C em argônio mostrando os picos de carbono e níquel.

quel nanométrico, como argumentado na literatura, onde os autores dizem observar o início de uma grafitação na temperatura de 730 °C (em nitrogênio) para um híbrido de carbono-níquel (SEVILLA et al.,

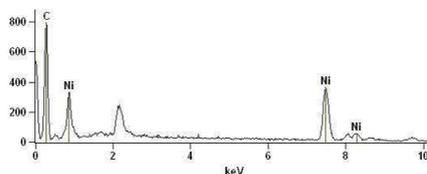


Figura 4.44: Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C em argônio mostrando os picos de carbono e níquel.

2008).

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 33 nanômetros.

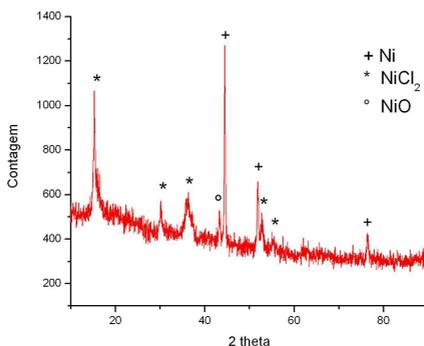


Figura 4.45: Difratoograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio puro mostrando os picos de Ni, NiCl₂ e NiO.

Resultados para o tratamento em argônio e hidrogênio:

Na micrografia obtida por MEVEC, figura 4.47, vê-se a amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h em atmosfera de argônio e hidrogênio. Nessa amostra encontra-se nanopartículas distribuídas sobre a superfície das esferas, semelhantes àsquelas da amostra com o tratamento com argônio puro.

Na figura 4.48 observa-se uma imagem de MEVEC da amostra HB5

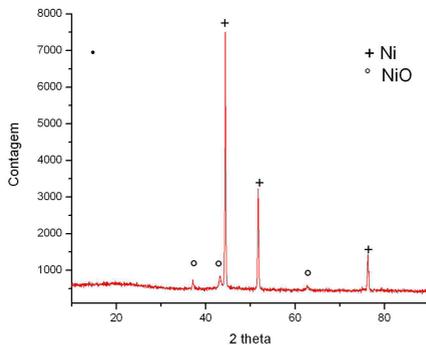


Figura 4.46: Difratograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h na presença de argônio puro mostrando os picos de Ni e NiO.

após tratada termicamente a 730 °C/2h com atmosfera de hidrogênio e argônio. Pode-se observar esferas semelhantes as da amostra da figura 4.47, entretanto algumas esferas apresentam defeitos, parecendo que foram "cavadas" e algumas parecem formar uma casca. As nanopartículas na amostra não podem ser identificadas pelo MEVEC.

Nas figuras, 4.49 e 4.50, estão representados os espectros de EED da amostra HB5 tratada termicamente em Ar e H₂ a 370 °C e 730 °C respectivamente. Nos dois espectros vemos claramente os picos de carbono e níquel que com a quantificação foi obtido o valor de cerca de 8% atômico de níquel nos dois casos.

No difratograma de DRX, figura 4.51, da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio, pode-se ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 44,39°, (200) em 51,78° e (220) em 76,43° e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 33 nanômetros.

No difratograma de DRX, figura 4.52, da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio, pode-se ver claramente os picos de níquel metálico (111) em 44,37°, (200) em 51,71° e (220) em 76,21°, também identificamos uma pequena fração de óxido de níquel, devido a contaminação na linha de gás, (111) em

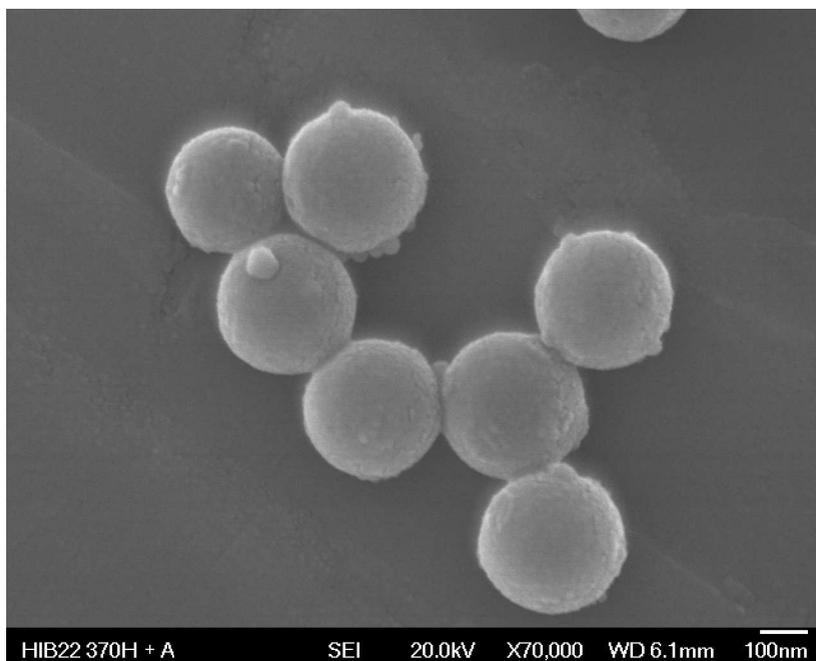


Figura 4.47: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio mostrando algumas esferas e as nanopartículas sobre a superfície da esfera.

37,17°, (200) em 43,17° e (220) em 62,74° e por volta de 22° um pico muito largo que é típico do carbono amorfo.

O tamanho de cristalito de níquel foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico (111) do níquel metálico, obteve-se um tamanho de 44 nanômetros.

A figura 4.53 mostra a micrografia obtida por MET da amostra HB5 após o tratamento a 370 °C/2h em argônio e hidrogênio. A figura mostra com nitidez que houve a formação de um material híbrido de carbono-níquel, onde as nanopartículas de níquel aparecem individualizadas e se distribuem uniformemente ao longo da superfície esférica do material carbonáceo.

A micrografia obtida por MET, figura 4.54, da amostra tratada a 730 °C/2h em argônio e hidrogênio, mostra que a esta temperatura ocorreu um significativo processo químico de erosão das esferas de car-

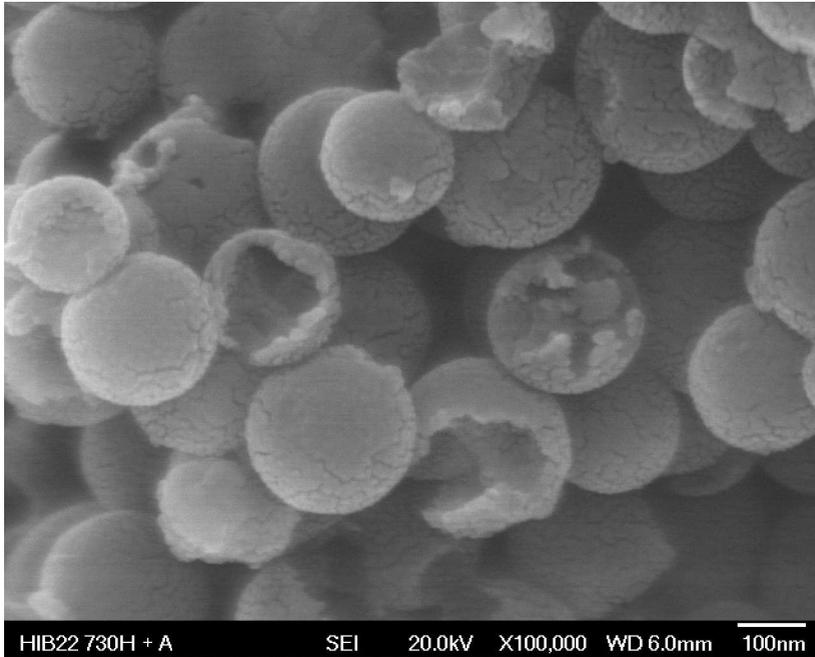


Figura 4.48: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h em atmosfera de hidrogênio e argônio mostrando danos nas esferas.

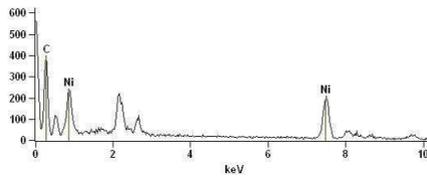


Figura 4.49: Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C em argônio e hidrogênio mostrando os picos de carbono e níquel.

bono, seguido de uma forte agregação das nanopartículas de níquel (partícula escura na parte central superior da figura). Acredita-se que as nanopartículas de níquel metálico estejam dissociando as moléculas

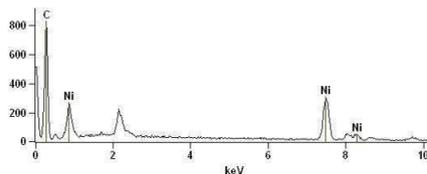


Figura 4.50: Espectro EED da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C em argônio e hidrogênio mostrando os picos de carbono e níquel.

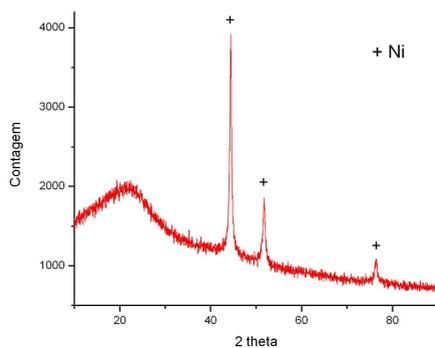


Figura 4.51: Difratoograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando o padrão amorfo de carbono e os picos de Ni.

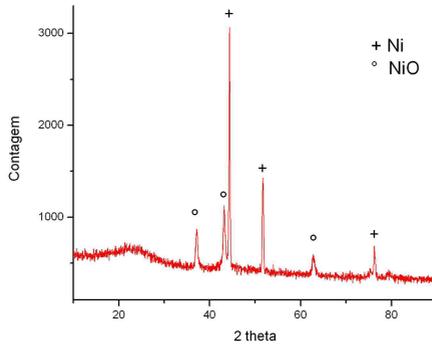
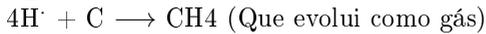
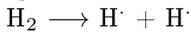


Figura 4.52: Difratoograma de raios X da amostra HB5 tratada termicamente a 730 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando o padrão amorfo de carbono e os picos de Ni e NiO.

de hidrogênio em hidrogênio atômico, o qual reage com o carbono da esfera, formando gás metano que é carregado pelo fluxo gasoso, segundo o esquema:



É de se notar a seletividade do processo, pois esta erosão química por hidrogênio deixa marcada a forma da nanopartícula de níquel na esfera de carbono, aumentando muito a sua mobilidade permitindo a formação de agregados de níquel bem maiores que as nanopartículas iniciais.

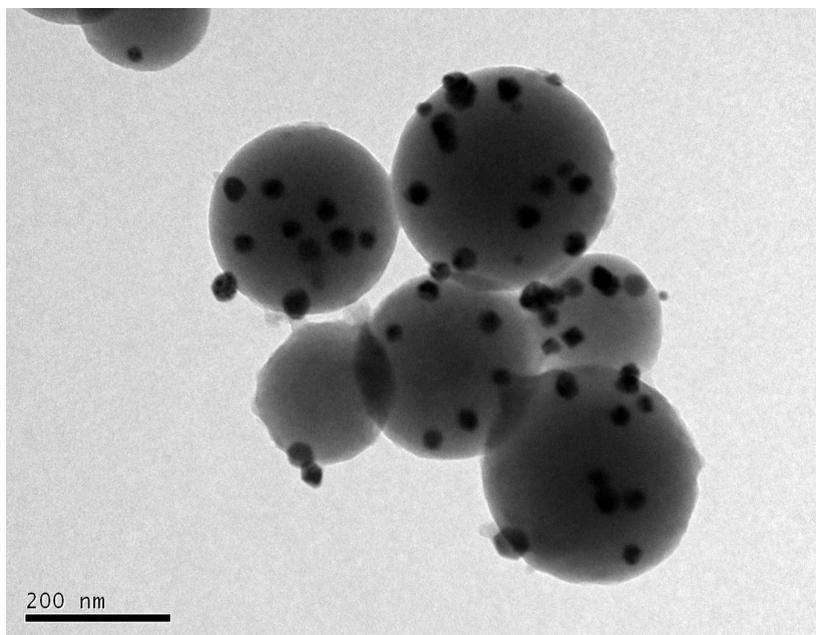


Figura 4.53: Micrografia obtida por MET mostrando o material híbrido de carbono-níquel tratado termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando que os nanocristais de níquel metálico ficaram sobre a superfície das esferas.

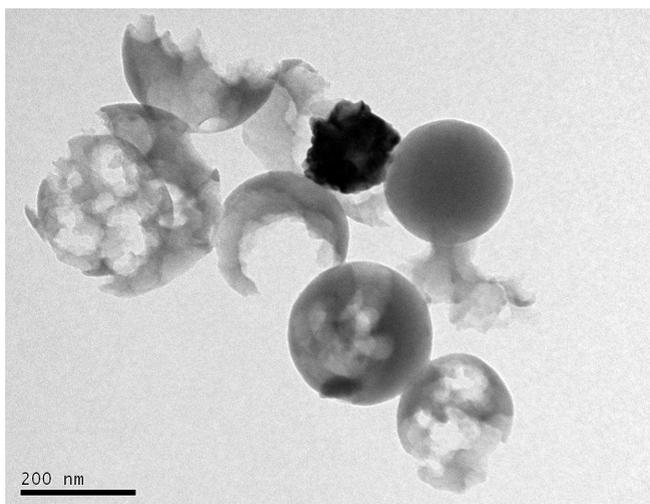


Figura 4.54: Micrografia obtida por MET mostrando o material híbrido de carbono-níquel tratado termicamente a 370 °C/2h na presença de argônio e hidrogênio mostrando as esferas danificadas e um agregado de nanopartículas de níquel.

4.11 Resultados da Amostra MW1

Através do tratamento hidrotérmico com auxílio de micro-ondas esta rota visou sintetizar esferas de carbono a partir da glicose com a adição de ácido cítrico.

Como pode ser visto na figura 4.55, esta rota gerou esferas com morfologia esférica e diâmetros similares às esferas feitas com o método hidrotérmico convencional, embora a superfície destas esferas seja mais rugosa, figura 4.55. A figura 4.56 mostra o histograma feito através da figura 4.55 mostrando um diâmetro médio de 696 nm com desvio padrão de 47 nm, 7%. Apesar da contagem menor esta amostra apresenta desvio padrão menor que EC1, 15%. Após a lavagem da amostra obteve-se 20 mg de material. Isto corresponde a 1,7% da massa inicial de glicose (1,171 g). Foram então encontradas condições que podem produzir esferas muito similares às esferas feitas com o método hidrotérmico convencional (EC1), gerando uma economia de tempo e um gasto energético menor para produzir a mesma quantidade de amostra. Até o momento não foram identificados na literatura trabalhos que sintetizem esferas de carbono utilizando o mesmo método utilizado no presente trabalho que apresentem esferas tão individuais e com desvio padrão de tamanho similar.

O forno resistivo possui resistência de 120 ohms, leva cerca de 1 hora para atingir a temperatura de síntese usando tensão de 120 V. Consumindo assim 120 W.h de energia. Durante a síntese de 3 horas a tensão usada é de 85 V e a corrente 0,71 A, isso nos dá um consumo de 180 W.h. Toda a síntese consome então 300 W.h de energia. Já o forno de micro-ondas possui uma potência de 1250 W. Durante a síntese foi usado 20 % desta potência (250 W) e tempo de 4 minutos. Toda a síntese consome então 16,6 W.h de energia. A síntese MW1 produz 20 mg de material e a síntese EC1 produz 200 mg de material, assim, a cada 10 sínteses MW1 produz a mesma quantidade de material que EC1, consumindo 40 minutos contra as 4 horas da síntese EC1 e consumindo 166 W.h de energia contra os 300 W.h da síntese EC1. Esta comparação é mostrada na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Tabela comparativa entre as síntese EC1 e MW1 para produzir a mesma quantidade de material

	MW1 x 10	EC1	EC1 / MW1 x 10
Quantidade de material	200 mg	200 mg	1
Tempo consumido	40 minutos	4 horas	6
Energia consumida	166 W.h	300 W.h	1,8

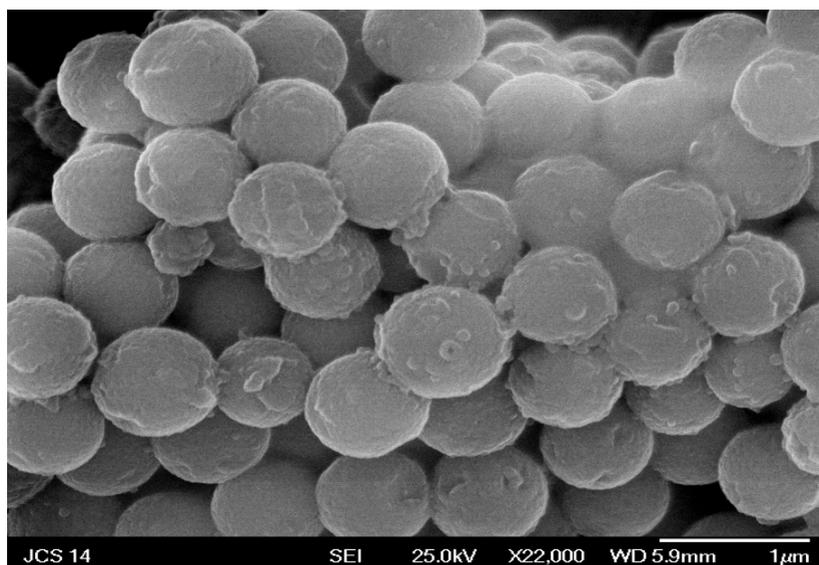


Figura 4.55: Micrografia obtida por MEVEC da amostra MW1 mostrando que as esferas produzidas foram similares à EC1, figura 4.1.

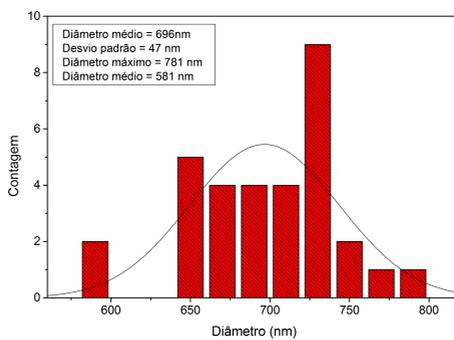


Figura 4.56: Histograma das esferas da amostra MW1 com diâmetro médio de 696 nm e desvio padrão de 47 nm, 7%.

4.12 Resultados da Amostra MW2

Nesta rota estudou-se sintetizar esferas de carbono com o auxílio de micro-ondas utilizando a sacarose como fonte de carbono.

Em outros estudos produzidos no laboratório se observou que a carbonização da sacarose apresenta uma cinética de reação maior que a da glicose gerando sempre esferas maiores, porém com a mesma morfologia. Assim sem a adição de nenhum redutor poderia haver a formação de esferas devido a essa maior reatividade da sacarose em comparação com a glicose. Isto ocorreu gerando esferas com diâmetros da ordem de 1 μm , porém outras estruturas sem morfologia foram produzidas, figura 4.57. Após a lavagem da amostra obteve-se 113 mg de material. Isto corresponde a 5,5% da massa inicial de sacarose (2,053 g).

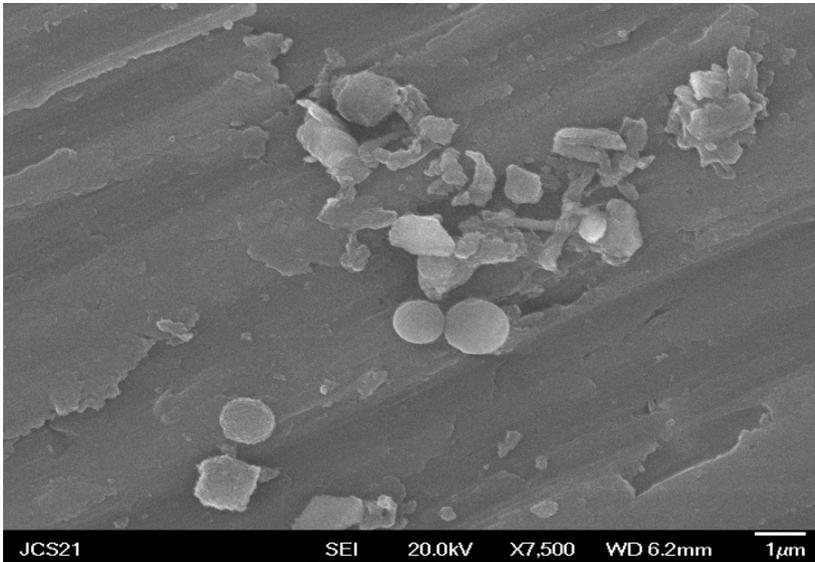


Figura 4.57: Micrografia obtida por MEVEC da amostra MW2 mostrando esferas e outras morfologias não definidas.

4.13 Resultados da Amostra MW3

Nesta rota estudou-se adicionar negro de fumo a sacarose durante a síntese para observar se há a catalisação da reação, já que o negro de fumo serviria como semente para o crescimento das esferas.

A figura 4.58 mostra que esta rota gerou esferas, com diâmetro pouco maiores que $1\ \mu\text{m}$, não muito bem formadas, aglutinadas e também gerou materiais sem morfologia definida. Após a lavagem da amostra obteve-se 101 mg de material. Isto corresponde a 4,9% da massa inicial de sacarose (2,053 g). Aparentemente nesta concentração o negro de fumo não funcionou como o catalisador esperado, já que tanto o rendimento quanto a morfologia dos materiais resultantes foram similares aos encontrados na síntese MW2, onde foi usada somente a sacarose.

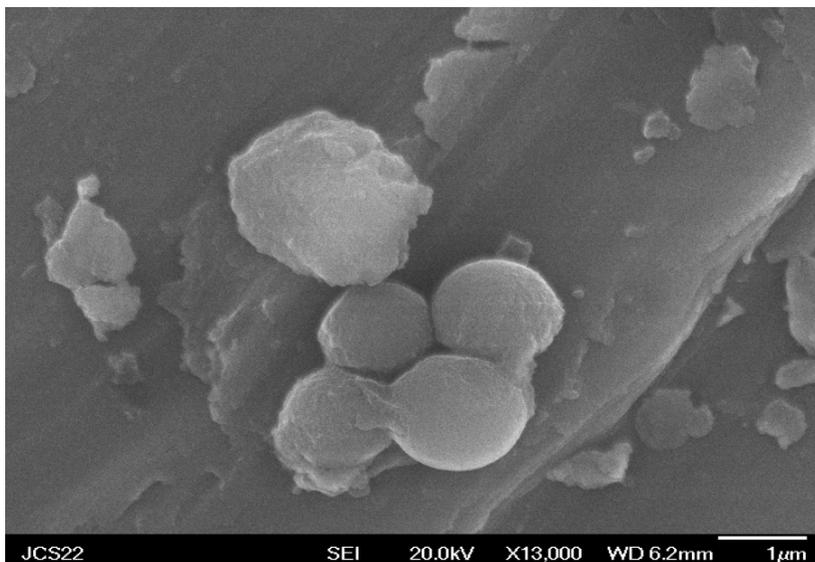


Figura 4.58: Micrografia obtida por MEVEC da amostra MW3 mostrando as esferas formadas.

4.14 Aplicações

Nesta seção são abordados os resultados de aplicações exploratórias de dois materiais desenvolvidos neste trabalho. São eles:

- As esferas de carbono sintetizadas através da rota EC1 tratadas a 500 °C por 3 horas em atmosfera de hidrogênio. Com este material foi realizado um teste tribológico utilizando-o como lubrificante sólido.
- O híbrido sintetizado na rota HB5 foi utilizado como catalisador em células combustíveis diretas de glicerol

4.14.1 Lubrificante Sólido em Teste Tribológico

As esferas de carbono sintetizadas pela rota EC1 (material amorfo ao DRX com diâmetro médio de 344 nm) foram experimentadas em um teste exploratório de aplicação tribológica. Antes dos testes este material passou por um tratamento térmico a 500 °C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio para desidratar o material.

Foi escolhido um par tribológico de mesma natureza, qual seja o aço inox AISI 52100. Também foi utilizado um corpo com rugosidade de 197 nm para se assemelhar com o diâmetro de 344 nm das esferas. Sendo assim haveria a possibilidade de colocar em evidência o mecanismo de lubrificação a seco por rolamento. Outro mecanismo possível seria a deformação das esferas com a formação de um tribofilme que poderia se grafitizar, ou não, ao longo do trabalho tribológico.

Foi utilizado o tribômetro da marca Brucker-CETR2 modelo UMT nas configurações descritas abaixo:

- Modo alternativo;
 - Contracorpo esférico de 5 mm de diâmetro de aço AISI 52100;
 - Corpo plano de aço AISI 52100, com rugosidade de 197 nm;
 - Carga constante de 5 Newtons;
 - Ensaios realizados a seco;
 - Frequência de 1 Hz;
 - Amplitude de 6 mm para ensaios alternados;
 - Temperatura e atmosfera ambientes;
-

- Corpo e contra-corpo foram limpos em banho de ultrassom com acetona por 10 minutos imediatamente antes das análises.

Primeiramente foi realizado um teste sem material carbonáceo, apenas com corpo e contra-corpo para determinar o coeficiente de atrito entre estes dois, como pode ser visto na figura 4.59.

O teste foi realizado durante 40 minutos e observou-se que o coeficiente de atrito médio entre o corpo e contra-corpo foi de aproximadamente 0,4. Assim 10 mg de EC1 foram colocados entre o corpo e o contra-corpo para realizar o teste das esferas a seco, figura 4.60.

Logo no início do teste a resistência de contato cresceu indicando que houve a formação de uma tribocamada e o coeficiente de atrito ficou estável em aproximadamente 0,2. Uma hora após o início do teste a resistência de contato caiu indicando que a tribocamada foi rompida e o coeficiente de atrito cresceu se aproximando do valor obtido na figura 4.59.

Portanto o teste realizado aqui indica que as esferas de carbono podem ser usadas em tribologia mesmo em uma condição sem solvente.

O material carbonáceo amorfo funcionou como lubrificante sólido; a primeira vista este resultado é semelhante ao que se obtém com grafite. O teste deveria ser repetido em atmosfera controlada para evidenciar a necessidade ou não da presença de vapor de água. Já que o grafite necessita de vapor de água para atuar como lubrificante a seco. Foi usado um corpo com rugosidade (197 nm) próxima ao tamanho das esferas (344 nm) para que estas pudessem entrar nas ranhuras do aço, facilitando assim um possível rolamento das esferas. Seriam necessários novos testes para por em evidência se o mecanismo de rolamento está atuando. Para isso seria ideal variar a rugosidade e o diâmetro das esferas.

Mais caracterizações podem ser feitas para identificar o mecanismo de lubrificação das esferas, como microscopia tanto do corpo quanto do contra-corpo e espectroscopia Raman para identificar se houve uma grafitação incipiente do material carbonáceo.

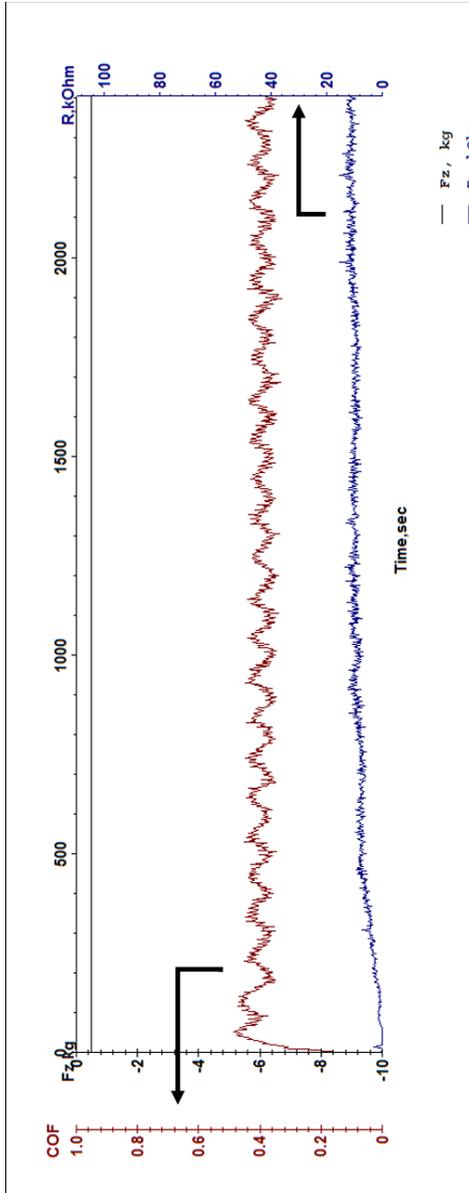


Figura 4.59: Teste tribológico realizado a seco e sem esferas de carbono, apenas com o corpo e contra-corpo de aço 52100, durante 40 minutos ou 2400 ciclos.

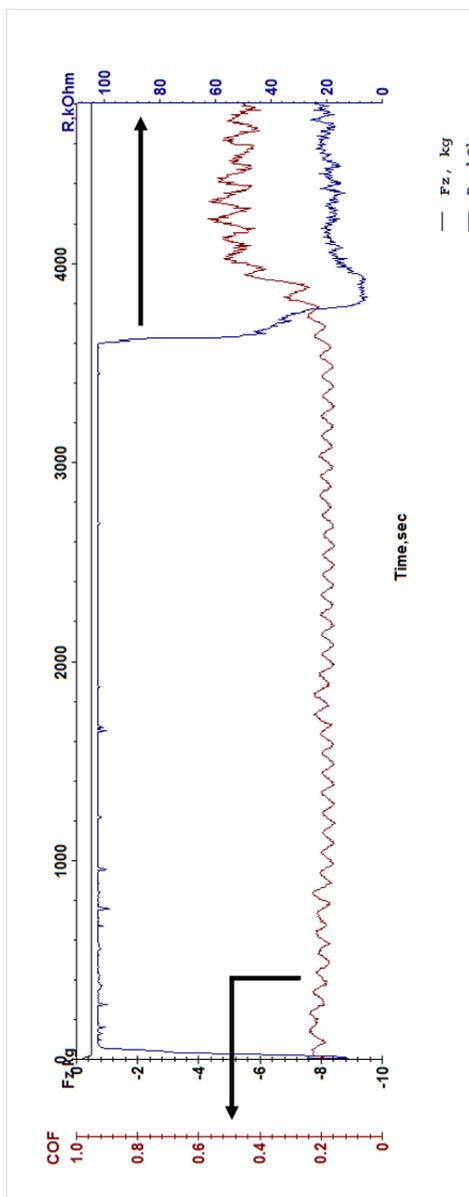


Figura 4.60: Teste tribológico realizado a seco com esferas de carbono (amostra EC1) tratadas a 500 °C/3h apresentando coeficiente de atrito estável de aproximadamente 0,2 por uma hora ou 3600 ciclos quando então há o rompimento da tribocamada com a queda na resistência elétrica.

4.14.2 Catalisador na Oxidação de Glicerol

Em colaboração com o Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos - USP foram realizados alguns testes com a amostra HB5 como catalisador na oxidação de glicerol. O material híbrido sintetizado através da rota HB5 foi tratado em atmosfera de hidrogênio a 700 °C por duas horas e foi comparado com níquel suportado em carbono Vulcan XC-72. Foi observado um processo de oxidação do glicerol mais ativo pela amostra HB5 tratada térmicamente entre os potenciais -0,8 e -0,2 V enquanto que o material feito com Vulcan XC-72 foi mais ativa para potenciais mais positivos que -0,2 V. Este resultado torna o híbrido HB5 interessante para aplicação em células a combustível. Estes resultados foram apresentados no XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XVIII SIBEE), trabalho este que está apresentado no Apêndice C.

Capítulo 5

Conclusão

Com a realização deste trabalho foi possível obter um conhecimento pouco explorado na literatura sobre a influência dos parâmetros de síntese nas esferas de carbono produzidas através do método hidrotérmico, sendo que todas as rotas apresentadas aqui são inéditas na literatura.

É possível sintetizar esferas de carbono com a adição de redutores na síntese identificando características como amorfização/cristalinidade, rendimento, diâmetro médio e composição química. A produção de um forno especificamente para a produção dos materiais tratados neste trabalho foi importante para o controle da síntese. Este controle permitiu sintetizar materiais com desvio padrão de tamanho menor que o encontrado na literatura.

Foram criadas 3 rotas diferentes de materiais híbridos de carbono-níquel em que houve o tratamento hidrotérmico de:

- Glicose com adição de sulfato de níquel: onde foi criado um material híbrido de carbono-níquel, ficando o níquel incorporado no interior das esferas e tendo as estas um diâmetro médio de $10 \mu\text{m}$.
- Glicose com adição de hidróxido de níquel nanométrico: onde foi criado um material híbrido de carbono-níquel, ficando o níquel incorporado no interior das esferas, sendo que estas tiveram uma leve agregação e diâmetros maiores que EC1.
- Glicose com adição de nanopartículas de níquel previamente formadas onde foi criado um material híbrido de carbono-níquel, ficando o níquel incorporado no interior das esferas. Houve a formação de duas fases distintas, uma fase de esferas menores e

agregadas com concentração de níquel de 14% segundo a análise de EED e outra fase de esferas maiores com concentração de níquel de 1,5% segundo a análise de EED.

Outras 2 rotas distintas de materiais híbridos de carbono-níquel foram criadas através de esferas previamente preparadas com a adição em sua superfície de:

- Hidróxido de níquel nanométrico: onde houve a formação de um material híbrido de carbono-níquel com as nanopartículas de níquel metálico distribuídas sobre a superfície das esferas com alguma agregação das nanopartículas após o tratamento térmico a 370 °C por duas horas em atmosfera de hidrogênio.
- Cloreto de níquel via incipient wetness: onde houve a formação de um material híbrido de carbono-níquel com as nanopartículas de níquel metálico, com tamanho de cristalito de 33 e 44 nm, bem distribuídas sobre a superfície das esferas.

Foram criadas alternativas de síntese de esferas de carbono através do método hidrotérmico ativado por micro-ondas, sendo elas:

- Glicose com adição de ácido cítrico: onde esferas de carbono individuais com diâmetro médio de 696 nm e desvio padrão de 47 nm (7 %).
- Sacarose pura: onde foram encontradas esferas de carbono com diâmetro médio de 1 μm justamente com outras estruturas sem morfologia definida.
- Sacarose com adição de negro de fumo: onde foram encontradas esferas de carbono com diâmetro maior que 1 μm justamente com outras estruturas sem morfologia definida.

Dentre os materiais criados neste trabalho dois deles foram testados como aplicação:

- As esferas criadas pela síntese EC1 foram testadas em teste tribológico a seco apresentando uma queda no coeficiente de atrito de 0,4 para 0,2.
 - O híbrido de carbono-níquel metálico foi testado como catalisador na oxidação de glicerol apresentando resultados promissores.
-

Capítulo 6

Sugestão para Trabalhos Futuros

- Ampliar os testes tribológicos variando o diâmetro médio das esferas e caracterizar o par tribológico e as esferas após os testes.
- Testar as esferas de carbono em fotônica, principalmente com a deposição de nanopartículas de dióxido de titânio em sua superfície.
- Testar esferas de carbono e os híbridos com níquel em experimentos de catálise.
- Produzir materiais híbridos de esferas de carbono com magnetita, para aplicação em *drug delivery*.
- Continuar o estudo da síntese hidrotérmica com redutores, afim de encontrar parâmetros mais precisos para produzir esferas com características desejadas.
- Estudar mais sínteses com o auxílio de micro-ondas, com outras fontes de carbono, outros redutores e com o possível uso de um micro-ondas de laboratório em que há maior controle dos parâmetros de síntese.

Referências Bibliográficas

BAATZ, C.; DECKER, N.; PRÜSSE, U. New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 258, n. 1, p. 165–169, 2008.

BILECKA, I.; DJERDJ, I.; NIEDERBERGER, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, n. 7, p. 886–888, 2008.

BILECKA, I.; ELSER, P.; NIEDERBERGER, M. Kinetic and thermodynamic aspects in the microwave-assisted synthesis of zno nanoparticles in benzyl alcohol. *ACS nano*, ACS Publications, v. 3, n. 2, p. 467–477, 2009.

CAI, P.-j.; FENG, L. Synthesis of hollow carbon spheres by one convenient method. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 108, n. 1, p. 1–3, 2008.

CARUSO, F. Hollow inorganic capsules via colloid-templated layer-by-layer electrostatic assembly. In: *Colloid Chemistry II*. [S.l.]: Springer, 2003. p. 145–168.

CHEN, Z. et al. Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile. *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 28, p. 4343–4344, 2008.

CHIANG, R.-T.; CHIANG, R.-K.; SHIEU, F.-S. Preparation of non-spherical hollow carbon nanocapsules from nickel nanoprecursors. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 14, n. 8, p. 1221–1225, 2012.

CLARK, J. H.; DESWARTE, F. E.; FARMER, T. J. The integration of green chemistry into future biorefineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Wiley Online Library, v. 3, n. 1, p. 72–90, 2009.

CONNER, W. C.; TOMPSETT, G. A. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 112, n. 7, p. 2110–2118, 2008.

CORRADI, A. B. et al. Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of tio₂ nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 88, n. 9, p. 2639–2641, 2005.

DENNIS, J. S. et al. Carbon microspheres as ball bearings in aqueous-based lubrication. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 3, n. 7, p. 2215–2218, 2011.

DOWLING, A. et al. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report*, p. 61–64, 2004.

HAN, S. et al. Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 15, n. 22, p. 1922–1925, 2003.

HE, N. Y. et al. Carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by hydrothermal reaction. *Chinese Chemical Letters*, Elsevier, v. 18, n. 4, p. 487–490, 2007.

HU, X. et al. α -fe₂o₃ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 19, n. 17, p. 2324–2329, 2007.

HYEON, T. et al. High-performance direct methanol fuel cell electrodes using solid-phase-synthesized carbon nanocoils. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 115, n. 36, p. 4488–4492, 2003.

IJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, London, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

JIANG, G. H.; XU, X. Q.; XU, G. Synthesis of colloidal carbon spheres by hydrothermal carbonization of glucose at different initial ph. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2011. v. 685, p. 123–129.

JONG, K. P. D.; GEUS, J. W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, Taylor & Francis, v. 42, n. 4, p. 481–510, 2000.

KANG, Z.; WANG, Z. On accretion of nanosize carbon spheres. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 13, p. 5163–5165, 1996.

KAO, L.-H. et al. Coupled synthesis and encapsulation in one-pot method for fabricating size-tunable hollow carbon spheres containing encapsulated ag microparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 410, p. 170–177, 2012.

KAO, L.-H.; HSU, T.-C. Silica template synthesis of ordered mesoporous carbon thick films with 35-nm pore size from mesophase pitch solution. *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 4, p. 695–698, 2008.

KOCH, J. A. *Síntese e Caracterização de microesferas híbridas de carbono-níquel*. Dissertação (Mestrado) — PGMat, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, 2009.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 9, p. 1537–1543, 2002.

KRISHNAKUMAR, T. et al. Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO_2 nanoparticles. *Materials Letters*, Elsevier, v. 63, n. 11, p. 896–898, 2009.

LI, Y. et al. Facile synthesis of mesoporous titanium dioxide nanocomposites with controllable phase compositions by microwave-assisted esterification. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 444–449, 2009.

MATTHEWS, M. et al. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Physical Review B*, APS, v. 59, n. 10, p. R6585, 1999.

MI, Y. et al. Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 8, p. 1194–1196, 2008.

MOHAJERANI, M. S. et al. Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 310, n. 15, p. 3621–3625, 2008.

MOTOJIMA, S. et al. Properties and potential applications of carbon microcoils/nanocoils. *Diamond and Related materials*, Elsevier, v. 13, n. 11, p. 1989–1992, 2004.

NYUTU, E. K. et al. Effect of microwave frequency on hydrothermal synthesis of nanocrystalline tetragonal barium titanate. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 26, p. 9659–9667, 2008.

PATZKE, G. R. et al. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 50, n. 4, p. 826–859, 2011.

RAO, K. et al. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 11, n. 4, p. 882–895, 1999.

ROBYT, J. F. *Essentials of carbohydrate chemistry*. [S.l.]: Springer, 1998.

SCHÄRTL, W. Crosslinked spherical nanoparticles with core–shell topology. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 12, n. 24, p. 1899–1908, 2000.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 253, n. 2, p. 337–358, 2003.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Easy synthesis of graphitic carbon nanocoils from saccharides. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 113, n. 1, p. 208–214, 2009.

SEVILLA, M. et al. Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports. *Carbon*, Elsevier, v. 46, n. 6, p. 931–939, 2008.

SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 23, n. 6, p. 453–460, 2000.

SRIVASTAVA, A. et al. Study of structural and microstructural properties of SnO_2 powder for LPG and CNG gas sensors. *Mater. Chem. Phys.*, xxx, v. 97, n. 85, p. xxx–xxx, 2006.

SUN, X.; LI, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 43, n. 5, p. 597–601, 2004.

SUN, X.; LI, Y. Hollow carbonaceous capsules from glucose solution. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 291, n. 1, p. 7–12, 2005.

TEIXEIRA, A. M. *Estudo da produção em escala aumentada de nanopartículas de dissulfeto de molibdênio pelo método hidrotérmico*. Dissertação (Mestrado) — PGMat, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, 2012.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 18, n. 16, p. 3808–3812, 2006.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

VENKATESAN, N. et al. Liquid filled nanoparticles as a drug delivery tool for protein therapeutics. *Biomaterials*, Elsevier, v. 26, n. 34, p. 7154–7163, 2005.

WANG, Q. et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, Elsevier, v. 39, n. 14, p. 2211–2214, 2001.

WANG, Q. et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for li-ion batteries. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 152, p. 43–50, 2002.

WANG, Z.; XIAO, P.; HE, N. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction. *Carbon*, Elsevier, v. 44, n. 15, p. 3277–3284, 2006.

WEN, Z. et al. Hollow carbon spheres with wide size distribution as anode catalyst support for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry communications*, Elsevier, v. 9, n. 8, p. 1867–1872, 2007.

XIA, Y. et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 12, n. 10, p. 693–713, 2000.

XIE, H. et al. Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 nanoplates. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 103, n. 2, p. 334–339, 2007.

YANG, S. et al. Controllable synthesis of carbon microcoils/nanocoils by catalysts supported on ceramics using catalyzed chemical vapor deposition process. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 465–473, 2007.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.

YUAN, C. et al. NiO loaded on hydrothermally treated mesocarbon microbeads (h-mcmb) and their supercapacitive behaviors. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 178, n. 35, p. 1859–1866, 2008.

ZHANG, X. et al. High permittivity from defective carbon-coated Cu nanocapsules. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 27, p. 275701, 2007.

ZHAO, L. et al. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon*, Elsevier, v. 48, n. 13, p. 3778–3787, 2010.

Capítulo 7

Apêndice A

A seguir são apresentadas Rotas HB6 e HB7 bem como seus resultados. Devido a problemas com acesso a caracterização não foi possível explorar estas duas amostras com os detalhes desejados.

7.1 HB6

Nesta rota propôs-se a adsorção de cloreto de níquel, dissolvido em etanol, em esferas de carbono previamente formadas, com o auxílio de um banho de ultrassom e refluxo.

Em uma rota típica, 50 mg de esferas de carbono puras (EC1) foram dispersos em 10 ml de etanol à temperatura ambiente e submetidos a um banho de ultrassom por 25 minutos. Então 24 mg de cloreto de níquel hexahidratado foram adicionados (resultando em 2 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para cada grama de esferas de carbono) e a dispersão foi submetida a mais 10 minutos de banho de ultrassom. A dispersão resultante foi posta no destilador onde permaneceu em refluxo a 78 °C por 1 hora. Após a lavagem o material resultante foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera contendo 50% Ar e 50% H_2 a 420 °C com uma taxa aquecimento de 15 °C por minuto. Quando a amostra atingiu 420 °C a atmosfera passou a ser composta de 100% Ar e a amostra foi aquecida a uma taxa de 20 °C por minuto até 1000 °C onde permaneceu por 1 hora.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 7.1.

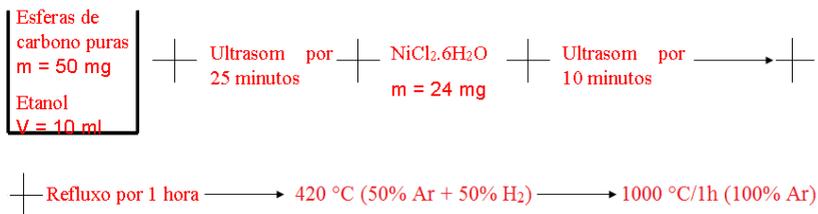


Figura 7.1: Fluxograma da síntese HB6.

7.2 HB7

Nesta rota propôs-se a adsorção de cloreto de níquel, em esferas de carbono previamente formadas, com o auxílio de um banho de ultrassom e método hidrotérmico.

Em uma rota típica, 50 mg de esferas de carbono puras foram dispersos em 10 ml de etanol à temperatura ambiente e submetidos a um banho de ultrassom por 25 minutos. Então 24 mg de cloreto de níquel hexahidratado foram adicionados (resultando em 2 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para cada grama de esferas de carbono) e a dispersão foi submetida a mais 10 minutos de banho de ultrassom. Foi adicionado etanol à dispersão até completar 36 ml de volume e transferida à autoclave que foi então levada ao forno onde permaneceu por 2 horas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Após isso foi resfriada à temperatura ambiente sob ventilação forçada.

Abaixo se tem um fluxograma simplificado mostrando os passos da síntese, figura 7.2.

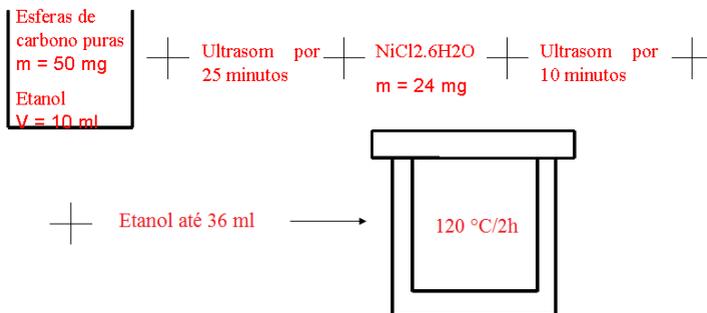


Figura 7.2: Fluxograma da síntese HB7.

7.3 Resultados da Amostra HB6

Nesta rota cloreto de níquel foi adsorvido em esferas de carbono previamente preparadas (amostra EC1) utilizando um meio etanólico através de refluxo.

A morfologia das esferas, como esperado, é a mesma das esferas usadas como substrato para a adsorção do sal, figura 7.3. Pode-se ver na figura 7.4 que há algumas partículas na superfície das esferas sendo possivelmente provenientes do crescimento de cristais devido ao tratamento térmico.

No difratograma de DRX, figura 7.5, da amostra HB6 pode-se observar os picos (111) em $37,13^\circ$, (200) em $43,19^\circ$ e (220) em $62,84^\circ$ de óxido de níquel, cartão JCPDS 01-073-1523, o que é mais uma evidência da presença das nanopartículas no material. Há ainda picos em 29° , 70° e 79° pertencentes a alguma fase ainda não identificada até o momento.

Esta rota utilizando refluxo pode ser escalável facilmente, com maior estudo sobre ela pode se tornar uma boa rota de produção do híbrido de esfera de carbono-níquel ou óxido de níquel.

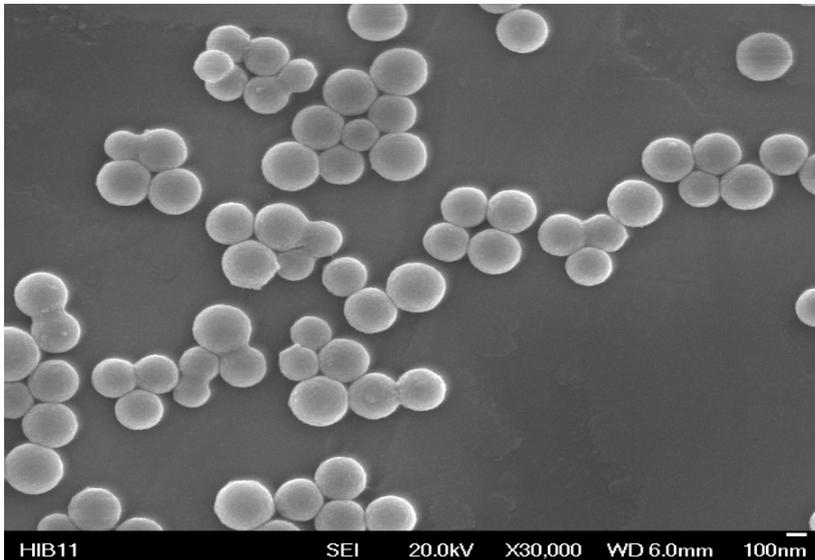


Figura 7.3: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB6 mostrando que as esferas possuem a mesma morfologia da amostra EC1, figura 4.1.

7.4 Resultados da Amostra HB7

Esta rota é muito similar à rota anterior, com a diferença que após o banho de ultrassom a amostra foi tratada em autoclave ($120\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$), usando etanol como solvente, ao invés de ser submetida ao refluxo.

A figura 7.6 mostra que a morfologia das esferas de carbono puras se manteve a mesma e se observa na superfície das esferas a presença de partículas.

No difratograma de DRX, figura 7.7, da amostra HB7 pode-se observar que houve a formação de carbeto de níquel (NiC_x), indicado pelos picos (111) em $29,4^{\circ}$; (114) em $36,2^{\circ}$; (204) em $39,9^{\circ}$; (205) em $43,2^{\circ}$; (123) em $47,6^{\circ}$; e (009) em $48,6^{\circ}$ do cartão JCPDS 045-0979. Entretanto o cartão está marcado como deletado na base JCPDS. Já os picos presentes em $23,0^{\circ}$; $57,5^{\circ}$; $60,8^{\circ}$; e $65,0^{\circ}$ são de fase(s) não identificada(s) até o momento.

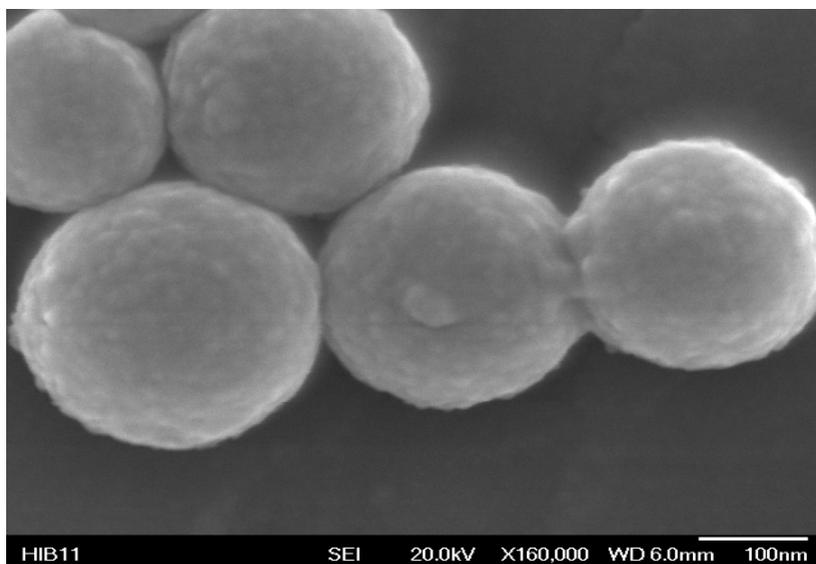


Figura 7.4: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB6 onde se pode observar rugosidades na superfície das esferas devido às nanopartículas.

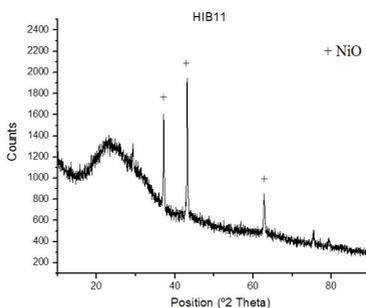


Figura 7.5: Difratograma de raios X da amostra HB6 mostrando os picos de óxido de níquel.

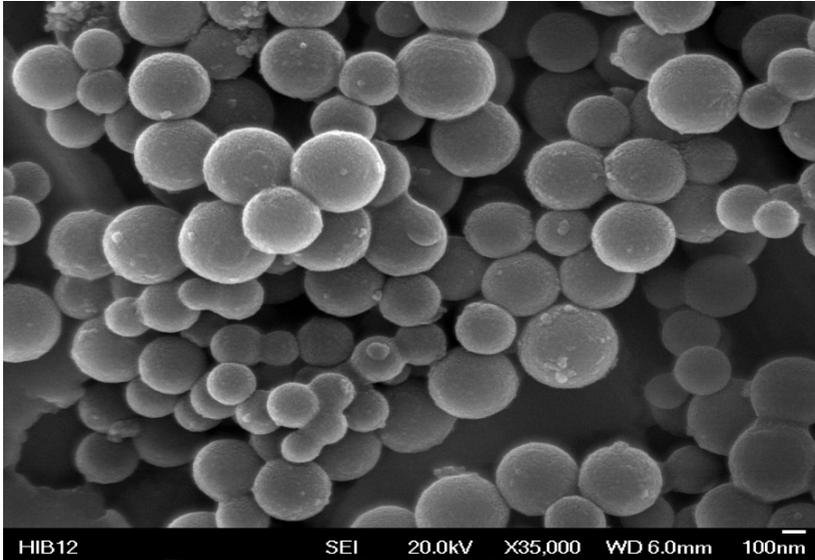


Figura 7.6: Micrografia obtida por MEVEC da amostra HB7 mostrando as esferas formadas com nanopartículas em sua superfície.

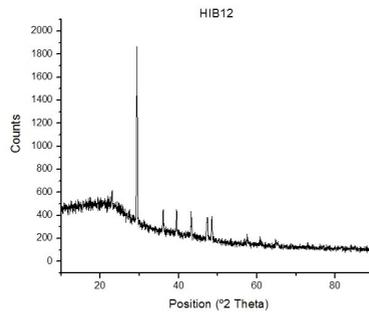


Figura 7.7: Difratoograma de raios X da amostra HB7 mostrando que houve a formação de carbeto de níquel.

Capítulo 8

Apêndice B

CATALISADORES DE NiC, OBTIDOS POR DIFERENTES ROTAS, PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL EM MEIO ALCALINO.

Vanessa L. Oliveira¹, Germano Tremiliosi Filho¹, Junior A. Koch²,
Valderes Drago²

1 Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos - SP - Brasil

2 Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis - SC -
Brasil vanessaoliveira@iqsc.usp.br

INTRODUÇÃO

Ultimamente a utilização de biocombustíveis e seus co-produtos não têm sido somente na utilização direta destes em motores a combustão. O glicerol, por exemplo, tem sido empregada na produção de energia, quer seja diretamente adicionada em motores substituindo ou misturada ao biodiesel, ou indiretamente como combustíveis de dispositivos eletroquímicos (células a combustíveis). Para facilitar a oxidação do combustível em células são empregados catalisadores metálicos. Elementos não nobres como Ni, Co, Cu, e Fe possuem alta atividade catalítica e tem-se mostrado muito promissores para a oxidação de álcoois poli-hidroxilados [1-2], em especial níquel suportado, em sílica e em carbono Vulcan XC-72, tem sido testado para oxidação de metanol, etanol e etileno glicol [3-4]. Recentemente, foi demonstrado que ligas a base de níquel, possuem excelentes propriedades físico-químicas, principalmente catalíticas e de sensores [2,5]. As nanopartículas multi-metálicas, para que exerçam efeito catalítico desejável precisam estar suportadas

em partículas de carbono [5].

Em geral, catalisadores para células a combustível são preparados por nanopartículas dispersas em um suporte de carbono, como o Vulcan XC-72 (Carbot), devido a sua alta condutividade e área superficial. Estudos têm revelado que as propriedades físicas do suporte do carbono podem afetar diretamente as propriedades eletroquímicas do catalisador. Assim a produção de esferas de carbono tem um grande interesse para tais aplicações. Outro fator importante é que normalmente os processos utilizando o Vulcan XC-72 requerem etapas sintéticas múltiplas e longos períodos de tempo, tratamentos químicos, etc [6-8].

Outra opção seria o método hidrotérmico, que nos últimos anos vem sendo cada vez mais empregado em processos para a produção de materiais nanoestruturados e nanocristalinos [9-10]. Tem-se percebido que essa técnica facilita a produção dos mais complexos materiais com as desejadas propriedades físico-químicas. A síntese é fácil e de baixo custo [11]. Este método ocorre como uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado [12]. A produção de nanomateriais requer muito cuidado com a variação dos parâmetros de controle, uma pequena variação deles pode resultar em estruturas com morfologia, tamanho e superfície completamente diferentes, resultando em um material com características físico-químicas diferentes das desejáveis [13]. O método hidrotérmico permite esse controle, de modo que as propriedades dos materiais sintetizados sejam facilmente sintonizadas.

Por esta razão, buscou-se desenvolver eletrocatalisadores baseados em níquel, suportados em carbono por duas rotas distintas: impregnação de níquel em Vulcan XC-72, seguido de tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂, e via hidrotérmica com posterior tratamento térmico. Para os dois casos foram utilizadas diferentes temperaturas (300 °C e 700 °C). A caracterização física das amostras foi realizada utilizando-se das análises de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Difração de Raios X (DRX). Avaliou-se o comportamento eletroquímico destes materiais através de voltametrias cíclicas e cronoamperometria, utilizando-se da técnica de camada ultrafina.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente trabalho, desenvolveram-se catalisadores baseados em níquel, suportados em partículas de carbono por meio de duas rotas: impregnação de níquel em Vulcan XC-72, seguido de tratamento tér-

mico em atmosfera redutora de H₂, e via hidrotérmica com posterior tratamento térmico. O método de impregnação consistiu em preparar as partículas de Ni/C a partir do sal precursor Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich P.A.). O sal é solubilizado em uma suspensão contendo carbono Vulcan XC-72 Cabot em água ultra pura (milli-Q Plus). Essa suspensão (solução) é mantida em ultra-som por 3 horas, para a impregnação de sal de níquel sobre o carbono. Posteriormente há a evaporação total da água em uma chapa de aquecimento e em seguida redução dos metais em atmosfera de H₂ (300 °C e 700 °C) por 2 horas.

Para o método hidrotérmico dissolveu-se aproximadamente 3 g de glicose (C₆H₁₂O₆ Vetec) em água destilada pré-aquecida a 50 °C. Transferiu-se a solução para uma autoclave, de 40 mL de volume, que foi então selada e colocada em banho maria a 60 °C por 5 minutos. Em seguida, colocou-se a autoclave no forno, onde permaneceu por 3 horas na temperatura de síntese, 190 °C. Retirou-se a autoclave do forno e a mesma foi resfriada sob ventilação forçada até a temperatura ambiente. A separação das esferas coloidais foi feita por centrifugação e vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão. A amostra foi então seca ao ar a 60 °C por 4 horas. As esferas de carbono formadas são utilizadas para a obtenção de NiC através do método de incipient witness, onde é promovida a adsorção de íons de níquel, proveniente de uma solução de cloreto de níquel (NiCl₂·6H₂O Merck P.A.) em etanol nas esferas de carbono previamente formadas, com uma posterior redução de partículas de níquel através de tratamento térmico (300 °C e 700 °C) em forno tubular sob fluxo de uma atmosfera controlada.

As amostras foram caracterizadas por DRX realizada utilizando um difratômetro RIGAKU Ultima IV (K α Cu, comprimento de onda de 1.5418 Å). Para determinação do tamanho médio das partículas foram utilizadas as equações de Scherrer [9]. A análise de energia dispersiva (EDX) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), acoplado a um Microscópio Eletrônico.

O comportamento destes materiais, na eletro-oxidação do glicérol, foi avaliado através de voltametrias cíclicas e cronoamperometria utilizando-se da técnica de camada ultrafina. Os experimentos foram realizados utilizando-se um eletrodo de disco (carbono vítreo) rotatórios, de área geométrica 0,385 cm², em uma célula eletroquímica convencional contendo solução de KOH 0,1 mol/L + Glicérol (J.T.Baker - anidro) 0,01 a 0,1 mol/L. O eletrodo de trabalho de camada ultrafina porosa foi preparado utilizando-se uma suspensão de 1 mgm/L do catalisador, após a adição da quantidade desejada de solução de 5% de Nafion® (DuPont), desta suspensão retira-se uma alíquota suficiente

para cobrir a superfície do substrato de carbono vítreo. Uma tela de platina foi utilizada como contra-eletrodo e o sistema Hg/HgO KOH 0,1 molL⁻¹ como eletrodo de referência. O eletrólito era saturado com um gás inerte (N₂), previamente aos experimentos de voltametria cíclica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais obtidos foram analisados por EDX com intuito de verificar se houve uma eficiência de ancoragem de íons metálicos no suporte de carbono. Notou-se que para os materiais via impregnação foi possível a impregnação de 10% Metal/C e para os materiais via hidrotérmica 20% Metal/C, com alta concentração de cloro na amostra obtida com tratamento térmico a 300 °C, residual da solução precursora.

Através dos espectros de DRX, figura 8.1, verifica-se a presença de óxido de níquel para a temperatura mais baixa e apenas níquel metálico na temperatura mais elevada. A figura 8.2 indica que para a amostra com resíduo de cloro obtém um difratograma complexo, onde não é possível identificar os picos e suas faces cristalográficas. À medida que há um aumento de temperatura, os picos ficam bem definidos e constata-se um perfil semelhante ao níquel metálico.

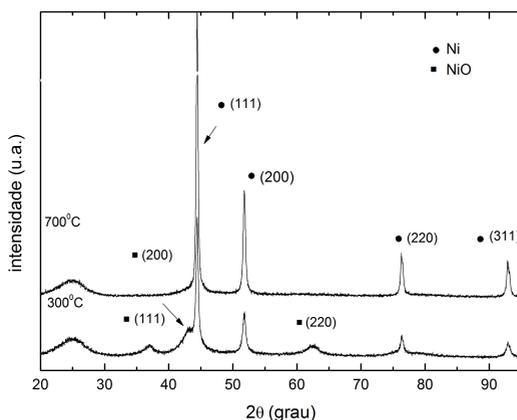


Figura 8.1: DRX da amostra sintetizada pela impregnação de níquel em Vulcan XC-72.

A partir dos difratogramas de DRX dos catalisadores foram cal-

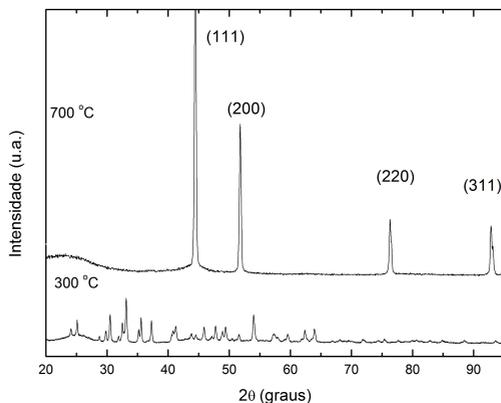


Figura 8.2: DRX da amostra sintetizada pelo método hidrotérmico.

culados o tamanho médio dos cristallitos utilizando-se da equação de Scherrer. Para os eletrocatalisadores via impregnação obtêm-se cristallitos na ordem de 20 nm e para os materiais via hidrotérmica na ordem de 30 nm.

Alguns estudos fundamentais utilizando-se eletrodos de camada ultrafina foram efetuados para análise voltamétrica e cronoamperométrica. Os voltamogramas cíclicos, figura 8.3, são comparativos entre os materiais que demonstraram melhor desempenho para cada rota. Observa-se que em baixos potenciais a amostra obtida via hidrotérmica já apresenta processo de oxidação. Enquanto que, apenas em potenciais mais elevados, aproximadamente -0,2 V, nota-se uma maior atividade para o material suportado em carbono Vulcan XC-72, via impregnação. Dessa forma, acredita-se que a rota hidrotérmica possa ter grande potencialidade para obtenção de materiais para oxidação de glicerol, visto que desloca os valores do potencial de oxidação do álcool para potenciais menos positivos o que é de grande interesse para aplicação em células a combustíveis.

Análises de cronoamperometria, figura 8.4, foram realizadas e percebe-se que o material obtido por rota de impregnação apesar de ter uma vantagem inicial para longos intervalos de tempo isso pode ser invertido, levando-se em conta as inclinações das curvas.

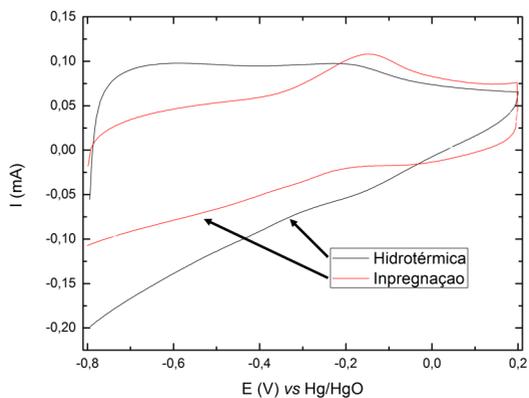


Figura 8.3: Voltamogramas cíclicos dos materiais Ni/C obtidas por diferentes rotas, KOH solution 0.1 M + 0.1 M glicerol, velocidade de varredura = 50 mV/s.

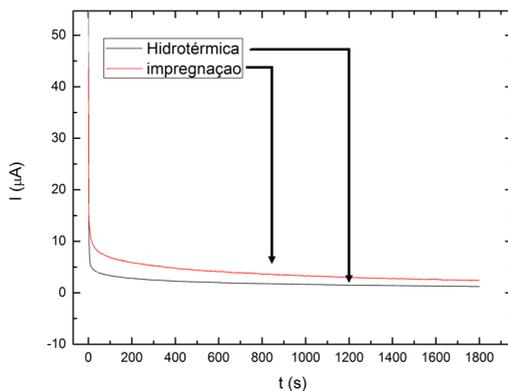


Figura 8.4: Análises de cronoamperometria de materiais Ni/C obtidas por diferentes rotas, KOH solution 0.1 M + 0.1 M glicerol; $E = -200\text{mV}$.

CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de materiais NiC pelas dois métodos descritos. As amostras via impregnação apresentam 10% Metal/C e tamanho de cristalito médio na ordem de 20 nm. Para os materiais via hidrotérmico foi possível ancorar 20% Metal/C e o tamanho de cristalito médio obtido foi de 30 nm. Os materiais das diferentes rotas foram comparados, para visualização de sua atividade, bem como a estabilidade do material. O método hidrotérmico apresenta-se promissor para obtenção de materiais que apresentam bom desempenho. Em baixos potenciais materiais obtidos por essa método já apresentam potenciais de oxidação, deslocando os valores do potencial de oxidação do álcool para potenciais menos positivos o que é de grande interesse para aplicação em células a combustíveis.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro. USP, IQSC e UFSC.

REFERÊNCIAS

- [1] Wendt, H.; Spinacé, E. V.; Oliveira-Neto, A.; Linardi, M. *Quim. Nova.* 2005, 28, 1066.
 - [2] Li, X.; Dong, H.; Li, .; Tongchi, X. *J Appl. Electrochem.* 2010, 40, 73
 - [3] Silva, M. R.; Angelo, A. C. D.; Dall'Antonia, L. H.; *Quim. Nova.* 2010, 33, 2027-2031.
 - [4] Xu, C.; Hu, Y.; Rong, J.; Jiang, S. P.; Liu, Y. *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 2009-2012.
 - [5] Zhu, J.; Gui, Z. *Materials Chem. Phys.* 2009, 118, 243
 - [6] Bang, J. H.; Han, K.; Skrabalak, S. E.; Kim, H.; Suslick, K. S. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 10959-10964.
 - [7] Skrabalak, S. E.; Suslick, K. S., *JACS Commun.*, 2006, 128, 12642-12643.
 - [8] Fortunato, M. E.; Rostam-Abadi, M.; Suslick, K. S., *Chem. Mater.* 2010, 22, 1610-1612.
 - [9] Mi, Y.; Hu, W.; Liu, Y. *Mater. Letters*, 2008, 62, 1194-1196.
-

- [10] Wang, Q.; Li, H.; Huang, X. Carbon, 2001, 39, 2211?2214.
- [11] Somiya, S.; Roy, R. Bulletin of Mater.Science, 2000, 23, 453?460.
- [12] Yoshimura, M.; Byrappa, K. J,. Mater. Science, 2008, 43, 2085?2103 [45] Sevilla, M.; Valdés-Solís, T.; Fuertes, A. Carbon, 2008, 46, 931?939.
- [13] Sevilla, M.; Valdés-Solís, T.; Fuertes, A. Carbon, 2008, 46, 931?939.