

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Avaliação da influência da modificação de parâmetros reacionais na produção de Aerogéis/xerogéis de carbono com diferentes catalisadores.

Bolsista: Bruna Alves de Moraes

Orientador(a): Luiz Cláudio Pardini

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 até Julho de 2017.

Resumo

Este trabalho aborda a síntese de xerogéis, constituídos a partir de misturas de diferentes proporções de floroglucinol-formaldeído-resorcinol, utilizando água como solvente. A influência da alteração do tipo e concentração de catalisador utilizado foi investigada durante o presente trabalho, inicialmente em amostras sem a presença do reagente floroglucinol. A partir dessas análises, foi possível definir a melhor formulação para, então, inserir o floroglucinol no meio reacional. O floroglucinol é um importante componente destes xerogéis, pois apresenta a característica de possibilitar maior densidade de ligações por volume na rede polimérica e conseqüentemente gerar um maior volume de poros de tamanho nanométrico. Além disso, também foi examinada a influência de outros parâmetros reacionais como condições de cura, tempo e temperatura de gelificação e tempo reacional no produto final, através do monitoramento do pH e análises de FTIR. A metodologia DOE (*Design of Experiments*) foi utilizada para planejar o desenvolvimento dos experimentos.

1. Introdução

Os xerogéis/aerogéis são materiais porosos derivado de um gel, no qual o componente líquido é substituído por gás, que resulta em um sólido poroso de baixa massa específica ($<0,5 \text{ g/cm}^3$) e baixa condutividade térmica ($\sim 0,01 \text{ W/m K}$) [1]. Esses materiais possuem estrutura de rede nanométrica com elevada área de superfície e grande volume de poros, fazendo com que sejam ideais para aplicações como isolantes térmicos e sistemas de energia [2-6].

Os xerogéis apresentam acima de 25%/volume de porosidade, com área superficial específica entre $150 \text{ e } 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e poros com tamanho variando entre 1 e 10 nm, podendo alcançar as propriedades dos aerogéis como grande volume de poros ($0,25\text{-}1,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), baixa massa

específica ($0,6-0,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), grande área superficial específica ($400-1200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), baixa condutividade térmica ($0,1-0,3\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), de acordo com as condições de síntese desses materiais [7-8]

Os aerogéis/xerogéis são obtidos por meio de reações de policondensação do tipo sol-gel a partir de precursores de diferentes origens. Para os precursores orgânicos, o material de partida mais usual é o resorcinol e o formaldeído, sendo catalisados geralmente por via básica como Na_2CO_3 e utilizando água ou algum solvente orgânico.

A formação de géis orgânicos envolve os seguintes processos: (i) formação de um polímero tridimensional em um solvente, denominada etapa de gelificação; (ii) período de cura (envelhecimento), no qual ocorre a reticulação das partículas poliméricas formadas previamente, e (iii) etapa de secagem, que pode ser realizada em condições ambiente, supercríticas ou condições de congelamento (liofilização), resultando em xerogéis, aerogéis e criogéis, respectivamente. [9] A Figura 1 ilustra o fluxograma do processo de produção dos aerogéis/xerogéis.

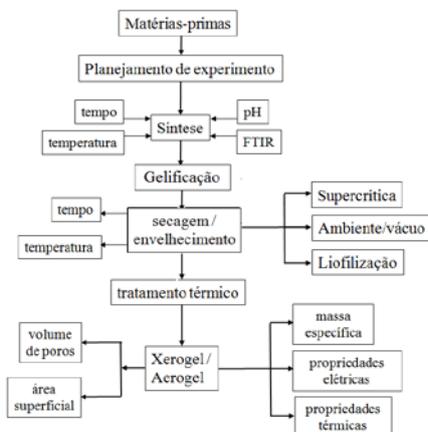


Figura 1 - Fluxograma de processo e caracterização de xerogéis/aerogéis.

Atualmente esforços significativos têm sido feitos para melhorar as propriedades dos xerogéis/aerogéis, visando reduzir os custos, investigar as possíveis aplicações e analisar a influência das proporções de reagentes, catalisador ou solvente. Embora o resorcinol seja a matéria-prima normalmente utilizada, outros precursores têm progressivamente ampliado seu uso visando otimizar propriedades dos materiais obtidos, através da modificação de sua microestrutura, porém mantendo o seu potencial.

A motivação do presente trabalho é, então, obter materiais de carbono a partir da síntese do floroglucinol-formaldeído-resorcinol, de modo a obter as sinergias oferecidas pelas vantagens específicas apresentadas pelos três monômeros e a elevada taxa de polimerização do

floroglucinol. Além disso, serão analisados os efeitos que os parâmetros de síntese, como temperatura, tempo, tipo de catalisador e o tipo de solvente exercem sobre a estrutura e, conseqüentemente, sobre as propriedades dos xerogéis de carbono. Vale lembrar que o catalisador não altera significativamente o volume de poros e a área superficial do xerogel/aerogel obtido. O objetivo secundário refere-se ao monitoramento das reações partir de medidas de pH e FT-IR.

2. Materiais

Tendo em vista os experimentos para formação de géis a partir do resorcinol, floroglucinol e formaldeído, foram utilizados reagentes, catalisadores (hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio) e água destilada como solvente. A Tabela 1 apresenta as especificações dos reagentes e catalisadores (C). Esses materiais foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

Tabela 1 - Reagentes químicos utilizados no desenvolvimento do gel de resorcinol/formaldeído/ floroglucinol.

Produto	Número CAS	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/mL) a 25°C
Floroglucinol (P)	108-73-7	C ₆ H ₆ O ₄	126,11 g/mol	-
Resorcinol (R)	108-46-3	C ₆ H ₆ O ₂	110,1 g/mol	1,28 g/ML
Formaldeído (F)	50-00-0	CH ₂ O	30,031 g/mol	0,815 g/ML
Hidróxido de Sódio (C)	1310-73-2	NaOH	39,997 g/mol	2,13 g/ML
Hidróxido de Cálcio (C)	1305-62-0	Ca(OH) ₂	74,093 g/mol	2,21 g/ML
Carbonato de sódio (C)	497-19-8	Na ₂ CO ₃	105,989 g/mol	2,54 g/ML

3. Métodos

3.1 Planejamento de Experimento

O planejamento de experimento foi utilizado para avaliar o desempenho do sistema, uma vez que este possui muitas variáveis de entrada. O planejamento fatorial foi escolhido e construído para o presente trabalho, resultando em 24 experimentos para cada composição de xerogel (F/R e F/R/P). Além disso, foi adicionado um ponto central com réplica para cada tipo

de catalisador, para uma estimativa interna do erro puro e dos pontos axiais, chegando a 30 experimentos para cada composição, ou seja, 60 experimentos no total.

Para os seguintes parâmetros foram mantidas as proporções constantes de relação $R/(R+F)$ em 0,333 e relação R/F (mol/mol) em 0,5. Já para condução dos experimentos com a adição do floroglucinol, as proporções foram baseadas de acordo com o descrito em literatura [10]. As proporções mantidas constantes foram as seguintes: $P/R = 0,15$ e $(P+R)/F = 0,5$, em que todas as razões estão em mol/mol totalizando uma concentração de monômeros no meio reacional de 45% m/m da solução. As Tabelas 2(a) e 2(b) mostram os planejamentos para duas composições Resorcinol-Formaldeído e Resorcinol-Formaldeído-Floroglucinol, elas foram realizadas utilizando o aplicativo computacional Minitab®.

3.2 Síntese

As sínteses foram executadas conforme as proporções obtidas no planejamento de experimento e considerando a pureza dos reagentes informada pelo fornecedor Sigma-Aldrich. A princípio água destilada foi utilizada como solvente, sem adição do floroglucinol, para avaliar qual formulação poderia gerar o maior volume de poros. O resorcinol foi utilizado na proporção de 0,1 g para 1 ml de água.

As amostras foram produzidas em béqueres, com agitação magnética durante 40 minutos, e, então colocadas em tubos de polipropileno para secagem em estufa de recirculação a ar, pelo tempo característico de cada experimento. Após o processo de gelificação, as amostras são removidas dos tubos de polipropileno e levadas para carbonização (1000 °C, atmosfera inerte). O resultado final obtido pode ser observado na Figura 2 (inf. dir.). Todas as amostras seguiram o mesmo procedimento, alterando-se apenas a formulação, que em um segundo momento, introduziu-se o floroglucinol.

3.3 pH e FT-IR

No presente trabalho foram utilizadas técnicas de pH e FT-IR para monitoramento da reação. As análises de pH foram feitas em um pHmetro de bancada para soluções aquosas. Para um excelente controle da reação, foi determinado que os valores de pH deveriam ser monitorados a cada 5 minutos.

Análises por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) no equipamento Frontier FT-IR/NIR Spectrometer da Perkin Elmer, disponível no AQI/IAE do

DCTA. As amostras foram feitas em um becker a cada 10 minutos de reação. As pequenas quantidades de soluções foram retiradas e secadas em um dessecador para que fossem retirados os solventes da amostra evitando assim possíveis erros, uma vez que a reação é realizada em meio aquoso.

Tabela2–(a) Planejamento de experimento com as relações molares utilizadas para síntese das amostras de Resorcinol-Formaldeído (b) Planejamento de experimento com as relações molares utilizadas para síntese das amostras de Resorcinol-Formaldeído-Floroglucinol.

Resorcinol-Formaldeído			
Temperatura	Tempo	Fração molar C/(C+R)	Catalisador
90	2.0	0.0010	Ca(OH) ₂
50	2.0	0.0010	Ca(OH) ₂
70	4.5	0.0205	Ca(OH) ₂
50	7.0	0.0400	Ca(OH) ₂
70	4.5	0.0205	Ca(OH) ₂
90	2.0	0.0400	Ca(OH) ₂
90	7.0	0.0010	Ca(OH) ₂
50	7.0	0.0010	Ca(OH) ₂
90	7.0	0.0400	Ca(OH) ₂
50	2.0	0.0400	Ca(OH) ₂
90	2.0	0.0010	Na(OH)
50	2.0	0.0010	Na(OH)
70	4.5	0.0205	Na(OH)
50	7.0	0.0400	Na(OH)
70	4.5	0.0205	Na(OH)
90	2.0	0.0400	Na(OH)
90	7.0	0.0010	Na(OH)
50	7.0	0.0010	Na(OH)
90	7.0	0.0400	Na(OH)
50	2.0	0.0400	Na(OH)
90	2.0	0.0010	Na ₂ (CO) ₃
50	2.0	0.0010	Na ₂ (CO) ₃
70	4.5	0.0205	Na ₂ (CO) ₃
50	7.0	0.0400	Na ₂ (CO) ₃
70	4.5	0.0205	Na ₂ (CO) ₃
90	2.0	0.0400	Na ₂ (CO) ₃
90	7.0	0.0010	Na ₂ (CO) ₃
50	7.0	0.0010	Na ₂ (CO) ₃
90	7.0	0.0400	Na ₂ (CO) ₃
50	2.0	0.0400	Na ₂ (CO) ₃

Resorcinol-Formaldeído-Floroglucinol			
Temperatura	Tempo	Fração molar de (P+R)/C	Catalisador
70	4,5	800	Ca(OH) ₂
50	7	1000	Ca(OH) ₂
90	7	600	Ca(OH) ₂
50	7	600	Ca(OH) ₂
90	2	600	Ca(OH) ₂
90	7	1000	Ca(OH) ₂
90	2	1000	Ca(OH) ₂
50	2	600	Ca(OH) ₂
70	4,5	800	Ca(OH) ₂
50	2	1000	Ca(OH) ₂
70	4,5	800	Na(OH)
50	7	1000	Na(OH)
90	7	600	Na(OH)
50	7	600	Na(OH)
90	2	600	Na(OH)
90	7	1000	Na(OH)
90	2	1000	Na(OH)
50	2	600	Na(OH)
70	4,5	800	Na(OH)
50	2	1000	Na(OH)
70	4,5	800	Na ₂ (CO) ₃
50	7	1000	Na ₂ (CO) ₃
90	7	600	Na ₂ (CO) ₃
50	7	600	Na ₂ (CO) ₃
90	2	600	Na ₂ (CO) ₃
90	7	1000	Na ₂ (CO) ₃
90	2	1000	Na ₂ (CO) ₃
50	2	600	Na ₂ (CO) ₃
70	4,5	800	Na ₂ (CO) ₃
50	2	1000	Na ₂ (CO) ₃

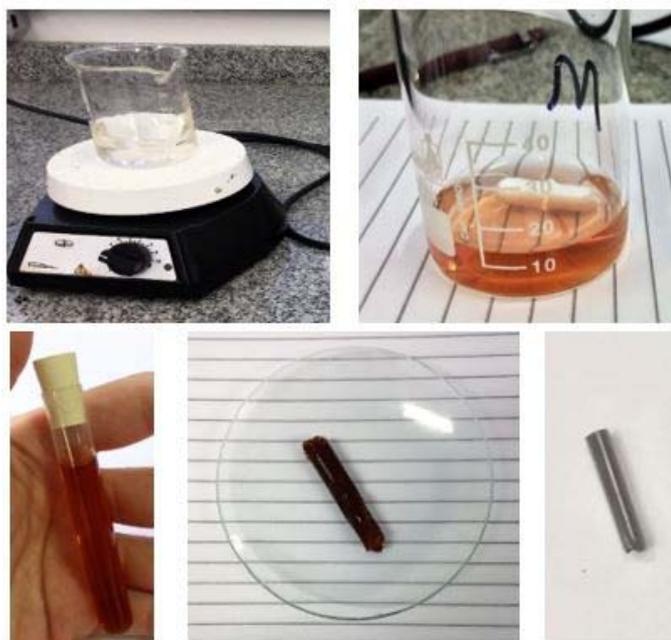


Figura 2 - Amostra reacional sob agitação magnética (sup. esq.); Solução final após reagida (sup. dir.); Solução final no tubo de polipropileno para secagem (inf. esq.); Amostra gelificada (inf. centro); Amostra carbonizada (inf. dir.).

3. Resultados

Depois de produzidas todas as amostras, pode-se observar que, quanto à geometria e coloração, todas se apresentaram semelhanças. Durante o processo de secagem e carbonização ocorre encolhimento da amostra devido à evaporação do solvente, uma vez que a secagem foi realizada à temperatura ambiente, ocasionando encolhimento do gel. Esse comportamento se repetiu para todas as amostras, com poucas variações.

De maneira geral os géis, independentemente do catalisador utilizado, apresentaram massa específica de 0,6-0,8 g/cm³ apresentando aspecto borrachoso. Após secagem ambiente, os géis reduzem o volume em cerca de 50%, após uma semana, e a redução do volume na carbonização é de aproximadamente 60%. Os valores não se alteram tanto, independentemente do gel obtido, porque a quantidade de catalisador utilizada é pequena, não alterando a morfologia do gel significativamente. A massa específica *in situ* do carbono polimérico obtido sempre é 1,50 g/cm³, independentemente do volume de poros.

A adição dos catalisadores é de extrema importância, uma vez que promove a formação de ânions de resorcinol ou floroglucinol pela abstração do hidrogênio. O principal papel dos catalisadores é aumentar o pH da solução aquosa da reação ao aumentar a razão OH⁻/ H⁺. Em

comparação com as moléculas de resorcinol ou de floroglucinol não carregadas, os ânions de resorcinol ou de floroglucinol são mais reativos em relação à adição de formaldeído para formar os derivados de hidroximetil, que são os monômeros críticos para polimerização [10]. Dessa maneira, a formação do gel é mais rápida com a adição de catalisadores.

Foi possível inferir através da análise de pH que este não mudou significativa ao longo da reação, entretanto, pode-se observar que a adição do floroglucinol na base do xerogel fez com que a solução se tornasse mais ácida. A Figura 3 mostra o monitoramento do pH em função do tempo reacional de diferentes reações.

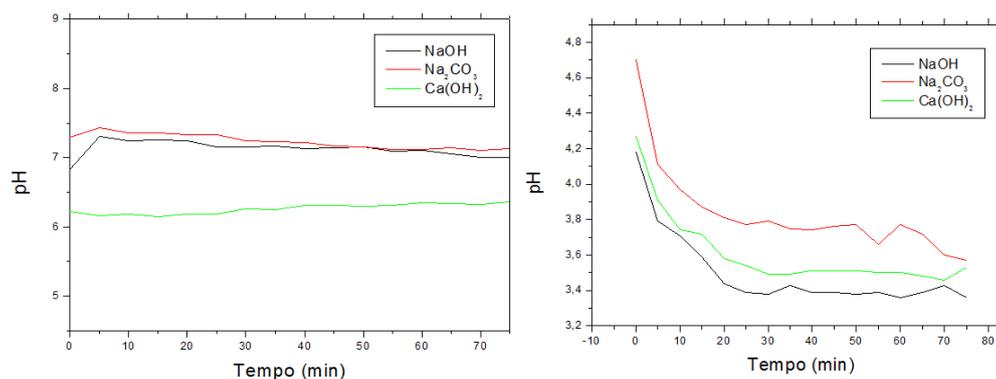


Figura 3 - Monitoramento dos pHs dos diferentes catalisadores, nas reações sem floroglucinol (esq.) e com floroglucinol (dir.).

Quanto às análises de FT-IR, foi possível confirmar, através da comparação dos xerogéis produzidos, sem a presença do precursor floroglucinol, que o tempo de gelificação do produto final não altera sua estrutura. Vale lembrar que o catalisador funciona como indutor inicial da reação.

A avaliação da variação do tempo de reação na qualidade do produto final foi, então, executada. Pela Figura 4 abaixo, que apresenta os espectros de FT-IR para diferentes tempos de reação para um xerogel sem floroglucinol catalisado por Na₂CO₃. Pode-se inferir que o material final também não é afetado por diferentes tempos reacionais, e desta forma, foi padronizado a avaliação dos demais parâmetros para 120 minutos de reação.

O mesmo comportamento observado acima, foi encontrado para os xerogéis produzidos com o precursor floroglucinol, até mesmo se o catalisador (Ca(OH)₂ é substituído pelo NaOH. Isso comprova que o tempo reacional e o catalisador não afetam as características das ligações do produto final.

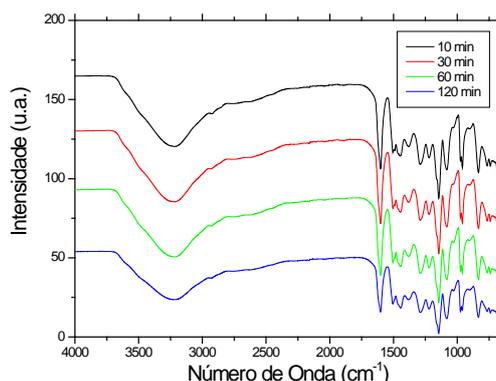


Figura 4 - Análise de FT-IR feita a cada 10 min de reação, com $R/(R+F)=0,333$, $R/F=0,5$ e $C/(C+R)=0,0205$, sendo o catalisador Na_2CO_3 .

Por essa razão, decidiu-se comparar a produção dos xerogéis com ou sem o material floroglucinol para avaliar se este precursor afetaria o produto final. Para tal foram comparadas no gráfico da Figura 5 as curvas de FT-IR de xerogéis produzidos utilizando-se o mesmo catalisador (Na_2CO_3), mesmo tempo reacional (120 minutos), com e sem a inserção de floroglucinol. Foram verificados picos mais intensos quando do uso deste precursor. Isto pode ser justificado pela capacidade do floroglucinol apresentar capacidade de reagir em 3 sítios de sua molécula, amplificando a quantidade de ligações possível e consequentemente os picos no FT-IR.

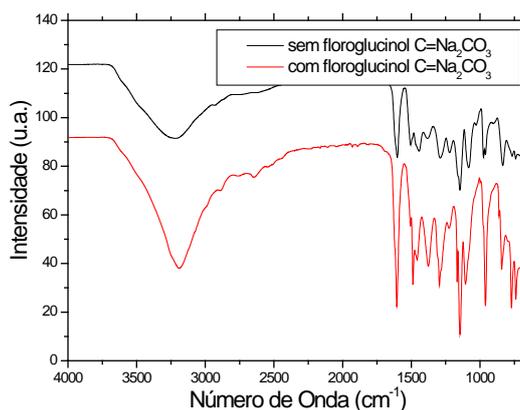


Figura 5 - Análises de FT-IR do mesmo tempo, com o mesmo catalisador variando a adição de floroglucinol.

De acordo com a literatura [11], as bandas intensas e largas na região próxima a 3300 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento de ligações OH, sendo esta característica das hidroxilas provenientes das moléculas de água utilizada como solvente. As bandas com números de onda 1622 , 1624 e 1472 cm^{-1} são características, respectivamente, do estiramento dos anéis aromáticos e dobramento angular (vibrações “tesoura”) do metileno ($-\text{CH}_2$). Além disso, em

torno de 2850 e 2918 cm^{-1} também existem bandas com intensidade bem menor, em virtude da banda de OH ser muito intensa e larga, e que estão relacionadas ao estiramento das ligações de metileno. As bandas relacionadas com a formação dos compostos intermediários que caracterizam a reticulação dos hidrogéis (-CH₂ e -C-O-C-) aparecem em cerca de 1220 e 1090 cm^{-1} para os géis contendo água. As bandas na região inicial do espectro ($<1000 \text{ cm}^{-1}$) estão relacionadas principalmente as ligações -C-H abundantemente presentes após a formação dos xerogéis e consumo dos monômeros.

5. Conclusões

Pode-se concluir que o planejamento de experimento foi uma ferramenta importante para aperfeiçoar a quantidade de amostras a serem produzidas, bem como para evidenciar a melhor distribuição de parâmetros dentre as diferentes amostras. A utilização de diferentes catalisadores, NaOH e Ca(OH)₂, em substituição ao Na₂CO₃ é viável, pois são obtidos géis equivalentes a menor custo. Em relação aos xerogéis de carbono, pode-se concluir que após sua carbonização, as amostras não apresentaram bons rendimentos, quanto à área de superfície e volume de poros.

Na segunda etapa do projeto, foi possível inferir a partir das análises executadas, que o pH da solução foi alterado pela adição do floroglucinol. Também ficou evidente a influência do floroglucinol nas análises de FT-IR, uma vez que foram verificados picos mais intensos quando utilizado este precursor. Por fim, ficou evidente pelos picos de FT-IR das amostras produzidas que a reação de polimerização ocorre de maneira semelhante na maioria dos casos, pouco havendo influência de parâmetros como tempo de gelificação, tempo de reação e catalisador utilizado.

Será dada continuidade ao trabalho pela publicação dos resultados em congressos especializados e pela otimização das formulações com o produto fluoroglucinol.

4. Divulgação dos Resultados

Publicação de um artigo intitulado “AEROGÉIS/XEROGÉIS A BASE DE RESORCINOL/FORMALDEÍDO/FLOROGLUCINOL E AMIDO: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO” no III Congresso Industrial Management and Aeronautical Technology.

Referências

- [1].INFOESCOLA. **Aerogéis.** Disponível em: <http://www.infoescola.com/materiais/aerogel/>>. Acesso em: 16 jun.2017.
- [2].BIENER, J., M. Stadermann, M.A. Worsley, M.M. Biener, K.A. Rose, Advanced carbon aerogels for energy applications, **Energy Environmental Science**, 4, 656, 2011.
- [3].T.M. Richard, T. Costas, J.O. Kiggans Jr, S.M. Mahurin, D.W. DePaolib, S. Dai, J. Mater. Chem. 20, 8674 (2010)
- [4].H.F. An, Y. Wang, X.Y. Wang, L.P. Zheng, X.Y. Wang, L.H. Yi, L. Bai, X.Y. Zhang, J. Power Sources 195, 6964 (2010)
- [5].C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Ho´dar, Carbon 43, 455 (2005)
- [6].R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn, J. Non-Cryst. Sol. 225, 74 (1998)
- [7].CHANG, Y. M.; WU, C. Y; WU, P. W. Synthesis of large surface area carbon xerogels for electrochemical double layer capacitors. **Journal of Power Sources**, n. 223, p. 147-154, 2013.
- [8].FENG, J.; FENG, J.; ZHANG, C. Thermal conductivity of low density carbon aerogels. **Journal of Porous Materials**, v. 19, n. 5, p. 551–556, 2011.
- [9].ZUBIZARRETA, L. et al. Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 10-11, p. 817-825, Feb. 2008.
- [10]. YAN, Mei-Fang; ZHANG, Li-Hui ; HE, Rui ; LIU, Zhen-Fa, **Synthesis and characterization of carbon aerogels with different catalysts**, Abr 2015.
- [11]. PEKALA, R. W. **Lowdensity, resorcinol-formaldehydeaerogels**.US Pat 4873218, 10 out. 1989.