

## Relatório Final de iniciação Científica

Título do projeto de pesquisa: Síntese do Aerogel de Carbono a base Resorcinol Formaldeído.  
Bolsista: Daniela Romão Manfio Gozzi  
Orientador (a): Dr. Luiz Claudio Pardini  
Período a que se refere o relatório: Setembro de 2015 a Julho de 2016.

### Resumo

O aerogel é um material sólido, mesoporoso, com baixa massa específica, alta área superficial e alto volume de poros. Assim, é um mau condutor térmico e elétrico, sendo utilizado como isolantes, supercapacitores, entre inúmeras aplicações. O aerogel é obtido por meio da síntese sol-gel, caracterizada por reações de adição e condensação. Normalmente, os reagentes utilizados na síntese dos géis de carbono são o resorcinol, formaldeído, água e um catalisador (carbonato de sódio). O processo de produção do material compreende as etapas de mistura dos reagentes, gelificação, secagem e carbonização. O presente trabalho visa sintetizar o gel precursor a partir de um planejamento fatorial de experimentos, prevendo as melhores condições para síntese e consequente gelificação. Objetivando maior área superficial e maior volume de poros, e considerando a redução de volume do material durante a secagem, o trabalho avaliou a minimização da tensão superficial, bem como o baixo encolhimento da rede. O encolhimento é função decorrente de forças capilares. As variáveis de trabalho são o catalisador, tempo, temperatura e o método de secagem. A secagem do gel, após gelificação, foi realizada em condições ambientes. Baseado no planejamento de experimento, as melhores condições reacionais foram 90 °C, razão catalisador/resorcinol de 200 e tempo de gelificação de 7 dias. Nessas condições ocorre o menor encolhimento dentre os géis avaliados, menor perda de massa e maior massa específica. Durante o processo reacional/gelificação, em função do tempo, ocorre alteração de pH. Inerentemente, maior a quantidade de catalisador no sistema reacional, maior será o pH por que o mesmo ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é de natureza básica. O material obtido foi analisado mediante a técnica de B.E.T.

### 1.Introdução

O Aerogel é um sólido mesoporoso onde o volume de poros chega a constituir de 90 a 99,8% do material. Apresentam elevada área superficial específica assim como elevado volume de poros. Possui baixa condutividade térmica e também baixa massa específica. Os Aerogéis são obtidos a partir da síntese de policondensação sol-gel entre resorcinol e formaldeído, na presença de um catalisador.

Após a etapa de cura resultará em um gel permeado pelo solvente água, com uma rede tridimensional originada pelo agrupamento de nanopartículas unidas por ligações cruzadas. Seguindo por uma etapa de secagem ambiente ou supercrítica, o material seco passará por tratamento térmico para eliminar os compostos orgânicos resultando no Aerogel de carbono. A produção do gel de teve como formulação a relação molar R/F 1:2, obtida da literatura como a melhor quando se trata de estudar área superficial e volume de poros. O catalisador utilizado foi carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na razão molar R/C 50 e 200. Utilizou-se água como solvente na razão massa/volume de resorcinol/ água (R/A) igual a  $0,1 \text{ g mL}^{-1}$ , ainda que pudesse optar por álcool ou acetona.

Os reagentes foram adicionados na seguinte sequência: resorcinol, formaldeído, água e catalisador. Cada solução preparada foi mantida sob agitação magnética vigorosa durante 40 minutos e as sínteses foram realizadas em temperatura ambiente.

O intervalo usual de pH está na faixa de 5,4 a 7,6. Quanto maior o pH da solução, maiores serão a área superficial e o volume de poros dos Aerogéis obtidos. O aumento na quantidade de catalisador também leva à diminuição do tamanho de partículas e poros, bem como no aumento da velocidade de formação do gel. A síntese com duplo catalisador é considerada mais eficiente, uma vez que a adição de um sal catalisador de caráter básico proporciona a formação de mais ligações cruzadas provenientes de algum precursor que não tenha reagido durante a catálise básica anterior.

Este trabalho teve por objetivo caracterizar soluções à base de resorcinol e formaldeído, adicionando o carbonato de sódio como catalisador, variando as características: tempo de cura, concentração de catalisador e temperatura, a partir de um planejamento de experimento fatorial.

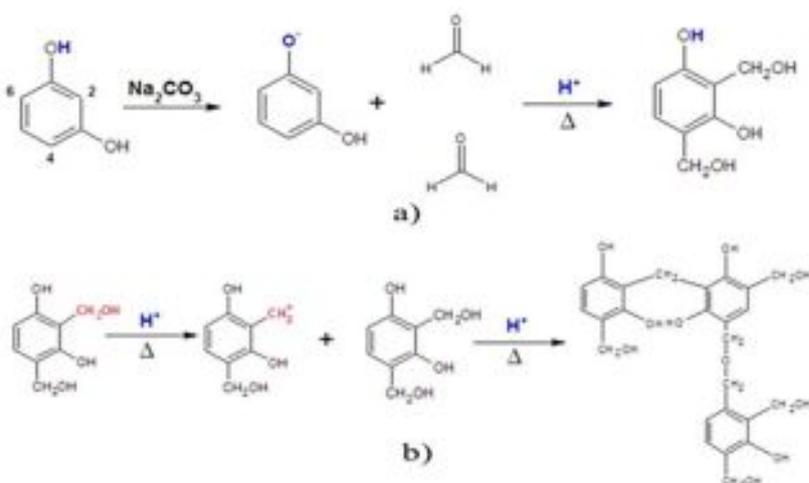


Figura 1. Etapas de preparação do gel. -) Reação de adição do Formaldeído ao Resorcinol. b) Reação de condensação

## 2. Materiais

### Formaldeído

Marca: Fmaia

Volume: 1000ml (1075 g)

#### **Máximo de impurezas:**

Resíduo após ignição: 0,015%

Cor (APHA): 15

Acidez (CH<sub>3</sub>COOH): 0,05%

Cloreto (Cl): 0,0005%

Sulfato (SO<sub>4</sub>): 0,005%

Metais pesados (Pb): 0,0005%

Ferro (Fe): 0,0005%

#### **Especificações:**

Estabilizante (CH<sub>3</sub>OH): 6,0-9,0%

Ensaio (HCHO): 36,0-38,0%

Densidade (g/ml a 25°C): 1,089-1,097

### Resorcinol

Marca: Vetec Química Fina

#### **Especificações:**

Teor: 99,0-100,5%

Subst. Insolúveis: máx 0,005%

Resíduo após ignição: máx 0,05%

Ácidos Tituláveis: Passa no Teste

### Carbonato de sódio

Marca: Synth

Massa: 1000g

#### **Máximo de impurezas**

Ferro (Fe): 0,01%

Insolúveis em HCl: 0,05%

Metais pesados (c/ Pb): 0,001%

Precip. por NH<sub>4</sub>OH: 0,01%

Substâncias oxidantes (c/ NO<sub>3</sub>): 0,005%

#### **Especificações**

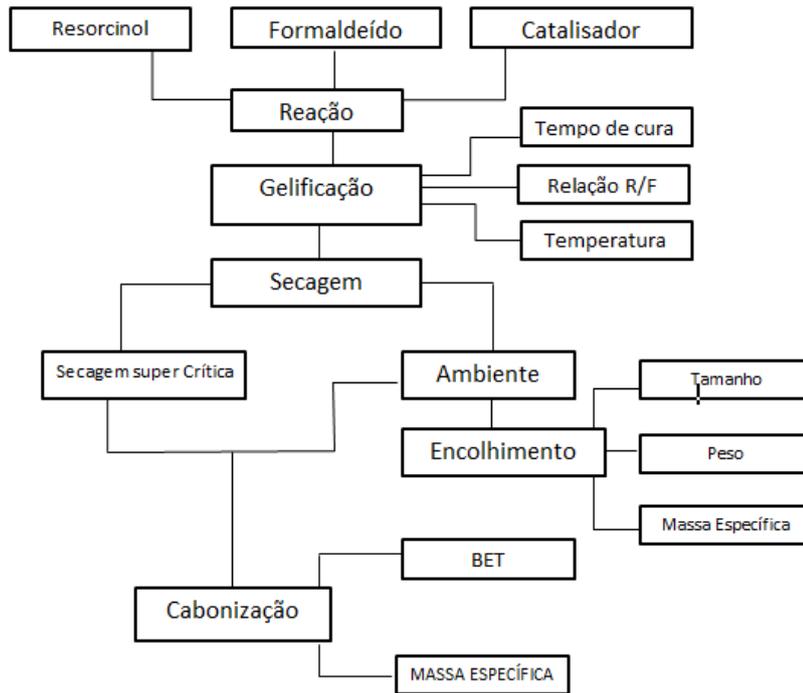
Teor (CaCO<sub>3</sub>): min 99,0%

P.M: 100,09

## 3. Metodologia

O projeto foi pautado em um planejamento de experimento fatorial chamado de planejamento 2<sup>3</sup>, onde são realizados 8 amostras. Optou-se por realizar as amostras em duplicadas para calcular o desvio e possíveis erros do operador ao final das sínteses. Assim, totalizando 16 experimentos.

No esquema abaixo está descrito a metodologia de obtenção do gel, compreendendo desde a síntese do gel, os processos de secagem e métodos de análise de resultados.



A tabela abaixo esboça como o planejamento de experimento fatorial foi realizado, pautando-se em três variáveis: tempo de cura, temperatura e catalisador.

Variáveis	-1	+1
Tempo de Cura ( $x_1$ )	3 dias	7 dias
Temperatura ( $x_2$ )	70	90
Catalisador ( $x_3$ )	50x	200x

Planejamento fatorial completo  $2^3$

$N^\circ$ exp.	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

#### 4. Síntese do Gel

Seguindo as proporções dadas pela tabela acima, e mantendo as devidas purezas de acordo com os fabricantes a síntese Sol-Gel foi realizada. Objetivando a melhor formulação e guiando-se pela revisão da literatura, manteve-se a relação de 1 mol de resolcinol para 2 mols de formaldeído para todas as sínteses. Utilizou-se como solvente 10 mL de água deionizada, e variou-se a quantidade de catalizador de acordo com o planejamento de experimento. Todas as amostras foram agitadas por 40 minutos em temperatura ambiente. Após a agitação as amostra eram coletadas em um tubo de ensaio e eram vedados com rolhas e fita adesiva.

A solução quando finalizada apresentava-se translúcida variando esta característica de acordo com a quantidade de catalisador adicionado e após a agitação a solução apresentava-se rosáceas.

As amostras gelificaram conforme estabelecido no planejamento, tempo de cura e temperatura. Por final sofriam carbonização e eram encaminhadas para análise BET.

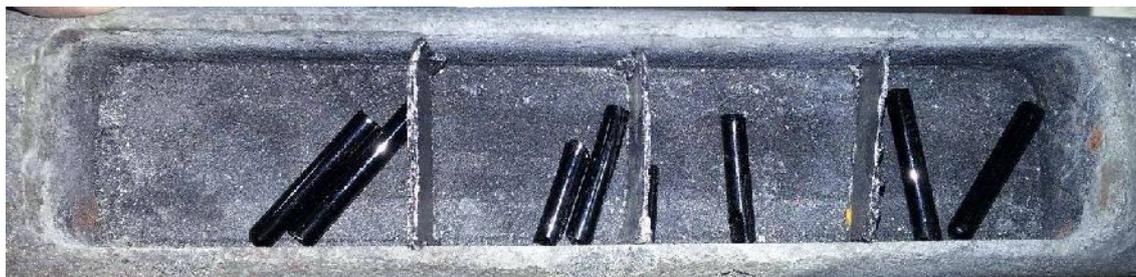


Figura 2. Experimentos 2,3,4 e 5 com síntese completa. Mistura, Gelificação, Secagem e Carbonização.

##### 4.1 Resultados de sínteses

As primeiras amostras se distanciaram da formulação ideal, descoberta posteriormente, pois durante o planejamento inicial da síntese continham 30mL do solvente água. A amostra apresentava-se gelatinosa, flácida, úmida e de cor rosácea diferindo da literatura.

Uma nova revisão da literatura foi realizada e obteve-se a proporção de 10mL. O erro foi observado pois fenólicas são marrons e apresentam geis firmes, não úmidos a ponto de ser manuseados e não flácidos. Abaixo segue foto do gel mostrando o erro descrito.

Figura 3. Amostras com 30mL de solvente. Flácidas, úmidas e de cor rosácea.





Figura 4. Amostra com 10mL de solvente. Aspecto firme, marron e seco.

Após a cura o gel deve ser retirado do tubo para secagem, contudo devido a forte aderência do material a parede do tubo fazendo que o gel quando retirado sofre-se algumas rupturas comprometendo suas futuras análises foi necessário contornar essa situação. A princípio usou-se o desmoldador estearina mas não apresentou resultado satisfatório. Para contorna a situação, os tubos de ensaio foram substituídos por tubos de polipropileno e assim foram retirado com geometria regular e sem danos.

## 5. Resultados

O processo Sol-Gel realizado segundo o planejamento de experimento trabalhou com três variáveis: tempo de cura, temperatura e quantidade de catalizador. A melhor formulação obtida foi com a proporção R/C de 200 e temperatura de 90°.

O resultado esperado está de acordo com a literatura cuja afirma melhor temperatura é 85° e relação R/C 200.

Utilizou-se a secagem ambiente dentre a supercrítica, pois diferente do que dizia a literatura antiga, o método de secagem interfere pouco quando se objetiva maior volume de poros e área superficial. Assim, dado ao custo oneroso do processo supercrítico e seu baixo resultado dentro as variaveis analisadas, todas as amostras sofreram o processo de secagem ambiente.

Verificou-se que o Ph tem grande influência na regularidade dos poros e sua quantidade. Utilizando um catalisador básico, observou-se que as amostras com relação R/C de 200 apresentaram melhores resultados quando analisados geometria e volume de poros.

O gráfico abaixo mostra que durante a secagem, conforme o passar dos dias o Ph da solução variava. Os experimentos que inicialmente foram adicionados mais catalisador (experimento 2 e 4) obtiveram maior valor de Ph e maiores variações deste. Esses resultados se devem ao caráter básico do catalisador ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sua atuação como solução tampão. Comparando que os experimentos 2 e 4 possuem quatro vezes mais catalisador que os experimentos 1, 3 e 5, o Ph não variou em grandes proporções.

Quando os géis eram retirados dos tubos, os que apresentavam mais quantidade de catalizador estavam rodeados por solvente e discretamente mais umidos aqueles com relação R/C 50x.

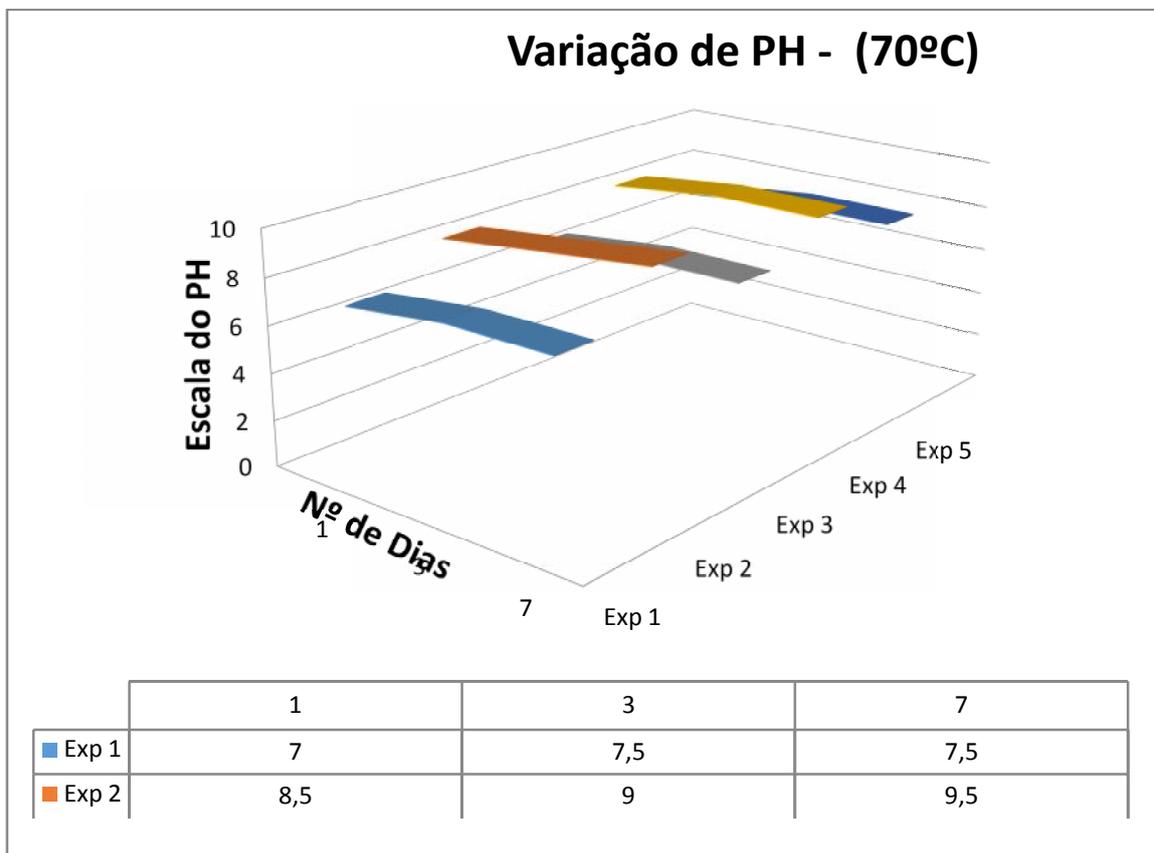
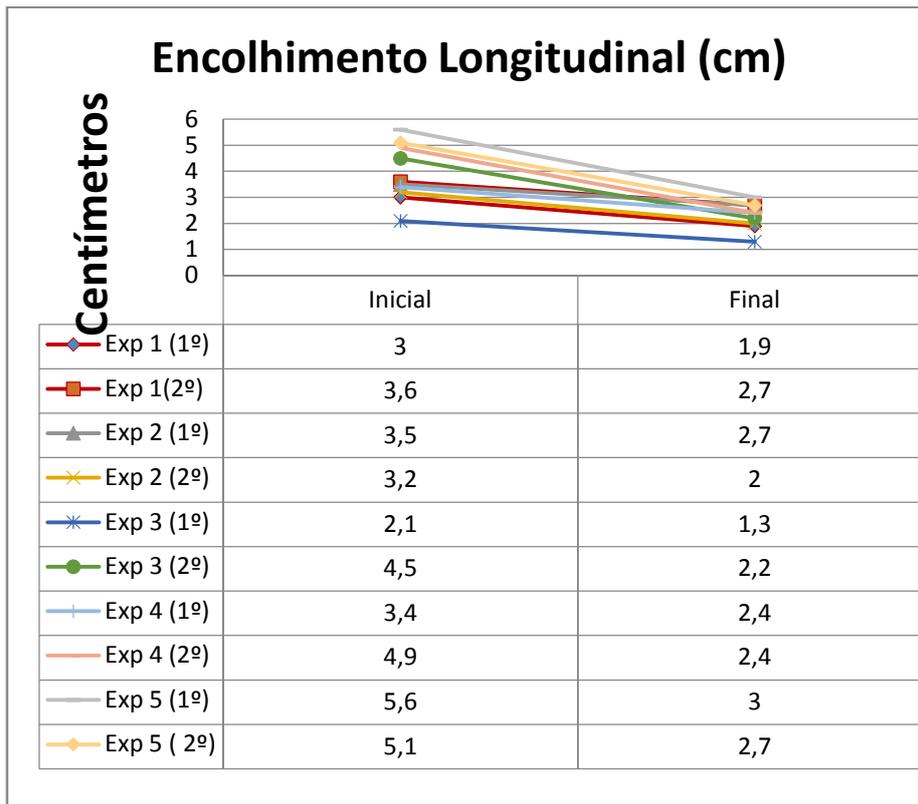


Figura 2.

Analisando o encolhimento do material, observamos que o encolhimento do diâmetro se manteve constante em todas as amostras, variando de 0,9cm para 0,4 cm.

Quando analisamos o encolhimento longitudinal observamos que em média o gel encolhe 60,941%. Esse encolhimento acentuado é desfavorável para a regularidade do material pois as ligações cruzadas durante a síntese são rompidas o que compromete muito o resultados final.



Analisando as amostras com 30mL de solvente, a densidade encontrada foi próximo a esperada. Calculado o volume de poros e densidade do material pela equação:

$$\text{Volume de Carbono} = \frac{m_{\text{carbono}} \cdot m_p \text{ gel}}{m_p \text{ carbono}}$$

Densidade:

$$d = \frac{m}{v} = 1,14 \text{ g } \square \text{ c}$$

$$\text{VolumedeCarbono} = \frac{(1,0,05)}{1,5} = 3\%$$

$$100\% - 3\% = 97\%$$

Assim, apesar da formulação se distanciar da formulação ideal o resultado obtido foi extremamente satisfatório, estando dentro dos valores da literatura.



Figura 3. Géis com 30mL de solvente após carbonizados. Sofreram grande expansão.

## 5.1 Resultados por análise BET

As amostras foram analisadas via método BET pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Inpe com o uso de nitrogênio a temperatura de 22°C.

### **Experimento 5:**

Massa da amostra analisada: 0,336g

#### Área de Superfície

Análise em um único ponto:  $P/P_0 = 0.301595766 : 26.8637 \text{ m}^2/\text{g}$

Ánálise de superfície BET:  $26.2083 \text{ m}^2/\text{g}$

#### Volume de poro

Único ponto de absorção com volume total de poros menos que 2.5946nm de diâmetro:  
 $P/P_0 = 0.301595766:0.013667 \text{ cm}^3/\text{g}$

#### Tamanho do Poro

Adsorption average pore width (4V/A by single point):  $2.03507 \text{ nm}$

#### Tamanho da nanopartícula

Average Particle Size  $228.9355 \text{ nm}$

### **Experimento 4:**

Massa da amostra analisada: 0,3616g

#### Área de Superfície

Análise em um único ponto:  $P/P_0 = 0.302381375:16.9341 \text{ m}^2/\text{g}$

Área BET de superfície:  $16.4260 \text{ m}^2/\text{g}$

#### Volume de Poro

Único ponto de absorção com volume total de poros menos que 2.5991nm de diâmetro:  
 $P/P_0 = 0.302381375:0.008625 \text{ cm}^3/\text{g}$

#### Tamanho do Poro

Adsorption average pore width (4V/A by single point):  $2.03736 \text{ nm}$

#### Tamanho da nanopartícula

$365.2747 \text{ nm}$

Para calcular o volume de poro utilizamos a seguinte fórmula

$$V = \frac{\%massa \times densidade \text{ do gel}}{densidade \text{ do carbono}}$$

## 6. Publicações do artigo

O presente trabalho será publicado no XV Sbpmat – setembro/2016. Sociedade brasileira de pesquisa de materiais.

O congresso reúne as últimas novidades no âmbito de compósitos, e finaliza o ciclo de pesquisa do Aerogel iniciado em Setembro de 2015.

## 7. Conclusão

Conclui-se do projeto que o Aerogel pode ser a grande aposta quando se trata de compositos nanotecnológicos. O material a base de carbono apresenta uma baixíssima massa específica devido sua alta quantidade de poros, conferindo uma alta capacidade de atuar como isolante entre outras aplicações. Ainda, seu alto volume/tamanho de poro como mostrado na análise por BET e também sua alta área superficial o classifica como um material extremamente eficiente quando se busca obter volume/quantidade de poros.

Concluimos que o método de secagem supercrítica não confere grandes melhoras quando comparadas o método de secagem ambiente. Apesar da amostra sofrer grande encolhimento quando secada em temperatura ambiente o que compromete regularidade dos poros devido as suas ligações cruzadas, isso não comprometeu nossos resultados pois buscamos área superficial e o volume de poros.

O Ph é uma variável que interfere significativamente para um bom resultado. Segundo as análises de BET observou-se que quando maior a quantidade de catalisador maior o volume de poros, menor a massa específica e maior regularidade nos poros.

Observou-se macroscopicamente que quanto maior o tempo de agitação maior será a homogeneidade da mistura e seu Ph, o que confere maior módulo de Young segundo a revisão da literatura.

A descoberta de um material adequado para armazenagem das amostras esteve entre os principais impasses para o andamento da pesquisa pois não haviam registros de qual tipo de material era armazenado as amostras prontas.

Analisando os desvios das amostras realizadas em duplicidade, concluímos que sofreram pequena alteração quando analisadas via BET portanto pequenos erros não comprometem o resultado final.

## Bibliografia

1. Bheekhun, Talib R. A., Roshdi M. H., Aerogels in Aerospace: An Overview. Sci. 2013, Malaysia.
2. Czakkel O., Marthi K., Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels, Hungary, 2005.
3. Gross J., Scherer W. G., Elastic properties of crosslinked Resorcinol-Formaldehyde gels and Aerogels USA, 1996
4. Lewicki P. J., Fox A. C., Worsley A. M., On the synthesis and structure of Resorcinol-Formaldehyde polymeric networks – Precursors to 3D-carbonomacroassemblies, USA, 2015
5. Park H., Seo J., Kim M., Baek S. H., Shim E. Sang, Development of a carbon foam supercapacitor electrode from Resorcinol-Formaldehyde using a double templating method, Republic of Korea, 2014.
6. Rodrigues C. Sandra, Whitley R., Mendes A., Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes based on Resorcinol-Formaldehyde resin, USA, 2014.
7. Saliger, Bock, Petricevic R., Tillotson T., Geis S., Fricke J., Carbon Aerogels dilute catalysis of Resorcinol with Formaldehyde, Germany, 1997.
8. Pekala, R. W.; Kong, F. M.; Rev. Phys. Appl. 1989, 50, C4-33.
9. Pekala, R. W.; J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221.