

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Xerogéis/Aerogéis à base de resorcinol/formaldeído com adição de surfactante

Bolsista: Fernanda Galhardo

Orientador(a): Luiz Cláudio Pardini

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 até Julho de 2016.

### Resumo

Este projeto tem como objetivo preparar e caracterizar aerogéis de carbono com base no volume de poros obtido. Os materiais foram sintetizados após um planejamento fatorial de experimentos, onde foi possível supor a melhor formulação para síntese. Os reagentes utilizados foram resorcinol, água, formaldeído e um adicional de surfactante, na tentativa de obter maior regularidade dos poros, como também diminuição da tensão superficial nos capilares. Teoricamente, um aerogel é assim denominado após passar pelo processo de secagem supercrítica na presença de gás carbônico. Este tipo de secagem tem papel fundamental na porosidade do material, uma vez que resulta em baixo encolhimento da estrutura. Sabemos que a redução de volume do material durante a secagem é decorrente de forças capilares nos poros. Sendo assim, discutiu-se neste trabalho a possibilidade de minimização da tensão superficial através da adição de surfactante, e conseqüente baixo encolhimento de rede. Porém, foi estudado que o encolhimento da estrutura depende de outros fatores além da tensão superficial, como por exemplo, a resistência do material medida pelo módulo de compressão.<sup>[1]</sup> Como resultado, foi obtido que maiores tempos de cura e maiores temperaturas geram energias suficientes e favoráveis à formação de ligações cruzadas. Tais ligações cruzadas garantem uma maior resistência à estrutura do gel, o que diminui o encolhimento final.

## 1. Introdução

O aumento da preocupação com o meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias que sejam capazes de armazenar energia. Entre elas, destacamos a possibilidade de uso do aerogel como supercapacitor. O aerogel consiste em um material sólido, com baixa densidade, alta área superficial e alto volume de poros. Tais características garantem propriedades como bom isolamento térmico e elétrico.

O processo de produção do aerogel é conhecido como *Sol-Gel* e consiste inicialmente na síntese por meio de uma reação de adição e posterior reação de condensação, melhor apresentadas na Figura 2. Após agitação e tempo de cura de 3 a 7 dias, sob temperatura normalmente em torno de  $85^{\circ}\text{C}$ , ocorre a formação do gel. Este gel é uma rede sólida circundada por um solvente, que no caso é água. Para obtenção do material poroso e com baixa densidade, é necessário a remoção do solvente que ocorre por meio da secagem.

Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel quando submetido à secagem a pressão ambiente ou para um aerogel quando é submetido à uma secagem acima da pressão e temperatura críticas. Após a secagem, o xerogel ou o aerogel obtido também passa por um processo de calcinação, para remover possíveis componentes orgânicos decorrentes da reação. A Figura 1 mostra as principais diferenças no procedimento para obtenção de xerogel e de aerogel, bem como dados a respeito do encolhimento da estrutura ( $S$ ) em cada processo.

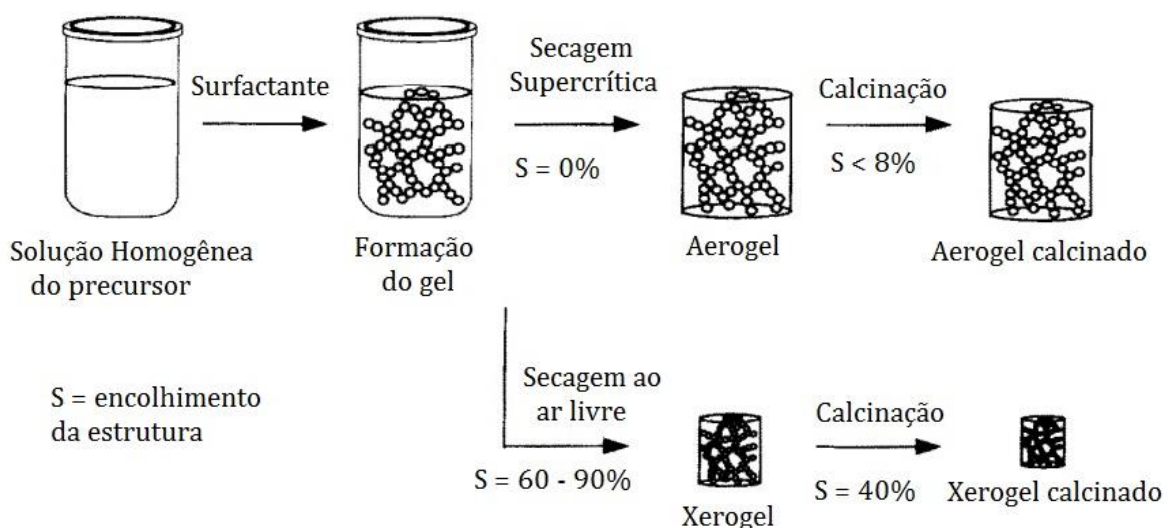


Figura 1: Comparação de processos de obtenção de aerogel e xerogel, com base na estrutura final dos materiais. [2]

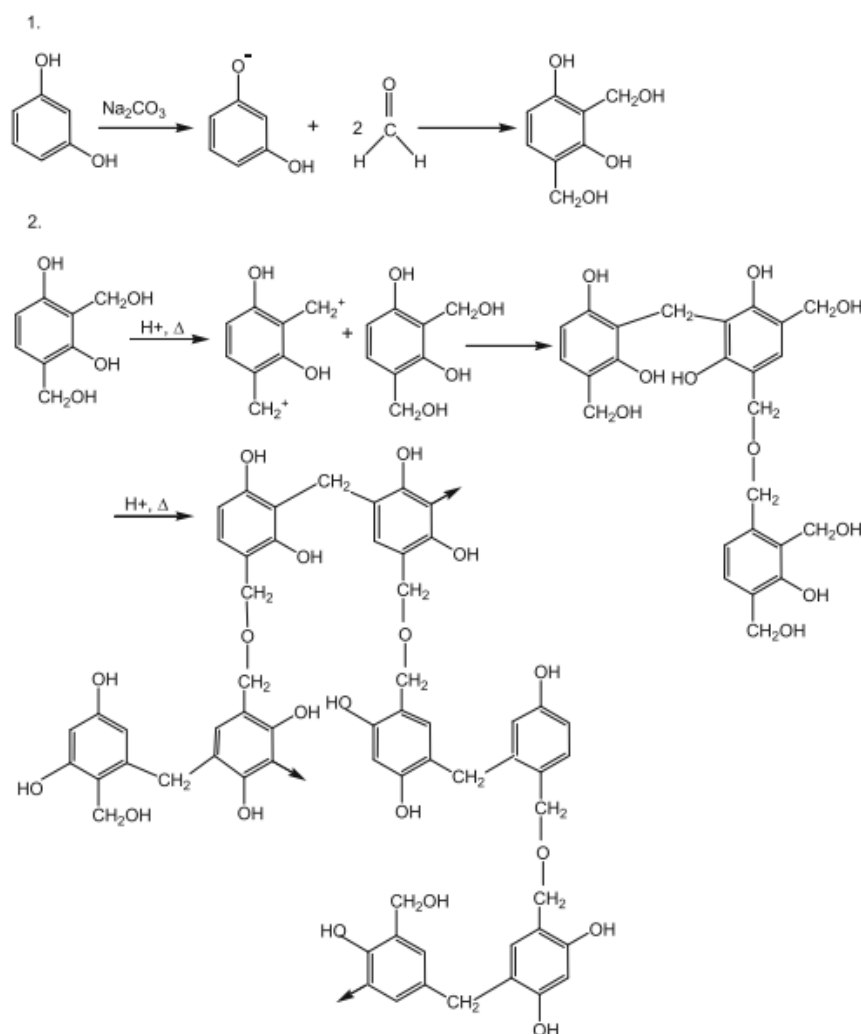


Figura 2: Mecanismo da síntese do aerogel, a) reação de adição do resorcinol ao formaldeído; b) reações de condensação.<sup>[3-4]</sup>

No artigo publicado por Dingcai Wu e Ruowen Fu<sup>[1]</sup>, os autores também estudaram a possibilidade de substituição da secagem supercrítica pela secagem ambiente com adição de surfactante. Na introdução teórica do trabalho em questão, parte-se do pressuposto que o baixo encolhimento de rede durante à secagem deve-se à três principais fatores: específico e adequado volume de poros, força de rede apropriada e diminuição da tensão superficial.

Os autores acompanharam a secagem medindo o volume de água desorvido em amostras com diferentes porosidades (microporosidade e nanoporosidade). Pela Figura 3, foi constatado que o aumento da velocidade de desorção é devido ao declínio da tensão superficial da água, resultante da adição do surfactante, especialmente na amostra nano-OG-CTAB.

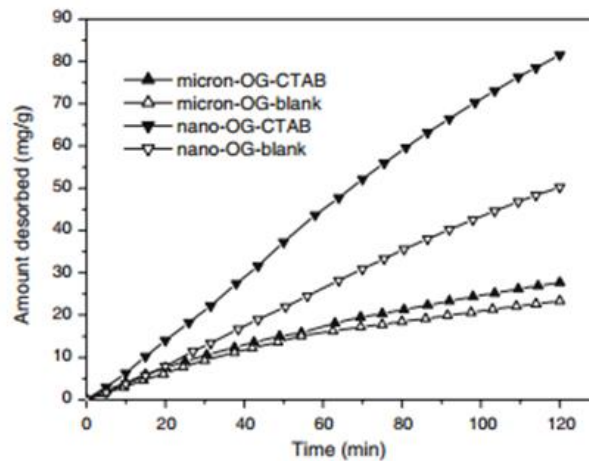


Figura 3: Taxa de dessorção de géis orgânicos sob temperatura de 50°C.<sup>[1]</sup>

Em termos numéricos, os géis com microporosidade tiveram diminuição de 0.1% no encolhimento após a adição do (micron-OG-blank: 6.0%, micron-OG-CTAB: 5.9%). Enquanto para os géis com nanoporosidade, o encolhimento na secagem após a adição do surfactante diminuiu 1.2% (nano-OG-blank: 27.8%, nano-OG-CTAB: 26.6%). Portanto, a redução da tensão superficial em decorrência do surfactante gerou uma diferença muito pequena na contração das amostras durante a secagem.

Neste artigo também foi estudada a influência da força de rede no processo de retração do material. Diferentemente da tensão superficial, a força de rede se apresentou como um fator decisivo no tamanho final da estrutura, conforme indicado na Tabela 1. Quando o módulo de compressão é baixo (3 MPa), o encolhimento da estrutura é alto (28.5%). Enquanto que para 166 MPa, o encolhimento da estrutura é baixo (6.4%). Assim, para que a secagem ambiente seja efetiva, é preciso que as amostras possuam grande força de rede.

Tabela 1: Efeito da força de rede no encolhimento dos xerogéis.<sup>[6]</sup>

Amostra	Porcentagem em peso de resorcinol e formaldeído (%)	Resistência Mecânica (MPa)	Encolhimento (%)
1	20	3	28.5
2	30	26	21.9
3	40	166	6.4
4	50	407	5.0

## 2. Materiais

Tabela 2: Especificações técnicas do reagente formaldeído utilizado

Marca: Fmaia	
Volume: 1000ml (1075 g)	
<b>Máximo de impurezas:</b>	<b>Especificações:</b>
Resíduo após ignição: 0,015%	Estabilizante (CH <sub>3</sub> OH): 6,0-9,0%
Cor (APHA): 15	Ensaio (HCHO): 36,0-38,0%
Acidez (CH <sub>3</sub> COOH): 0,05%	Densidade (g/ml a 25°C): 1,089-1,097
Sulfato (SO <sub>4</sub> ): 0,005%	
Metais pesados (Pb): 0,0005%	
Ferro (Fe): 0,0005%	

Tabela 3: Especificações técnicas do reagente resorcinol utilizado

Marca: Vetec Química Fina	
<b>Especificações:</b>	
Teor: 99,0-100,5%	Resíduo após ignição: máx 0,05%
Subst. Insolúveis: máx 0,005%	Ácidos Tituláveis: Passa no Teste

Tabela 4: Especificações técnicas do catalisador carbonato de sódio utilizado

Marca: Synth	
Massa: 1000g	
<b>Máximo de impurezas</b>	<b>Especificações</b>
Ferro (Fe): 0,01%	Teor (CaCO <sub>3</sub> ): min 99,0%
Insolúveis em HCl: 0,05%	P.M: 100,09
Metais pesados (c/ Pb): 0,001%	
Precip. por NH <sub>4</sub> OH: 0,01%	
Substâncias oxidantes (c/ NO <sub>3</sub> ): 0,005%	

Tabela 5: Especificações técnicas do surfactante dodecil sulfato de sódio utilizado

Marca: CAAL	
Fórmula química: C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> SNa	
<b>Especificações:</b>	
Código: 18123	
PM: 288,49	

### 3 Métodos

#### 3.1 Síntese

Seguindo as proporções dadas pelo planejamento de experimento e considerando a pureza dos reagentes dada pelos frascos, segue-se a síntese. A princípio, e desejando-se saber qual formulação possui maior rendimento, o solvente utilizado foi água destilada na proporção de 0,1 g de resorcinol para 1 ml de água. Como as amostras foram feitas primeiramente em tubos de ensaio, foi estabelecido 10 ml de água como ponto de partida para os cálculos.

Mantendo a relação de 1 mol de resorcinol para 2 mol de formaldeído, para 1 g de resorcinol foi preciso 3,34 ml de formaldeído medido por uma proveta. Essas quantidades são as mesmas em todas as sínteses, mudando somente o total de catalisador utilizado, dado pelo planejamento de experimento. A massa de surfactante utilizada foi 10% da soma de resorcinol, formaldeído e catalisador. Após a mistura, os reagentes foram submetidos à agitação magnética por 40 minutos.

A mistura dos reagentes em solução aquosa se apresentou branca, ficando menos translúcida para proporções de catalisador maiores. Posteriormente, foi selada em tubos de silicone com rolha e fita adesiva, capaz de resistir à alta temperatura durante a cura. Cada amostra ficou gelificando pelo tempo e temperatura determinado pelo planejamento, apresentado na Tabela 6. Segue abaixo as fotos dos géis obtidos logo após o tempo de cura.

Tabela 6 - Planejamento de experimento com as relações molares utilizadas para síntese.

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	C/(C+R) (mol/mol)	Temperatura (°C)	Tempo (dias)
9	1	0	1	0,0205	70	4,5
2	2	1	1	0,0400	50	2
6	3	1	1	0,0400	50	7
1	4	1	1	0,0010	50	2
8	5	1	1	0,0400	90	7
5	6	1	1	0,0010	50	7
4	7	1	1	0,0400	90	2
3	8	1	1	0,0010	90	2
7	9	1	1	0,0010	90	7
10	10	0	1	0,0205	70	4,5

### 3.2 Caracterização dos géis

Durante o tempo de cura, foi feito o acompanhamento da mudança de pH, através de papel tornassol. Ao final do tempo de cura, os géis foram retirados e tiveram suas massas e geometrias medidas. Esses dados foram importantes para analisar a influência do catalisador básico na solução, como também o volume de poros estimado por geometria.

## 4. Resultados

### 4.1 Géis formados

Como o porta amostra utilizado foi de silicone, os géis não ficaram aderidos à superfície, o que garantiu geometria bastante regular e sem danos dos géis após serem retirados da estufa (Figura 4). Além disso, apesar da alta concentração relativa de surfactante utilizado (10%) a parte interna dos géis ficou homogênea (Figura 5), sendo assim, o dodecil sulfato de sódio se mostrou um ótimo surfactante para bases poliméricas.



Figura 4: Gel logo após ser retirado da estufa, onde foi processada a cura no tempo e temperatura específicas.



Figura 5: Parte interna do gel logo após ser retirado da estufa. Estrutura interna homogênea.

### 4.2 Encolhimento de rede

Conforme dito anteriormente, o objetivo desse trabalho é tentar reduzir o encolhimento da estrutura do gel com a secagem ambiente. Se os resultados se apresentarem favoráveis, pode-se pensar em uma substituição do processo de secagem supercrítica para a secagem ambiente, com adição de surfactante. O processo de secagem ambiente apresenta

vantagens em relação à secagem supercrítica, uma vez que não é preciso altas pressões e tempos longos (3 a 4 dias) necessários para a troca de solvente compatível com gás carbônico, possui menor custo de processamento e ausência de periculosidade. [6]

Como os parâmetros comparativos analisados foram apenas a temperatura, tempo de cura e concentração de catalisador, não foi possível obter valores de encolhimento em relação à secagem supercrítica. Porém, entre as amostras sintetizadas, houve diferença no encolhimento para esses diferentes parâmetros. As tabelas abaixo mostram os resultados, onde S é o volume final do xerogel sobre o volume do gel, e R é a perda de massa durante a secagem. As amostras cujos dados estão em branco estão sendo refeitas nesse mês de Julho.

Tabela 7 – Comparativo de volumes do gel e do xerogel após 7 dias de secagem ambiente

m Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	Tempo de cura (dias)	T (°C)	Antes da secagem (gel)			Xerogel (1 semana)			S (%)
			D (cm)	C (cm)	V (cm <sup>3</sup> )	D (cm)	C (cm)	V (cm <sup>3</sup> )	
0,0202147	5	70	-	-	-	-	-	-	-
0,04011	2	50	1,1	5,5	5.2268	0,65	2,7	0.89594	82,8587
0,04011	7	50	1,1	5	4.7517	0,5	2,5	0.49087	90
0,001	2	50	1,1	5,5	5.2268	0,5	2,7	0.53014	89,857
0,04011	7	90	-	-	-	-	-	-	-
0,001	7	50	-	-	-	-	-	-	-
0,04011	2	90	1,1	5,5	5.2268	0,6	2,9	0.81996	84,313
0,001	2	90	1,1	6,2	5.8921	0,7	3,2	1.2315	79,099
0,001	7	90	-	-	-	-	-	-	-
0,020147	5	70	-	-	-	-	-	-	-
0,020147	8	50	1,1	6,1	5.7970	0,6	3,0	0.84823	85,368

Os maiores valores de S foram encontrados para as amostras cujos tempo de gelatinização foram maiores. Mesmo aquelas amostras cujas temperaturas de curas foram elevadas (90°C), sem um tempo de cura grande, somente a temperatura alta não é capaz de atribuir resistência para a estrutura e evitar, assim, seu encolhimento. O tempo de gelatinização deve ser suficiente para que toda a reação de condensação ocorra (Figura 2b).





## 5. Conclusões

Entre as conclusões finais do trabalho, pode-se afirmar:

- 1) A secagem ambiente simplifica o processamento dos géis, uma vez que não é necessária a troca de solvente para acetona. Este procedimento só é válido quando as amostras são submetidas à secagem supercrítica na presença de gás carbônico, pois a acetona é compatível com esse gás.
- 2) Quanto maior o tempo de cura, menor o encolhimento final do xerogel obtido.
- 3) Mesmo na presença do agente surfactante, algumas amostras, especialmente as com menor temperatura de cura, apresentaram encolhimento significativo. Sendo assim, não é possível afirmar que a presença do surfactante e conseqüente diminuição das tensões superficiais nos capilares garantem que estrutura não se modifique.
- 4) Considerando que o tempo de cura tem papel crucial no encolhimento, é possível atribuir essa atuação devido ao favorecimento de ligações cruzadas no gel conforme a gelificação. Com maior quantidade de ligações poliméricas cruzadas, maior será a resistência da estrutura e, portanto, menor o encolhimento de rede.

## 6. Divulgação dos Resultados

Este trabalho será divulgado no congresso SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), que ocorrerá entre os dias 25 e 29 de Setembro de 2016, na cidade de Campinas.



## Referências

- [1] WU D.; FU R. Requirements of organic gels for a succesful ambient pressure drying preparation of carbono aerogels. *J Porous Mater*, 2008.
- [2] ANDERSON T. M; SAWYER P. S; RIECKER T. Surfactant-templated silica aerogels. - 1997.
- [3] LUISA M.; CERVANTES R. Some strategies to lower the production cost of carbon. *Springer Science+Business Media*. New York - 2014.
- [4] R.W. PEKALA; F.M. KON. A synthetic route to organic aerogels - mechanism, structure and properties. *J. Phys. Colloques 50* - 1989.
- [5] WORSLEY M. A; STATCHER J. H; BAUMANN T. F. Influence of sodium dodecylbenzene sulfonate on the structure and properties of carbon aerogels. *Physical and Life Sciences Directorate, Lawrence Livermore National Laboratory, CA - United States* - Março 2009.
- [6] PESSANHA, N. F. N.; COELHO, G. L. V. Anais do VIII CBEQIC, Blumenau, Brasil, 2009.