



Desenvolvimento e caracterização de xerogel de carbono

Mariany Ludgero Maia Gomes^{1a}, Gisele Aparecida Amaral-Labat¹, Ana Paula Silva Oliveira^{1b}, Isaías de Oliveira^{1c}, Maurício Ribeiro Baldan^{1c}

¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

^aAluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

^bAluna de Mestrado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

^cOrientador do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

mariany.ludgero@Inpe.br

Resumo. Neste trabalho, o xerogel de carbono é sintetizado para ser utilizado como suporte catalítico. O xerogel de carbono é um material orgânico poroso e foi obtido a partir da reação do tanino com formaldeído na presença do surfactante F-127 Pluronic. O pH do sistema foi ajustado para 3 para obter a porosidade desejada. Os valores da área superficial foram superiores a 900 m²/g. A análise morfológica realizada por MEV-FEG confirmou a presença de esferas dispostas em uma estrutura tridimensional. Os difratogramas (DRX) evidenciaram a estrutura amorfa do carbono poroso. A Espectroscopia Raman mostrou a presença da banda D ao redor de 1340 cm⁻¹, indicando uma estrutura desordenada que pode proporcionar ao catalisador boa interação metal-suporte. Os resultados XPS estão de acordo com os resultados de Ramam e DRX, uma vez que foi confirmada a presença de oxigênio oriundo de grupos funcionais presentes na superfície do material.

Palavras-chave: Xerogel de carbono; Processo renovável; Suporte catalítico.

1. Introdução

Géis de carbono são materiais monolíticos, com alta porosidade e que possuem uma ampla variedade de aplicações, como, por exemplo, suporte para catalisadores devido à sua estabilidade química [Amaral *et al.*, 2013], [Amaral *et al.*, 2015] e [Long *et al.*, 2008]. A síntese do xerogel compreende em uma reação de policondensação com secagem subsequente sob condições subcríticas. No entanto, o pH da solução precursora desempenha um papel predominante nas propriedades do gel de carbono obtido, onde alterações nesse parâmetro podem, ou não, levar a um gel altamente poroso [Calvo, Menéndez e Arenillas, 2011].

O gel de carbono sintetizado e utilizado neste trabalho foi o xerogel derivado do sistema tanino-formaldeído. Uma das vantagens de se utilizar o tanino como fonte de carbono, é o fato do mesmo ser uma matéria-prima de origem natural e orgânica, e



apresenta-se como precursor barato e renovável [Amaral *et al.*, 2013], [Amaral *et al.*, 2015] e [Long *et al.*, 2008]. Os xerogéis têm algumas propriedades especiais, como área de superfície alta e tamanho de poro controlável, que o torna adequado para uso como suporte para nanopartículas metálicas [Maldonado-Hódar, Pérez-Cadenas, Moreno-Castilla, 2003].

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa foi elaborar um xerogel do sistema tanino-formaldeído, com alta área superficial, para futuramente como suporte catalítico, promover uma melhor dispersão metálica do Cu.

2. Metodologia

A preparação do xerogel orgânico utilizado neste trabalho já foi descrita em trabalhos anteriores [Amaral *et al.*, 2013] e [Amaral *et al.*, 2015]. O pH da solução foi ajustado para 3 com ácido sulfúrico. A solução foi deixada para gelatinização e envelhecimento, em recipientes fechados, em estufa a 85°C por 5 dias. Após esse período, o material foi retirado do forno e seco em temperatura ambiente por 5 dias. A carbonização do xerogel foi realizada em um forno tubular em atmosfera inerte de argônio a 900°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A amostra de xerogel de carbono foi nomeada como XCTF. O material resultante foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV-FEG (modelo TESCAN MIRA 3); medições de adsorção de N₂ foram realizadas em baixa temperatura - N₂ líquido (-196 °C) no instrumento ASAP 2020 Plus – Micromeritics. Antes dos experimentos de adsorção-dessorção, as amostras foram degaseificadas em vácuo a 200 °C por 48 h; Difração de Raios X - DRX (X-PERT PRO; fonte de radiação Cu (CuK α = 1.5405 Å)). Para as análises de Espectroscopia Raman, foi usado um espectrômetro Raman Horiba, modelo Laboram HR evolution mode, com excitação no comprimento de onda de 514 nm. Os espectros resultantes foram obtidos na faixa de 200 a 400 cm⁻¹. As análises de XPS foram realizadas com um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD equipado com uma fonte de raios X monocromática de Al K α (1486,6 eV) a uma potência de 120 W (operando a 30 μ A e 12 kV).

3. Resultados e Discussão

A amostra de XCTF foi analisada morfológicamente (Figura 1).

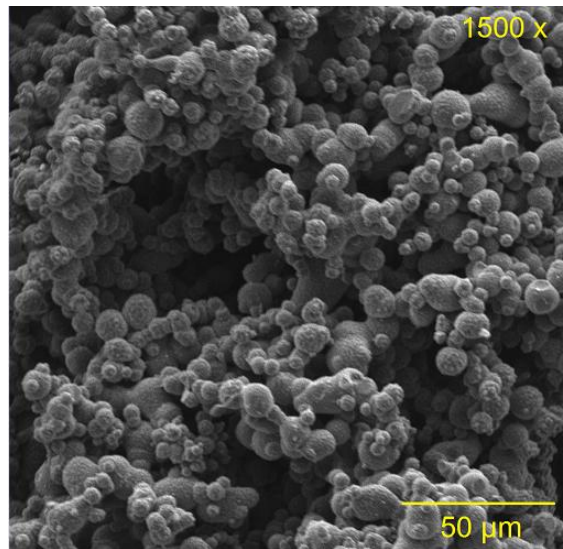


Figura 1: Imagens SEM-FEG da amostra XCTF.

A imagen SEM-FEG, apresentada na Figura 1, mostra nódulos esféricos dispostos em uma estrutura tridimensional, típica dos xerogéis de carbono do sistema tanino-formaldeído [Braghioli *et al.*, 2019]. Os nódulos estão relacionados à concentração de tanino e, principalmente, ao pH no meio de reacional [Braghioli *et al.*, 2019]. Todos esses fatores controlam as propriedades finais do material após o processo de carbonização.

As isotermas de N₂ (adsorção/desorção) da amostra em estudo é do tipo I (Figura 2) de acordo com a classificação IUPAC, mostrando grande relação com a microporosidade. A histerese indica a presença de mesoporosidade devido ao fenômeno de condensação capilar [Sing *et al.*, 2008]. O resultado aqui apresentado é uma área de superfície, superior a 900 m²/g para o xerogel de carbono obtido.

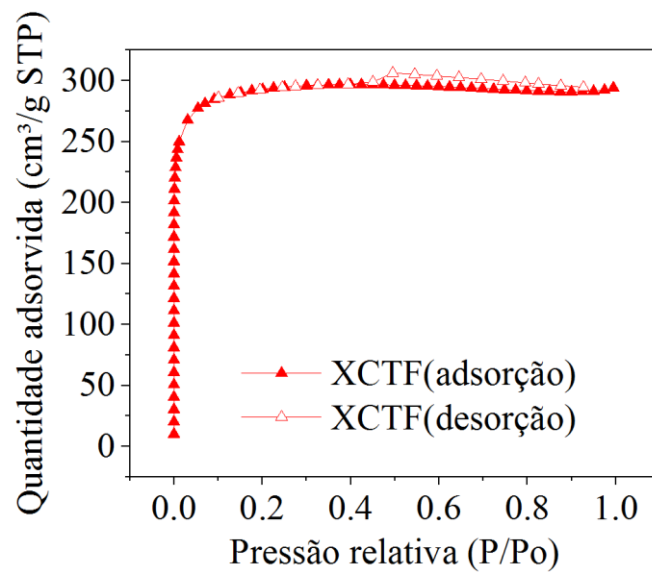


Figura 2: Adsorção de nitrogênio: isotermas de dessorção e adsorção a 77 K (símbolos fechados e abertos, respectivamente).

A distribuição de tamanho de poro foi calculada utilizando-se do método DFT (*Density Functional Theory*) (Figura 3). A amostra de XCTF possui poros menores de 1 nm, ou seja, toda a área superficial do material é proveniente da microporosidade.

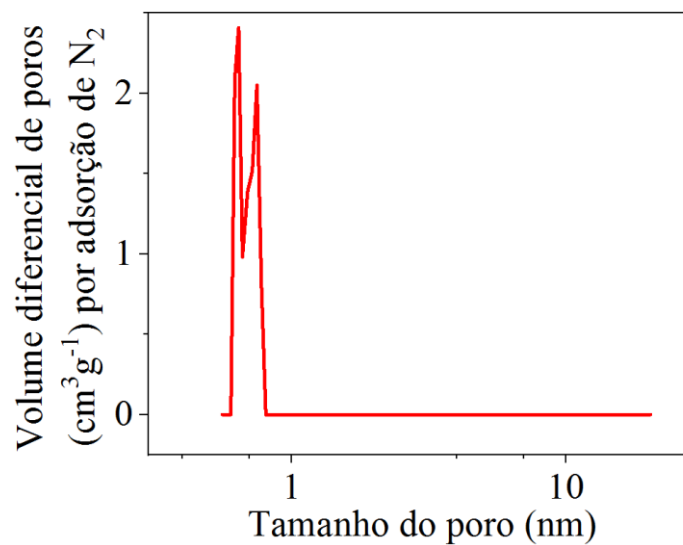


Figura 3: Distribuição do tamanho dos poros, calculada a partir do método DFT (*Density Functional Theory*) para amostra XCTF.



A amostra em estudo foi analisada por difração de raios X (DRX) (Figura 4). O material XCTF exibiu picos $2\theta = 25.3^\circ$ (002) e $2\theta = 44.3^\circ$ (100), característicos dos planos basais gráfiticos [Yue, Arenillas e Irvine, 2016]. Após o processo de carbonização a 900°C , se manteve o caráter amorfo da estrutura de xerogel. A presença dos picos mencionados indica uma baixa cristalinidade, o que prevê um material com alta área superficial.

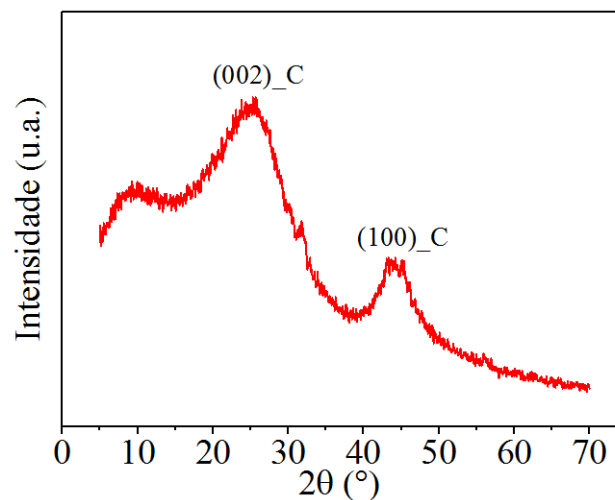


Figura 4: Espectros Raman da amostra XCTF após o processo de carbonização.

A fim de avaliar a integridade estrutural, a amostra foi analisada por espectroscopia Raman. Através da espectroscopia Raman, é identificado um pico em 1340 cm^{-1} , denominado "banda D", que é atribuído à presença de uma estrutura de carbono desordenada, onde há vibrações das ligações nos planos sp^2 . A banda D é conhecida como banda da "desordem" ou banda amorfa. Aproximadamente 1600 cm^{-1} , observa-se a "banda G", atribuída as vibrações das ligações sp^2 do carbono na estrutura. Observa-se no espectro (Figura 5) o pico de uma estrutura de carbono desordenada.

O sinal Raman da banda D é mais intenso. Este é um indicativo de material que apresenta estrutura desorganizada. Tal fato pode ser explicado pelo processo de carbonização que introduz defeitos em sua estrutura cristalina e pela presença de alguns grupos funcionais presentes na estrutura do material. É importante ressaltar que do ponto de vista catalítico, a presença desses grupos funcionais é importante, pois promove a interação entre a superfície do suporte e a molécula a reagir no catalisador, especialmente se tais grupos forem de caráter ácido fraco a moderado. Outro fator importante, no que tange a presença de tais grupos, é que eles conferem melhor interação metal-suporte, e consequentemente o aumento da estabilidade térmica ao catalisador.

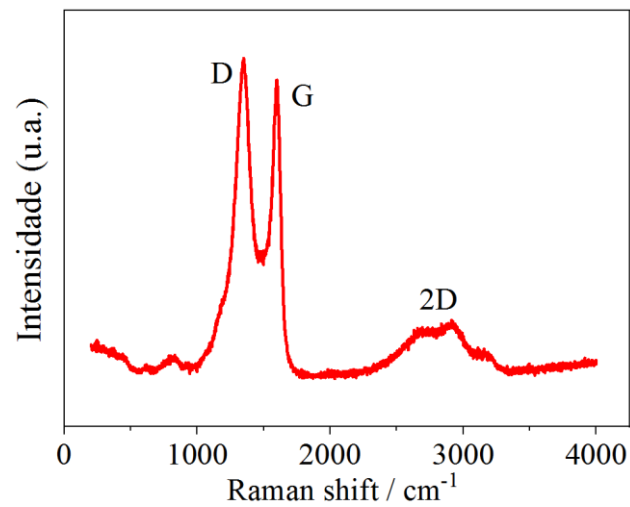


Figura 5: Espectros Raman da amostra XCTF.

Com a finalidade de estudar a superfície do material e identificar os elementos presentes, foi realizada a análise XPS. O espectro *survey* (Figura 6) resultante, apresentou dois picos, relacionados aos elementos, C (1s) e O (1s) na energia de ligação 286,4 eV e 531 eV.

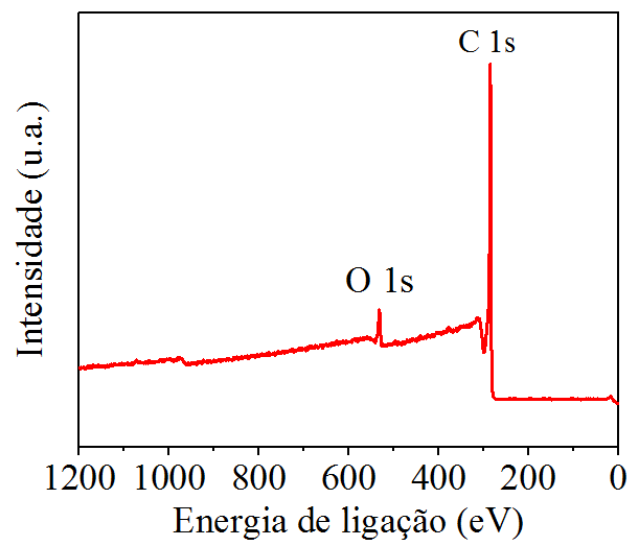


Figura 6: Espectro XPS Survey para a amostra XCTF.



4. Conclusão

Os resultados aqui apresentados indicam um material com elevado potencial para ser usado como suporte catalítico. A estrutura amorfa mostrada pelo DRX e a porosidade sugerida pelo SEM-FEG são evidências de um material com uma grande área superficial, o que foi confirmado pelo BET. Por espectroscopia Raman foi verificado que a amostra apresenta alto grau de desordem, devido a presença da banda D. A presença de grupos oxigenados, ligados à superfície do xerogel pôde ser confirmado por XPS. Do ponto de vista catalítico, a presença de tais grupos é benéfica pois facilita a interação metal-suporte do catalisador.

Agradecimentos: *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Finanças 001 e FAPESP (2018/18798-2).*

Referências

- Amaral-Labat, G., Grischechko, L. I., Fierro, V., Kuznetsov, B. N., Pizzi, A., Celzard, A. (2013). Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass and Bioenergy*, 56, 437–445.
- Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Celzard, A. (2015). Unique bimodal carbon xerogels from soft templating of tannin. *Materials Chemistry and Physics*, 149-150, 193–201.
- Braghiroli, F., Amaral-Labat, G., Boss, A., Lacoste, C., Pizzi, A. (2019) Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. *Biomolecules*, 9(10), 587.
- Calvo, E., Menéndez, J., Arenillas, A., (2011) Designing nanostructured carbon xerogels. *Nanomaterials*.
- Long, D. H., Zhang, J., Yang, J. H., Hu, Z. J., Li, T. Q., Cheng, G., Zhang R, Ling, L.-C. (2008). Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural. *New Carbon Materials*, 23(2), 165-70.
- Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C. (2003) Morphology of heat-treated tungsten doped monolithic carbon aerogels. *Carbon*, 41(6), 1291–1299.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. (2008). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*.
- Yue, X., Arenillas, A., Irvine, J. T. S. (2016) Application of infiltrated LSCM–GDC oxide anode in direct carbon/coal fuel cells. *Faraday Discussions*, 190, 269–289.