

SÍNTESE DE CARBONOS MESOPOROSOS A PARTIR DE DIFERENTES FONTES CARBONÁCEAS E AEROSIL-200

Talita de P. Rosa^{1*}, Isabelly A. G. Silva Cardoso¹, Monica R. C. M. Calderari¹, Angela S. Rocha^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Maracanã, Rio de Janeiro

*angela.sanches.rocha@gmail *talitaprosa21@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A obtenção de carbonos mesoporosos usando matrizes de sílica é uma técnica na qual utiliza-se uma fonte de carbono, em geral materiais carbonáceos, que é polimerizada sobre a sílica de dimensões e forma de interesse que, ao ser eliminada, dá origem a carbonos com porosidade relacionada à estrutura desta sílica. As características dos carbonos obtidos dependem dos parâmetros de síntese, sendo assim, o objetivo deste trabalho é a obtenção de carbonos com elevada mesoporosidade a usando três diferentes açúcares, sacarose, frutose e glicose como fonte de carbono, e sílica Aerosil-200 como molde. Os açúcares foram polimerizados sobre a sílica usando-se H_2SO_4 e carbonizadas a duas diferentes temperaturas: 700 e 800 °C, e a remoção do molde foi realizada com solução de KOH 2 mol/L por 12 h. Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, Espectroscopia Raman, Difractometria de raios x (DRX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Os carbonos derivados da glicose e sacarose apresentaram maiores áreas específicas e mesoporosidade e foram sulfonados, gerando materiais com elevada acidez e mantendo as características texturais.

Palavras-chave: Carvões ácidos, sacarose, frutose, glicose, sulfonação.

ABSTRACT - The production of mesoporous carbons using silica matrices is a technique in which a carbon source, generally carbonaceous materials, is polymerized on silica of dimensions and shape of interest, which, when eliminated, gives rise to carbons with porosity related to the structure of this silica. The characteristics of the carbons obtained depend on the synthesis parameters, therefore, the objective of this work is to obtain carbons with high mesoporosity using three different sugars, sucrose, fructose and glucose as carbon source, and Aerosil-200 silica as template. The sugars were polymerized on silica using H_2SO_4 and carbonized at two different temperatures: 700 and 800 °C, and the template was removed with 2 mol/L KOH solution for 12 h. The materials were characterized by nitrogen adsorption, Raman Spectroscopy, X-ray Diffractometry (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The carbons derived from glucose and sucrose presented larger specific areas and mesoporosity and were sulfonated, generating materials with high acidity and maintaining the textural characteristics.

Keywords: Acidic carbons, sucrose, fructose, glucose, sulfonation.

Introdução

Materiais porosos são uma classe que apresentam especial interesse na catálise heterogênea, pois em geral apresentam elevada área específica. Com destaque para os carbonos mesoporosos que possuem baixo custo de síntese e podem ser obtidos através de diversos materiais a base de carbono em suas estruturas, que dependendo da metodologia aplicada apresentam mesoporos uniformemente distribuídos em sua superfície. Entretanto, o controle de suas propriedades texturais é o desafio que estimula a pesquisa. (1,2)

Os chamados carbonos mesoporosos ordenados (CMOs) foram introduzidos em 1999 pelo grupo de Ryo e Hyeon, empregando a técnica de *hard-templating*, utilizando uma sílica mesoporosa ordenada como molde (3). Atualmente, na literatura são descritos diferentes métodos de obtenção de carvões mesoporosos usando-se diferentes matrizes de

sílica que servem como molde. Essa matriz de sílica é eliminada após obtenção do carbono, deixando poros compatíveis com suas dimensões e formas (4). Recentemente, nosso grupo desenvolveu uma técnica para remoção da sílica sem a necessidade uso de HF, que é uma substância cuja manipulação pode ser laboriosa.

O estudo da influência da fonte de carbono nas propriedades desses materiais possibilita a obtenção de materiais com elevada área específica e redução de custo de síntese. Estes sólidos de elevada área podem ser utilizados como catalisadores, adsorventes e suportes, incluindo os processos envolvendo moléculas grandes, que podem acessar a superfície, se difundindo pelos poros largos. Carbonos mesoporosos possuem boa estabilidade térmica e certa acidez, ampliando sua aplicabilidade.

Uma estratégia para aumentar a acidez dos carbonos é a funcionalização de sua superfície, como por exemplo, a

incorporação de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), por meio de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado (5-7).

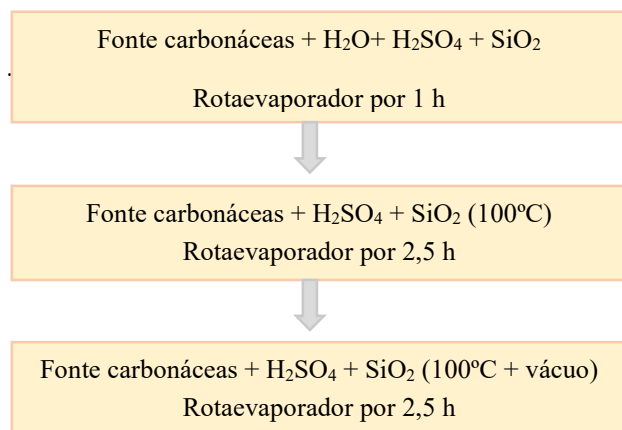
Nesta perspectiva, neste trabalho estudou-se a obtenção de carbonos mesoporosos usando-se três fontes carbonáceas e aerosil-200 como matriz, removida com solução de KOH (2 mol/L) por um período de 12 h. Os materiais que apresentaram maiores áreas específicas foram funcionalizados por meio de sulfonação de sua superfície, que serão utilizados como catalisadores ácidos em outra etapa.

Experimental

Síntese dos carbonos:

Os carbonos foram obtidos por meios da polimerização das fontes carbonáceas (Sacarose, Frutose, Glicose), seguida da secagem, carbonização e remoção da matriz de sílica, conforme esquemas mostrados a seguir:

1ª etapa: Polimerização



Ao final, o material polimerizado foi deixado na estufa a 110 °C por 16 h.

2ª etapa: Carbonização do material polimerizado

Na etapa de carbonização foi utilizado um reator de quartzo em forma de U, onde foi colocado o material seco obtido da polimerização. A carbonização foi realizada em duas temperaturas, 700 °C e 800 °C, sob taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, mantendo-se na temperatura final por 3 h, empregando uma vazão de Hélio de 0,12 g_{material}/(mL_{He} min⁻¹). Ao final o reator foi resfriado sob corrente de He.

3ª etapa: Remoção da sílica utilizando solução de KOH 2 mol/L

A remoção da sílica foi realizada empregando-se uma solução aquosa de KOH 2 mol/L, sob agitação, a temperatura ambiente e por 12 h. Ao final, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, continuando-

se a lavagem até que o pH atingisse 7. Utilizou-se fita medidora universal da Merk para medir o pH e, finalmente o material foi seco em estufa por 16 h.

A remoção da sílica empregada neste trabalho seguiu a metodologia estudada anteriormente em outra etapa deste trabalho. Nesta investigação, relatamos um novo método de remoção do molde de sílica aerosil-200 na síntese de carbonos mesoporosos usando uma solução de KOH 2 mol/L pelo período de 12 h sob agitação a temperatura ambiente.

Sulfonação dos carbonos mesoporosos com maiores áreas de mesoporos

Os materiais foram sulfonados com base no procedimento empregado por Peng e colaboradores (2), que fez a sulfonação do material obtido após a pirólise da sacarose sob corrente de nitrogênio a 400 °C.

Os carbonos mesoporosos sintetizados segundo metodologia descrita no item anterior foram sulfonados com H₂SO₄ a temperatura de 150 °C. O procedimento consistiu em deixar 1g do sólido obtido em 20 mL de H₂SO₄ concentrado a 150 °C em uma autoclave revestida de Teflon durante 15 h. Findo o período de sulfonação, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada quente até para eliminação do excesso de ácido sulfúrico não incorporado ao carbono e seco em estufa a 110 °C por 16 h.

Caracterização dos carvões obtidos

Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogênio para análise textural. Utilizou-se uma aparelhagem volumétrica Micromeritics ASAP 2020. Antes das análises, os materiais eram submetidos a pré-tratamento sob vácuo de 150 °C. Utilizou-se o método BET para obtenção de área específica de BJH para a distribuição de volume de poros.

Foi realizada a análise dos difratogramas de DRX dos materiais sintetizados. A análise de DRX permite obter informações relacionadas à cristalinidade dos carbonos mesoporosos sintetizados, permitindo determinar as estruturas parcialmente gráficas existentes em sua estrutura.

A análise de Raman foi utilizada para a investigação do grau de grafitação dos materiais, permitindo observar presença das bandas D e G nos materiais sintetizados.

Foi realizada a análise da morfologia da superfície dos carbonos obtidos, permitindo observar a superfície dos materiais sintetizados.

Foi realizada a análise de adsorção de NH₃ dos carbonos sulfonados por tratamento com H₂SO₄, para verificar a acidez dos materiais sulfonados, visando avaliar a eficiência da sulfonação.

Resultados e Discussão

Os materiais sintetizados foram caracterizados por fisisorção de N₂ para obtenção de suas características texturais. Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de área específica e na Tabela 2 os volumes de poros.

Tabela 1. Resultados de área específica, área de microporos e de mesoporos dos carbonos sintetizados.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	S _{BJH} /S _{BET}
CMS700	1015	386	747	0,73
CMG700	1065	328	826	0,77
CMF700	905	418	557	0,61
CMS800	1048	388	731	0,69
CMG800	1483	456	1145	0,77
CMF800	884	418	532	0,60

Todos os materiais obtidos apresentaram elevada área específica, com predominância de mesoporos. Esta observação se pauta no fato dos resultados de razão de área de mesoporos em relação ao total de poros obtidos pelo método BET terem valores maiores do que 0,5. No entanto, os carbonos obtidos a partir da glicose e sacarose apresentaram maior mesoporosidade do que com a frutose, principalmente quando carbonizados a 800 °C.

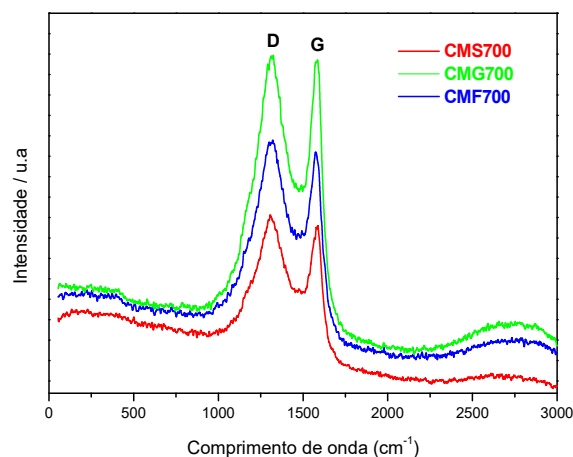
Os valores de volume de poros são compatíveis com as áreas obtidas de modo que os volumes de mesoporos são muito maiores do que de microporos.

Tabela 2. Volume de poros, de microporos e de mesoporos dos carbonos sintetizados.

Amostra	V _{Total poros} (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)
CMS700	3,08	0,17	1,81
CMG700	5,7	0,14	2,12
CMF700	2,68	0,18	1,41
CMS800	4,3	0,17	1,96
CMG800	7,6	0,20	2,88
CMF800	2,4	0,19	1,35

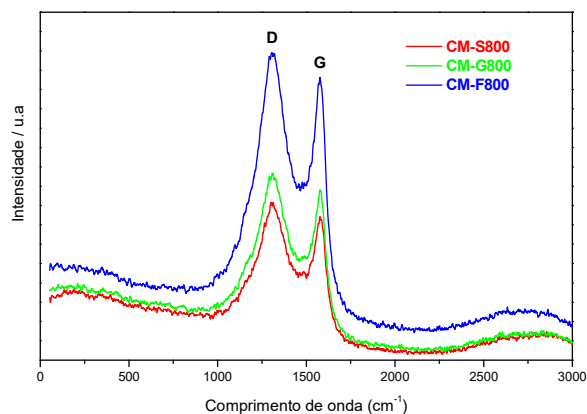
As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados de Raman dos carbonos mesoporosos carbonizados a 700 °C e 800 °C, respectivamente.

Figura 1. Espectros de Raman dos carbonos carbonizados a 700 °C.



Verifica-se em todas as amostras a primeira banda, situada em torno de 1359 cm⁻¹, denominada banda D, e está associado a materiais de carbono com estrutura desordenada e hibridização sp³, o que ocasiona imperfeições em sua estrutura. A banda em 1595 cm⁻¹, é chamada banda G, sendo associada as estruturas gráficas que possuem hibridização sp², correspondente ao ordenamento da estrutura dos materiais de carbono

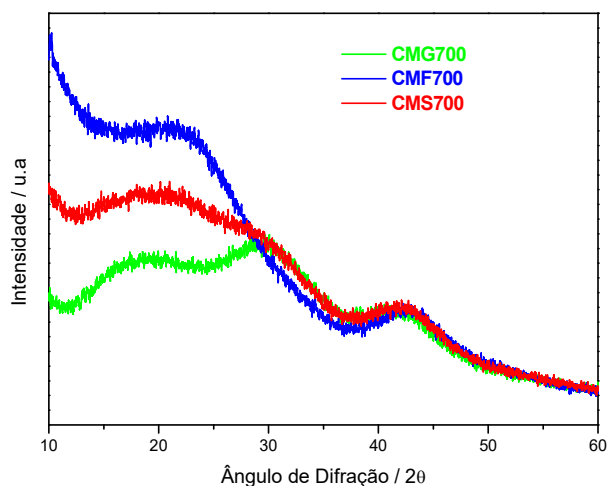
Figura 2. Espectros de Raman dos carbonos carbonizados a 800 °C.



As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados de DRX dos carbonos mesoporosos carbonizados a 700 °C e 800 °C, respectivamente. Sendo observados em ambos, os picos nas posições de material gráfico. Podendo ser verificado

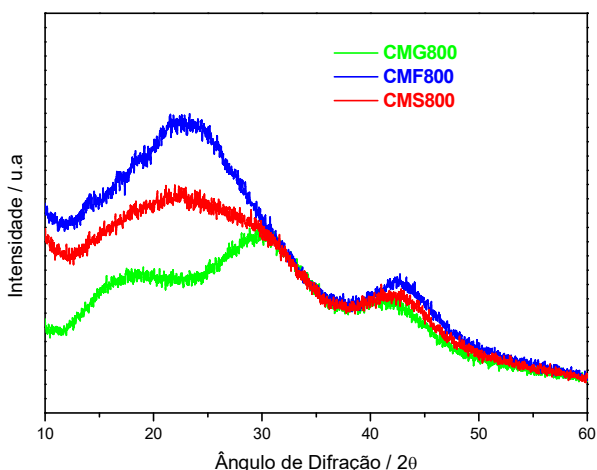
também, um alargamento dos picos, que pode ser atribuído ao grau de desordem do material obtido.

Figura 3. Perfis de DRX dos carbonos carbonizados a 700 °C.



É possível concluir que a estrutura de carbono amorfo pode ser relacionada ao primeiro em 2θ de $28,65^\circ$ que é referente ao plano (002), indicando uma orientação aleatória de folhas de carbono aromático. Além disso, o pico de intensidades mais fraca em 2θ de $42,27^\circ$ que é referente ao plano (101) apresenta maior amorficidade, ou seja, a sua estrutura se assemelha ao grafeno, que pode ser atribuído a um menor grau de grafitação e elevado grau de desordem (6).

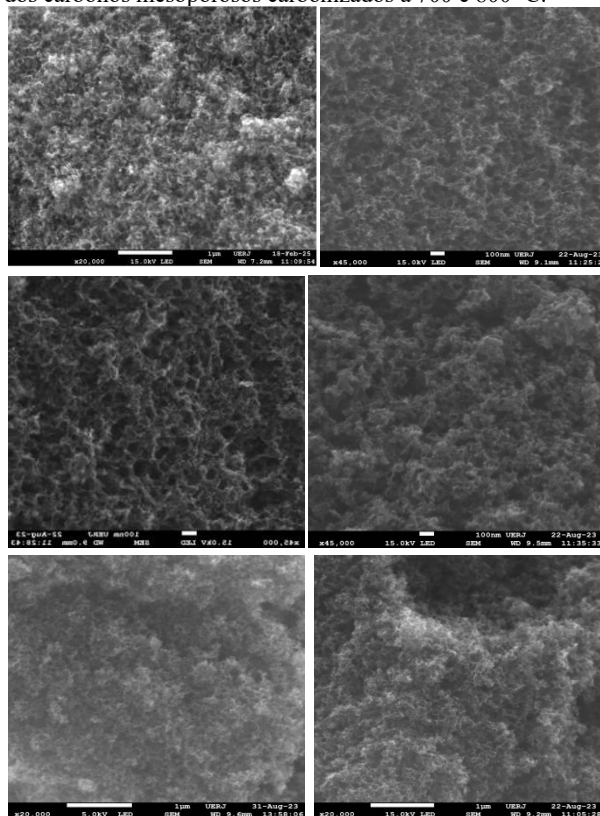
Figura 4. Perfis de DRX dos carbonos carbonizados a 800 °C.



As imagens de MEV apresentadas na Figura 5 mostram que os carbonos mesoporosos sintetizados a partir das três diferentes fontes carbonáceas e carbonizados em duas diferentes temperaturas (700 °C e 800 °C), exibem superfícies de materiais extremamente porosos com cavidades ou buracos formados por partículas de diferentes

tamanhos e superfícies irregulares nos carbonos mesoporosos sintetizados.

Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos mesoporosos carbonizados a 700 e 800 °C.



Com base nos resultados de áreas específicas obtidos, pode-se concluir que, como as amostras CMS700, CMS800, CMG700 e CMG800 apresentam elevada área específica, estes materiais foram selecionados para se proceder a sulfonação.

Os resultados de análise textural destes sólidos estão apresentados na Tabela 3

Tabela 3. Resultados de análise textural dos carbonos sulfonados.

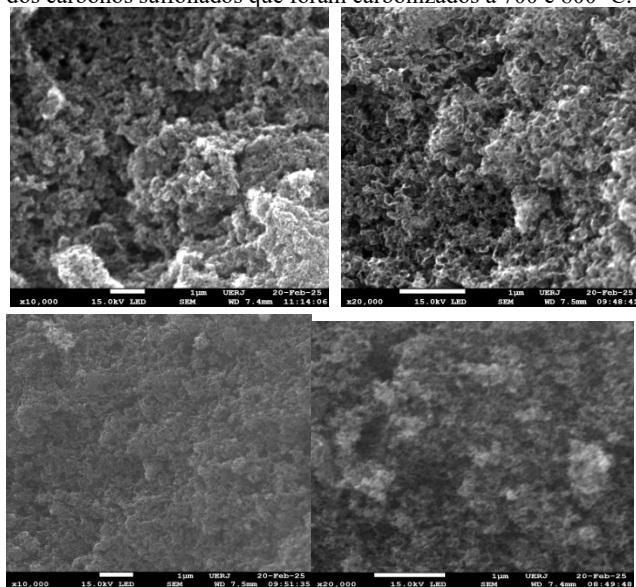
Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{BJH} (cm^3/g)
CS-S700	1022	362	718	3,80	0,15	1,92
CS-G700	846	188	622	-	0,07	0,78
CS-S800	833	289	650	2,07	0,12	2,02
CS-G800	982	360	740	2,47	0,16	1,55

Os carbonos mesoporosos sulfonados apresentaram comportamentos diferentes entre si quando comparados com os carbonos originais. O carbono derivado da sacarose e carbonizado a 700 °C, CMS700, teve suas propriedades texturais preservadas após sulfonação, assim como a estrutura de poros. Os outros materiais sofreram diminuição de área com a sulfonação, principalmente com a diminuição de área de mesoporos.

As medidas de adsorção de amônia realizadas apenas com os carbonos sulfonados obtidos com os materiais carbonizados a 700 °C indicaram que o CS-G700 tem uma acidez de 3,98 mmol_{NH3}/g, enquanto o CS-S700 apresentou uma acidez de 0,41 mmol_{NH3}/g. Este resultado indica que os dois materiais têm elevada acidez, mas o CS-G700 apresenta uma densidade de sítios ácidos em torno de 10 vezes maior do que o CS-S700. Provavelmente a incorporação maior de grupos sulfônicos nesta amostra foi a responsável pela diminuição de área.

As imagens na Figura 6 mostram que os carbonos mesoporosos sulfonados também exibem superfícies de materiais extremamente porosos com cavidades ou buracos formados por partículas de diferentes tamanhos e superfícies irregulares nos carbonos mesoporosos sulfonados.

Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos sulfonados que foram carbonizados a 700 e 800 °C.



Conclusões

Carbonos com predominância de mesoporos foram sintetizados utilizando-se sílica aerosil-200 como matriz, e três diferentes açúcares (Sacarose, Frutose e Glicose) como fontes de carbono. Grupos sulfônicos foram incorporados a carbonos mesoporosos sintetizados por meio de tratamento

com ácido sulfúrico a temperatura de 150 °C. As análises de DRX e de Espectroscopia Raman mostraram que o tratamento ácido não causou danos às estruturas dos carbonos de partida. Os carbonos sulfonados apresentaram um pequeno decréscimo de área específica, porém os materiais ainda apresentaram elevadas áreas específicas, sendo uma vantagem quando comparado com resultados de literatura, em que materiais mesoporosos quando sulfonados decrescem significativamente suas áreas específicas. Assim, o tratamento com H₂SO₄ acrescentou grupos ácidos à superfície desses materiais carbonosos, aumentando sua acidez de seus sítios ácidos e apresentaram uma área elevada e ainda com mesoporosidade. Verificou-se que os açúcares Sacarose e Glicose levaram à geração de carbonos de áreas específicas mais satisfatórios, o que é uma vantagem pelo ponto de vista econômico, visto que, são açúcares com preços mais acessíveis, quando comparados com a Frutose. Destaca-se também que a temperatura de 700 °C levaram a resultados satisfatórios tanto quanto a 800 °C, o que do ponto de vista industrial também é redução de custo de síntese, indicando a possibilidade de uso destes sólidos como catalisadores ou adsorventes. Espera-se que esse material de carbono encontre aplicação em áreas como adsorventes e catalisadores, aproveitando a sua estrutura única de poros.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem à CAPES, PROAP-CAPES e UERJ pela ajuda financeira, bem como a todos os órgãos de fomento à pesquisa.

Referências

1. J. Yu et al., Carbon **2001**, v. 39, pp. 1442-1446.
2. L. Peng et al., Catalysis Today **2010**, 140–146
3. Ryo et al., J. Phys. Chem. B. **1999**, Vol. 103, n°. 37, p. 7743-7746.
4. P. M. Madela, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2015**.
5. S. Joo et al., Catalysts **2023**, Vol. 13, Issue 1.
6. J. Zhang, J. et al., M. Journal of Environmental Chemical Engineering. **2017**, 1565-1574.
7. Z. Zhang et al., In Advanced Materials Interfaces **2024**.