



Carbonos porosos sustentáveis a partir de tanino e água: a influência dos parâmetros sintéticos nas propriedades texturais.

Igor Bolonezi Gomes (G)^{1*}, Rubens L. F. Filho(PQ)¹, Aline C. Marciano (PG)¹, Rayane C. F. Silva(PQ)¹, Glaura G. Silva(PQ)¹, Paula S. Pinto(PQ)², Ana Paula C. Teixeira(PQ)¹.

¹Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais; ²Universidade do Estado de Minas Gerais Unidade Divinópolis
Email do autor: boloneziigor@gmail.com

RESUMO

Os carbonos mesoporosos (CM) têm poros de 2 a 50 nm, alta área superficial ($\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume de poros ($\sim 0,300 \text{ cm}^3/\text{g}$), sendo úteis em adsorção de CO_2 , catálise e baterias. Este trabalho avaliou os efeitos da velocidade de moagem (500 ou 650 rpm) e do tempo de espera (24 ou 48 h) antes da carbonização nos parâmetros texturais dos CM produzidos pelo método solvent-free, baseado em mecanoquímica. Quatro amostras foram obtidas: CMW-1-500, CMW-2-500, CMW-1-650 e CMW-2-650. Após caracterização por fisisorção de N_2 e termogravimetria, todos mostraram boa estabilidade térmica ($\sim 400^\circ\text{C}$) e mesoporosidade. CMW-2-500 e CMW-1-650 se destacaram por apresentarem isotermas tipo IV e poros mais homogêneos. Os dados indicam que menor energia (500 rpm) exige mais tempo para formação estrutural, enquanto maior energia (650 rpm) requer menor tempo. Assim, 650 rpm com 1 dia de espera é a melhor condição para obter CM mesoporosos com eficiência e rapidez.

Palavras-chave: porosidade, solvent-free, parâmetros texturais, sustentabilidade.

Introdução

Os carbonos mesoporosos (CM) são materiais com estrutura altamente porosa, com diâmetros de poro entre 2 e 50 nm, que apresentam elevada área superficial e notável versatilidade funcional. Essas características os tornam candidatos promissores para diversas aplicações tecnológicas e ambientais, como adsorção de poluentes, purificação de água, captura de CO_2 , eletrocatalise e desenvolvimento de baterias de alto rendimento.

Dentre as rotas sintéticas disponíveis para a produção de CM, o método *solvent-free*, baseado em princípios de mecanoquímica, tem ganhado destaque por seu caráter sustentável, já que elimina o uso de solventes e permite sínteses em fase sólida com menor impacto ambiental, diferentemente das rotas de *hard-template* e *soft-template* (1). Nesse contexto, o presente trabalho visa investigar como parâmetros sintéticos, como a velocidade de rotação do moinho e o tempo de espera entre a moagem e a etapa de carbonização, afetam diretamente as propriedades texturais dos materiais obtidos. O controle fino dessas variáveis é essencial para otimizar a estrutura porosa do material, ajustando a formação e estabilidade dos poros em função da energia fornecida ao sistema e do tempo de reorganização molecular antes da carbonização.

Experimental

Método solvent-free para produção de carbonos porosos a partir de biomassa e água

Inicialmente, os reagentes precursores foram adicionados a um vaso de aço. A mistura incluiu tanino (fonte de carbono), surfactante F-127[®] (direcionador de porosidade) e água (agente reticulante). A mistura foi submetida à moagem em um moinho planetário PM 100 (Retsch[®]) junto a esferas de aço. Nesta etapa, a energia mecânica fornecida pelo movimento das esferas promoveu a interação e reação entre os componentes. Na moagem, foi estudado o parâmetro de velocidade de rotação, variando entre 500 e 600 rotações por minuto (rpm), a um tempo e massa fixos. Após a moagem, o material foi deixado em repouso por 24 ou 48 horas, para estudo desta variável, permitindo reorganizações estruturais antes da carbonização. O material foi aquecido em um forno tubular (modelo OTF-1200X) sob atmosfera de N_2 , onde ocorreu a remoção do surfactante e posterior pirólise dos precursores, resultando na formação da estrutura porosa do carbono. Após a síntese, os materiais passaram por caracterizações em fisisorção de nitrogênio, para avaliação de volume de poros, área superficial e distribuição de poros, e análise termogravimétrica, com objetivo de classificar sua estabilidade térmica.

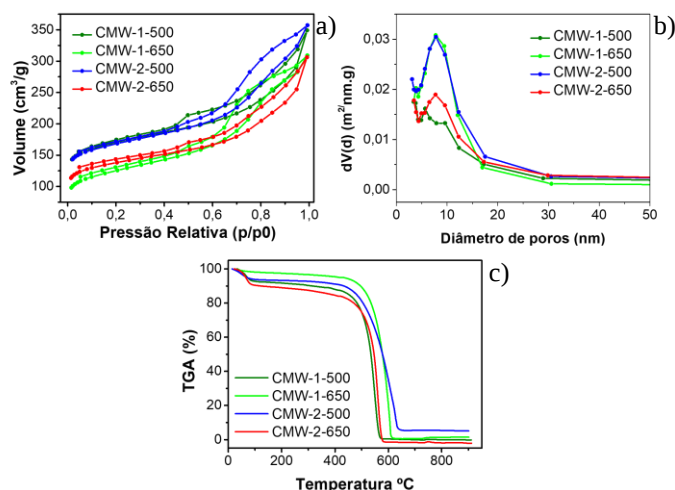


Resultados e Discussão

Todos os materiais apresentaram uma alta estabilidade térmica (aproximadamente 400°C) conforme esperado para materiais dessa espécie. (1)

De acordo com os resultados da isoterma gerada pelo equipamento de fisissorção, todos eles apresentaram característica mesoporosa, mas os materiais feito à 500 rpm com 2 dias de espera (CMW-2-500) e 650 rpm com 1 dia (CMW-1-650) de espera, apresentaram característica mais próxima da isoterma do tipo IV (2), que indica mesoporosidade. O gráfico de distribuição de poros reforça esse resultado, visto que os mesmos materiais apresentaram maior homogeneidade de poros. Isso indica que quando menos energia é adiciona ao sistema (500 rpm) é necessário mais tempo para que as estruturas sejam formadas no material, enquanto mais energia adicionada (650 rpm) necessita de menos tempo para essa formação, enquanto ele pode se desconfigurar ao se passar muito tempo antes da carbonização.

Figura 1. Caracterizações dos materiais desenvolvidos a) - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ b) – Distribuição de tamanho de poros c) - Curvas termogravimétricas.



Considerando os dados obtidos pelo equipamento de fisissorção de nitrogênio (BET), pode-se notar que os materiais que obtiveram maior área superficial são os materiais CMW-1-500 e CMW-2-500, também com alta porcentagem de microporos, mas todos apresentam área superficial superior a 410m²g⁻¹. Em relação ao tamanho médio de poros, o material CMW-1-500 apresentou o menor valor, sendo todos os outros valores próximos ou iguais a 7.7nm. Isso indica que a velocidade de 500rpm unida a espera de apenas um dia entre as etapas de síntese, gera um material com estrutura de poros menores. Todos os materiais, possuem uma quantidade de microporos elevada, com excessão de CMW-1-650, revelando que essa condição cria áreas com uma porcentagem de microporos um pouco menos relevantes. Os volumes totais de poros entre os materiais são bastante próximos, enquanto volume relacionado aos mesoporos apresentou um valor significativamente abaixo, quando comparado aos demais, no material CMW-2-650. Isso ocorre provavelmente pois uma velocidade maior, unida a um tempo maior entre as etapas, desestrutura os poros do material. O volume de microporos do material CMW-1-650 foi consideravelmente menor que os demais.

Tabela 1. Parâmetros texturais (área superficial, tamanho e volume de poros) obtidos por BET e BJH

	$S_{BET}/$ $m^2 g^{-1}$	Pore size/ nm	$V_{total}/$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{meso(BJH)}/$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{micro}/$ $cm^3 g^{-1}$	% $V_{meso}/\%$	$S_{micro}/$ $m^2 g^{-1}$	$S_{ext}/$ $m^2 g^{-1}$	% $S_{micro}/\%$
CMW-1-500	631	3.4	0.540	0.301	0.188	56	458	172	73
CMW-1-650	457	7.7	0.478	0.331	0.076	69	209	247	46
CMW-2-500	525	7.8	0.514	0.340	0.131	66	322	202	61
CMW-2-650	415	7.7	0.435	0.287	0.116	66	276	193	66

Conclusões

Conclui-se que esses resultados indicam que a combinação de menor velocidade de moagem (500 rpm) com maior tempo de espera (48 h), ou maior velocidade (650 rpm) com menor tempo de espera (24 h), favorece a formação de estruturas mesoporosas mais organizadas. Isso demonstra que o equilíbrio entre energia mecânica e tempo de reorganização estrutural é crucial para a síntese eficiente de carbonos mesoporosos via método solvent-free. O material CMW-1-650 permite uma produção de um material com características interessantes de forma mais rápida e eficiente em relação aos demais.

Agradecimentos

Agradacimentos a Fundação de apoio da UFMG (FUNDEP), ao Departamento de química do Instituto de Ciências Exatas da , ao projeto MOVER, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Bravo Motors Company, a Xponential battery materials (XBM), ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia MIDAS (INCT Midas) e a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e grafeno da UFMG (CTNano) por tornar esse projeto possível.

Referência

- Silva RCF. Carbonos mesoporosos a partir do método solvent-free: avaliação dos parâmetros sintéticos e o efeito da porosidade na adsorção de contaminantes emergentes. 2022
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A. Characterization of porous solids and powders surface area, pore size and density. [s.l.] Dordrecht Springer, 2011.