



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**



# **SÍNTESE DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM XEROGEL COM ALTA DISPERSÃO METÁLICA**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**

**(PIBIC/INPE/CNPq)**

**Elias Nunes Ribeiro Naves de Luces Fortes (Universidade de São Paulo,  
(Bolsista PIBIC/CNPq)**

**e-mail: eliasisi@usp.br**

**Dra. Adriana Maria da Silva (COCTE/LABCP, Orientador)**

**E-mail: adriana.silva@inpe.br**

**Dra. Gisele Amaral Labat (COCTE/ LABAS/INPE, Co-Orientadora)**

**E-mail: gisele.amarallabat@gmail.com**

**Novembro de 2022**

## **Lista de Figuras e Tabelas**

Tabela 1 - Formulação das sínteses.....	3
Figura 1 - Forno Tubular.....	4
Figura 2 – Imagens do QF1 sintetizado com aumentos de 500 e 1000. ....	5
Figura 3 – Imagens do QF2 sintetizado com aumento de 500 e 1000.....	6
Figura 4 – Deslocamento de Raman do QF1 e QF2.....	7
Figura 5 – TG da amostra QF1.....	8
Figura 6 – TG da amostra QF2.....	9

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Parte Experimental.....	3
2.1 Síntese do Xerogel.....	3
2.2 Caracterização do Xerogel.....	4
3. Resultados e Discussão .....	5
3.1 Análise morfológica por MEV-FEG .....	5
3.1.1 Análise morfológica por MEV-FEG do QF1.....	5
3.1.2 Análise morfológica por MEV-FEG do QF2.....	6
3.2 Espectro de Raman.....	6
3.3 Análise Termogravimétrica .....	7
4. Conclusões.....	9
5. Etapas futuras .....	9
6. Observações Finais.....	10
Referências.....	10

## 1. Introdução

Para que ocorra uma reação química, é necessário que haja entre as moléculas envolvidas uma colisão com orientação favorável tanto a quebra quanto a formação de uma ligação. Além disso, as mesmas devem possuir energia cinética total maior ou igual a energia de ativação ( $E_{at}$ ); a energia de ativação é a energia cinética mínima necessária para que uma colisão leve a reação [1], sendo que quanto maior o seu valor, mais lenta é a reação. Um catalisador é uma substância que, ao ser adicionado, acelera uma reação química sem ser completamente consumida pela mesma. A catálise é um processo que pode aumentar a velocidade da reação química por fornecer um mecanismo diferente para o processo, sendo que neste a energia de ativação é menor que o mecanismo não catalisado [2]. Portanto, a catálise é de suma importância para a indústria uma vez que mais de 90% dos processos industriais envolve o uso de um catalisador em pelo menos uma etapa.

Na indústria, a catálise heterogênea é muito importante, podendo citar processos de refino e obtenção de petroquímicos básicos, em processos de fabricação de gás de síntese e de hidrogênio e também na hidrogenação. Visto que catálise heterogênea viabiliza a separação do catalisador, na fase sólida, dos reagentes e produtos que estão na fase líquida ou gasosa. Nesta catálise utiliza-se, com frequência, sólidos com grandes áreas superficiais, ou seja, a catálise heterogênea é baseada em fenômenos de superfície, quanto maior a superfície do catalisador, maior o número de sítios ativos.

Dentre os parâmetros que desempenham um papel crucial sobre o comportamento de um catalisador pode-se destacar a dispersão metálica, com faixa estreita de distribuição de tamanho de partículas, a qual, de um modo geral, é o número de clusters ou átomos metálicos que estarão disponíveis para reagir na superfície do suporte. A determinação da dispersão metálica pode ser feita através da adsorção química, processo que está associado à energia de ativação química e necessariamente limitado a uma monocamada de adsorbato

ligado na superfície do adsorvente. Devido à formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e uma face específica do metal, o número de sítios ativos no catalisador pode ser determinado pela quantidade de gás quimissorvido. Estes átomos não estão distribuídos unitariamente na superfície, eles formam clusters. O tamanho destes clusters, ou a dispersão dos átomos metálicos varia conforme a natureza do metal, do suporte e com a preparação do catalisador. Quanto maior a dispersão metálica menor o tamanho de partícula, o que é requerido para a maioria das reações catalíticas heterogêneas. Contudo, a estabilização das nanopartículas no nível manométrico é um desafio pois as partículas tendem a formar agregados de modo a reduzir a sua energia superficial.

Uma estratégia para reduzir a agregação de partículas seria uso de xerogel de carbono, o qual pode ter uma área superficial alta em relação aos suportes tradicionais além de possuir uma concentração alta de grupos oxigenados (carbonila, carboxilas, éteres, epóxi, etc), os quais atuam como sítios para a ancoragem das nanopartículas metálicas, evitando a sua sinterização.

O xerogel de carbono é oriundo de um gel orgânico, que possui alta porosidade, exibindo estrutura monolítica, cujo controle dos parâmetros de síntese permitem controlar as propriedades físico-químicas do sólido final, conforme já observados para xerogéis de tanino de mimosa [3, 4 e 6]. O xerogel é obtido quando a fase líquida do gel precursor é eliminada pelo processo de evaporação, considerado um método subcrítico [3]. Este é o método de secagem mais simples, barato e na presença de um surfactante ideal, não conduz ao colapso dos poros.

Desse modo, o gel de carbono, xerogel sintetizado e utilizado neste trabalho, foi o xerogel derivado do sistema tanino-formaldeído. O xerogel foi sintetizado utilizando o tanino condensado extraído do Quebracho (*Schinopsis*) como precursor de carbono. O tanino é um polifenólico natural, sustentável e de baixo custo, utilizado no intuito de substituir fenólicos sintéticos não renováveis, de custo elevado e caráter nocivo como o resorcinol e o fenol. Portanto, a utilização do tanino na produção de xerogéis de carbono como suporte de catalisadores de Cu, representa um passo inicial para um avanço

tecnológico sustentável, visando uma economia circular. Além disso, é importante salientar que estes são os primeiros xerogéis sintetizados a partir do extrato de Quebracho. O formaldeído atua como agente reticulante, e o surfactante utilizado foi o F-127 Pluronic® da BASF. A função do surfactante é diminuir a tensão superficial no momento da secagem do gel. O encolhimento dos poros está relacionado com o tamanho do mesmo, ou seja, poros mais estreitos levam a maiores tensões capilares, e conseqüentemente a maiores perdas de volume após a secagem, por isso, estrategicamente o uso de surfactantes não apenas diminui a tensão superficial da solução a ser evaporada como também formam micelas acima da concentração crítica, acrescentando assim ao material uma porosidade adicional [3-5].

**Palavras-chave:** Xerogel de carbono, Tanino Quebracho, renovável, suporte catalítico.

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Síntese do Xerogel

Foram feitas duas sínteses do xerogel, as quais foram chamadas de QF1 e QF2, alterando a formulação em cada um dos casos, como pode-se observar na seguinte tabela.

	TANINO QUEBRACHO	FORMALDEÍDO	ÁGUA	ETANOL	PLURONIC F-127
QF1	9 g	18 g	27 g	27 g	4,5 g
QF2	9 g	18 g	27 g	27 g	9 g

**Tabela 1 - Formulação das sínteses**

O xerogel orgânico foi sintetizado empregando o tanino como precursor, cujo procedimento consistiu em dissolver o surfactante F-127 Pluronic® (BASF) em 54 gramas de uma solução etanol:água, na proporção de 1:1 (27 gramas de etanol e 27 gramas de

água), seguido da adição gradual de 9 gramas do Tanino Quebracho. Posteriormente, 18 gramas de uma solução aquosa de formaldeído, com concentração de 37% foi adicionada ao sistema. Após a homogeneização do sistema, as amostras foram transferidas para frascos herméticos e adicionadas em estufa a 85°C por 5 dias, o hidrogel final tem aspecto elástico. Em seguida, o material foi seco em temperatura ambiente durante o período de 7 dias e macerado em almofariz. O Xerogel resultante foi carbonizado à temperatura de 900°C por 1 hora em atmosfera de argônio e ativado a 1000°C por 30 minutos em presença de CO<sub>2</sub> em um forno horizontal tubular. Após a ativação, o forno foi deixado resfriar em atmosfera inerte de Argônio.



**Figura 1 - Forno Tubular**

## **2.2 Caracterização do Xerogel**

A morfologia do xerogel sintetizado na etapa anterior foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura. As amostras de xerogel de carbono foram analisadas sem nenhum tratamento ou metalização prévia.

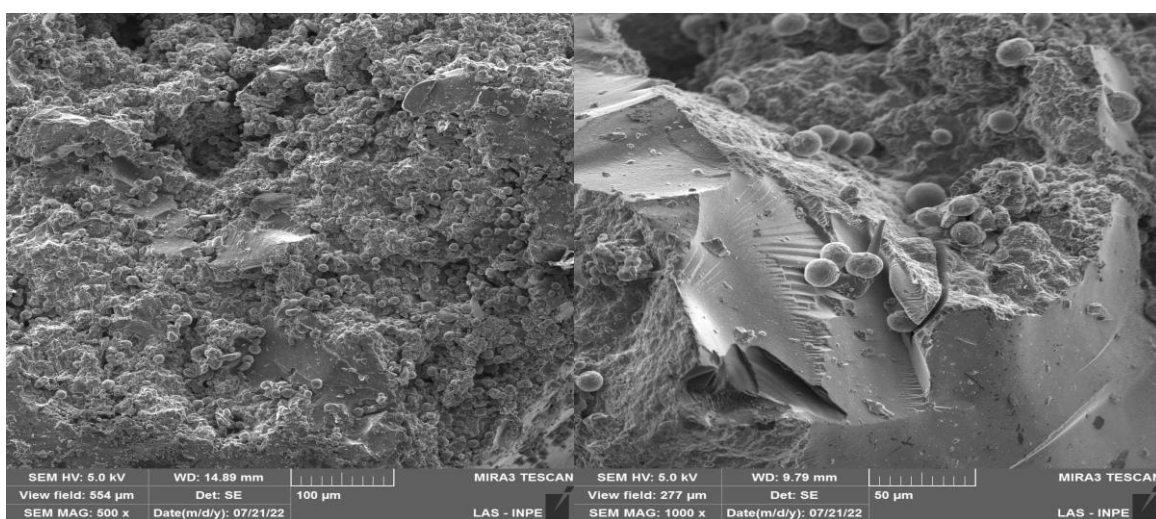
A análise de Raman foi empregada para avaliar a ordem estrutural do xerogel, sendo utilizado um espectrômetro da marca Horiba Scientific (modelo laboram HR Evolution), empregando um laser com comprimento de onda de 514 nm.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Análise morfológica por MEV-FEG

##### 3.1.1 Análise morfológica por MEV-FEG do QF1

A Figura 2 apresenta o resultado de análise morfológica por MEV-FEG do xerogel sintetizado, em diferentes aumentos.



**Figura 2 – Imagens do QF1 sintetizado com aumentos de 500 e 1000.**

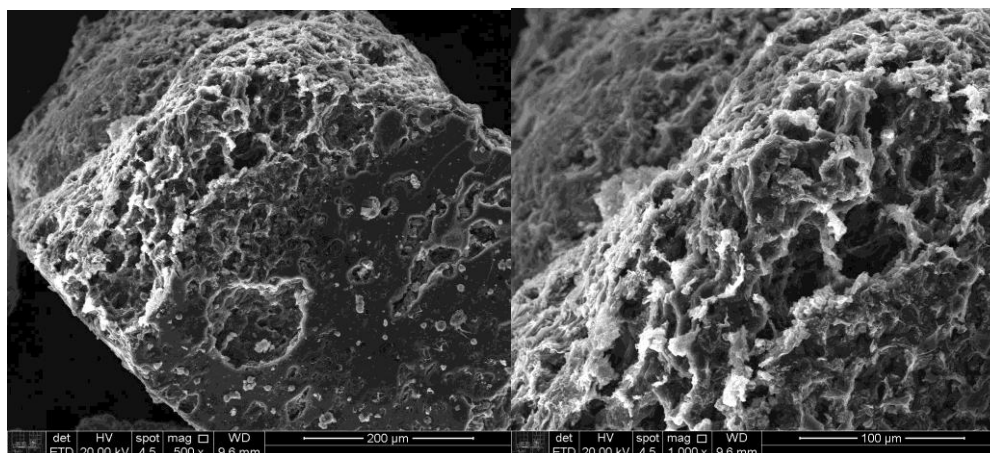
A imagem obtida a aumento de 500 vezes indica que a amostra de xerogel de carbono ativado QF1 apresenta uma morfologia mista, com partículas com aspecto liso em alguns pontos normalmente atribuídos à materiais com menor porosidade, além de apresentar pequenas esferas na parte rugosa, estruturas típicas de géis de carbono de origem fenólica, como géis de lignina, tanino de mimosa, fenol e resorcinol [6, 7, 8 e 9].

A imagem com aumento de 1000 vezes, indica nitidamente a presença de esferas de diferentes tamanhos na escala micrométrica. Estas estruturas são normalmente atribuídas a materiais com elevada porosidade.



### 3.1.2 Análise morfológica por MEV-FEG do QF2

As Figuras 3 apresenta os resultados de análise morfológica por MEV-FEG do xerogel sintetizado, em diferentes aumentos.



**Figura 3 – Imagens do QF2 sintetizado com aumento de 500 e 1000.**

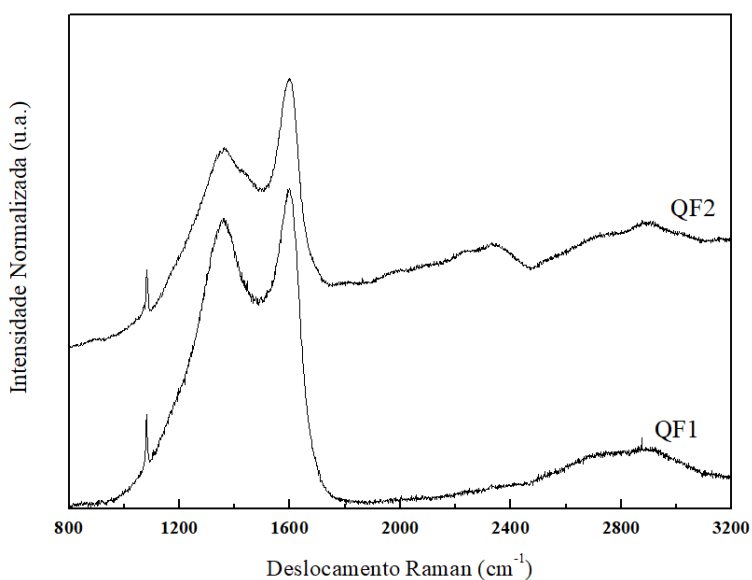
A imagem obtida com aumento de 500 vezes indica que o gel se estruturou na forma de cubos sólidos com elevada rugosidade e poros micrométricos.

A imagem com aumento de 1000 vezes indica que a superfície destes cubos se distribui em camadas que se assemelham a uma estrutura celular típica de espumas de carbono [10], porém apresentando as janelas num formato fibrilar desordenado. Esta morfologia pode estar relacionada a uma elevada porosidade do material, conforme já observado em aerogéis de soja com tanino [11]. Ainda se observa que esta estrutura é composta por muitos espaços vazios, ou buracos, indicando porosidade.

## 3.2 Espectro de Raman

A Figura 4 apresenta o espectro Raman obtido para as amostras de xerogel QF1 e QF2. Como pode ser verificado, os espectros apresentam duas bandas, uma ao redor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e a outra em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (banda G). A presença da banda D é relacionada à presença de defeitos tanto de natureza estrutural como devido à presença de defeitos químicos. A banda G é relacionada à estrutura de materiais carbônicos e seu

posicionamento é em geral ao redor de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, neste estudo a banda apareceu deslocada para maiores valores de deslocamento Raman, o que também é uma evidência da presença de defeitos. A análise global do espectro revela que os materiais sintetizados apresentam uma desordem estrutural muito alta além da presença de defeitos químicos, caracterizados pelos grupos oxigenados na superfície do carbono. Com efeito, o xerogel durante o processo de síntese, mais precisamente na etapa de carbonização, a qual introduz diferentes grupos oxigenados na estrutura do xerogel.



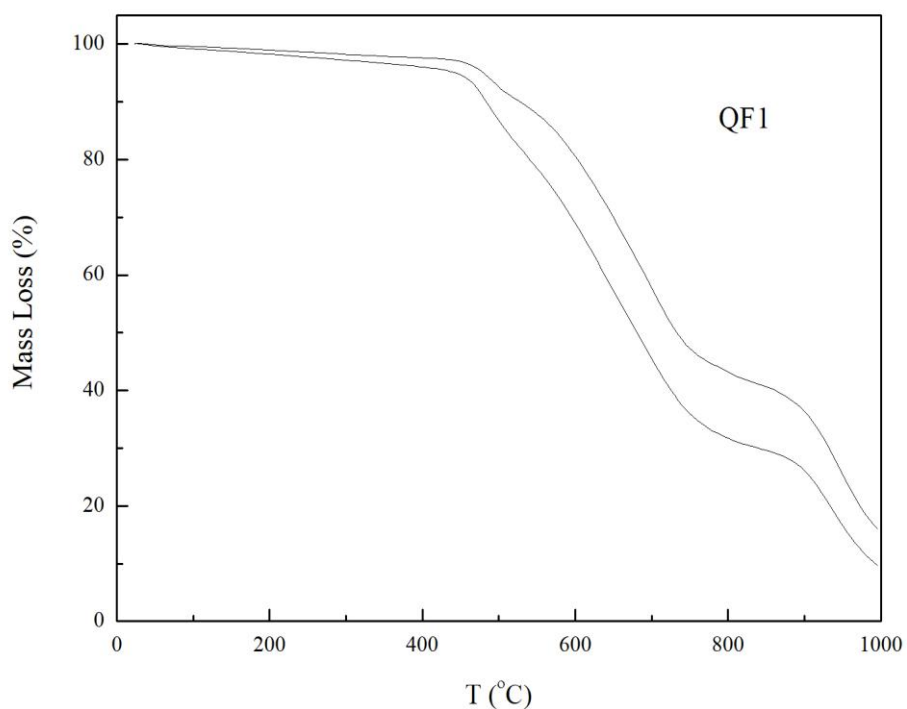
**Figura 4 – Deslocamento de Raman do QF1 e QF2**

Os resultados aqui apresentados foram muito promissores no sentido de se obter a estrutura do xerogel desejada, cuja finalidade é para ser empregada como suporte catalítico.

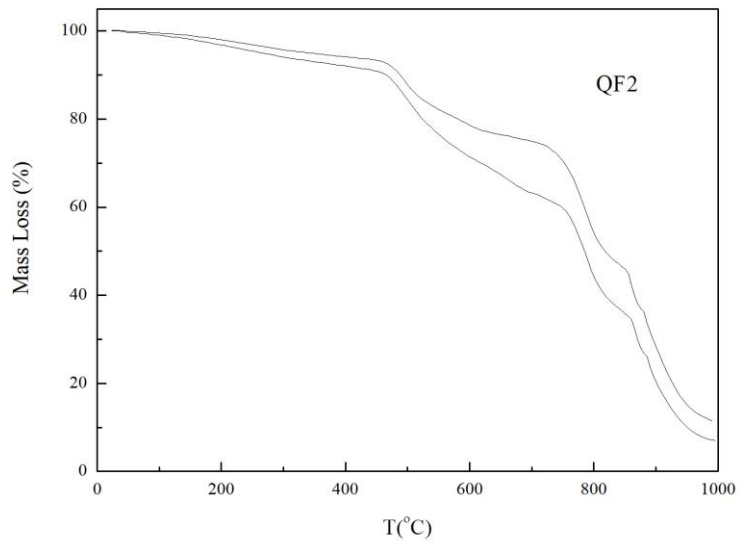
### **3.3 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica para a avaliação da estabilidade térmica foi realizada utilizando um TA-Analyser STA 443 Júpiter (Netzsch).

Um dos fatores fundamentais na síntese de catalisadores é a estabilidade térmica, pois as reações ocorrem em altas temperaturas. Desta forma, as amostras QF1 e QF2 foram testadas em atmosfera de ar sintético com a finalidade de avaliar o em qual temperatura o catalisador sofre uma maior degradação. Com isso, pode-se observar através das figuras 5 e 6, respectivamente a perda de massa das amostras QF1 e QF2 em função da temperatura. Na figura 5, observa-se QF1 começa a perder abruptamente sua massa por volta dos 425 °C até estabilizar 770 °C, após isso, o material volta a se degradar aos 900 °C. Na figura 6, pode-se perceber que a amostra QF2 também começa a se degradar aos 425 °C e também se estabiliza aos 770 °C, porém com uma perda menor de massa, além disso, quando a temperatura atinge 790 °C, o material tem uma perda muito rápida de massa.



**Figura 5 – TG da amostra QF1**



**Figura 6 – TG da amostra QF2**

#### **4. Conclusões**

Os resultados aqui apresentados indicam que o método utilizado foi eficiente para a obtenção de xerogel de carbono, resultando em um material altamente sustentável organizado em pequenas esferas ou estruturas fibrilares, característica dos materiais porosos de carbono. Além disso, os resultados indicam que o material carbonoso apresenta uma estrutura altamente defectiva e porosa, além de grupos oxigenados na sua estrutura, mostrando que tem potencial para ser empregado como suporte para catalisadores.

#### **5. Etapas futuras**

As etapas futuras consistem em avaliar:

O pH de síntese do gel orgânico, o qual está diretamente relacionado com a estrutura porosa final;

Impregnação do Cu no catalisador, investigando as diferentes variáveis de síntese.

## 6. Observações Finais

É relevante mencionar que mais de 15 formulações foram efetuadas, porém somente as formulações de sucesso foram apresentadas no presente trabalho, as demais não formaram um gel homogêneo ao sair da estufa. Além disso, é pertinente pontuar que não há nenhum trabalho na literatura que mostre a síntese de géis de Tanino de Quebracho, ou seja, é um trabalho completamente novo.

## Referências

1. Atkins, P. W.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna o meio ambiente*. 3 ed. Guanabara Koogan, 2006.
2. Silva, J. B., Rodrigues, J. A. J., Nono, M. C. A. *Caracterização de Materiais Catalíticos*. 2006. Tese (Qualificação de Doutorado) Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores.
3. Amaral-Labat, G., Grishechko, 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.
4. Job, N., Heinrichs, B., Ferauche, F., Noville, F., Marien, J., & Pirard, J.-P. (2005). *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels*. *Catalysis Today*, 102-103, 234–

5. 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.
6. AMARAL-LABAT, G. et al. *Tannin gels and their carbon derivatives: A review*. *Biomolecules*, v. 9, n. 10, p. 587, 2019.
7. GRISHECHKO, L. I. et al. *New tannin–lignin aerogels*. *Industrial crops and products*, v. 41, p. 347–355, 2013.
8. GRISHECHKO, L. I. et al. *Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels*. *Microporous and mesoporous materials: the official journal of the International Zeolite Association*, v. 168, p. 19–29, 2013b.
9. JOB, N. et al. *Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels*. *Journal of non-crystalline solids*, v. 352, n. 1, p. 24–34, 2006.
10. AMARAL-LABAT, G. et al. *Structure and oxidation resistance of micro-cellular Si–SiC foams derived from natural resins*. *Ceramics international*, v. 39, n. 2, p. 1841–1851, 2013.
11. AMARAL-LABAT, G. et al. *Highly mesoporous organic aerogels derived from soy and tannin*. *Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC*, v. 14, n. 11, p. 3099, 2012.