

# AEROGÉIS/XEROGÉIS A BASE DE RESORCINOL/ FORMALDEÍDO/ FLOROGLUCINOL E AMIDO: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO

Mariana S. Hernanes<sup>1</sup>, Bruna A. de Moraes<sup>1</sup>, L.C. Pardini<sup>2</sup>

1- USP – Escola de Engenharia de Lorena (EEL/Lorena)

Estrada Municipal do Campinho, s/n – Ponte Nova CEP 12602-810 - Lorena – SP - Brasil

Telefone: (12) 3159-5000 – Email: [bruna.alvesm@hotmail.com](mailto:bruna.alvesm@hotmail.com)

2- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) / (IAE – ITA)

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias CEP 12228-901 - São José dos Campos – SP – Brasil

Telefone: (12) 3947-6437 – Email: [luizpardini@gmail.com](mailto:luizpardini@gmail.com)

**RESUMO:** O presente trabalho apresenta uso da ferramenta de planejamento de experimento aplicada a reações para obtenção de géis poliméricos precursores de carbono. O trabalho é parte de um contexto, sendo a base para obtenção de materiais porosos nanoestruturados. O planejamento de experimento é uma ferramenta estatística que permite otimização na condução de experimentos que envolvam muitas variáveis. São mostradas duas abordagens para o planejamento de experimento, uma utilizando géis orgânicos sintéticos e outra para géis orgânicos utilizando material renovável e sustentável. O objetivo é obter ao final do conjunto de reações a ser conduzido o material com uma combinação adequada de porosidade e área superficial para a área aeroespacial.

**PALAVRAS-CHAVE:** xerogel/aerogel, planejamento de experiment, géis orgânicos, amido

**ABSTRACT:** This work presents the use of the design of experiment planning tool applied to reactions to obtain polymeric carbon precursor gels. The work is part of a broad context, being the basis for obtaining nanostructured porous carbon materials. The design of experiment is a statistical tool that allows optimization of experiments involving many variables. Two approaches to experimental design are showed, one using synthetic organic gels and another for organic gels using renewable and sustainable material. The goal is to obtain, at the end of the set of reactions to be conducted, a material having an adequate combination of porosity and surface area for the aerospace area.

**KEYWORDS:** xerogel/aerogels, design of experiment, organic gel, starch

## 1. INTRODUÇÃO

Até a descoberta dos géis de carbono no final da década de 1980, os géis inorgânicos eram o tema dominante na literatura sobre sol-gel. Assim, houve grande interesse pelos géis inorgânicos, mormente os géis de sílica, combinadas às vantagens associadas ao método sol-gel, com baixas temperaturas de processo. Devido a isso, produtos homogêneos e possibilidade de controle das propriedades superficiais, Pekala

e colaboradores aplicaram a metodologia sol-gel para síntese de géis orgânicos [1 - 3].

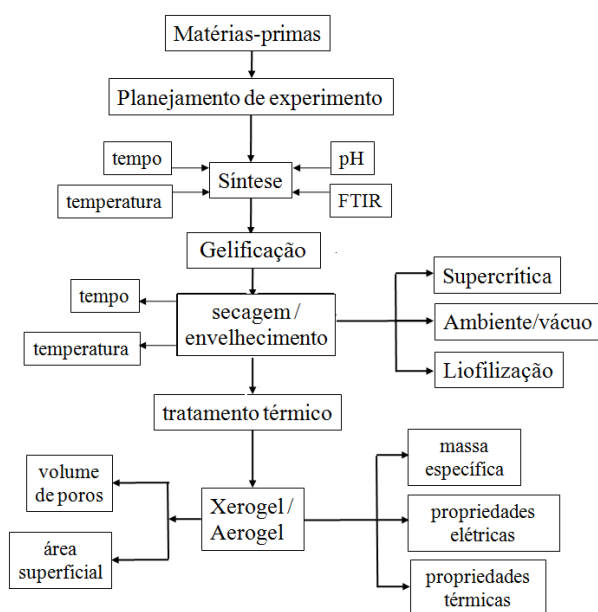
O primeiro gel orgânico precursor de carbono, produzido pelo método sol-gel, foi efetuado pela polimerização do resorcinol com formaldeído, em condições alcalinas. Após secagem, o produto mostra baixa massa específica, alta porosidade e alta área superficial. Assim, os géis de carbono se tornaram um material de interesse na área aeroespacial e química [4].

Há vários monômeros que podem ser utilizados para obtenção de géis orgânicos,

precursores de carbono, como o resorcinol-formaldeído (RF) e melamina-formaldeído (MF), bem como fenol-formaldeído, cresol-formaldeído, fenol-furfural, poliacrilonitrila, poliacrilato, poliestireno, poliuretanos, e materiais renováveis como lignina e amidos [5, 6].

A formação de géis orgânicos envolve os seguintes processos: (i) formação de um polímero tridimensional em um solvente, denominada etapa de gelificação; (ii) cura (envelhecimento), no qual ocorre a reticulação das partículas poliméricas formadas previamente, e (iii) secagem, que pode ser realizada em condições ambiente, supercríticas ou condições de congelamento (liofilização), resultando em xerogéis, aerogéis e criogéis, respectivamente [7]. Essas etapas e respectivas caracterizações são mostradas na Figura 1.

A conversão de um xerogel/aerogel de carbono a partir de um xerogel/aerogel orgânico, é realizada por um processo de tratamento térmico (carbonização), onde o produto é convertido totalmente em uma estrutura estável constituída de carbono. O processo se completa a temperatura acima de 600°C, sob atmosfera inerte e taxas de aquecimento da ordem de 20-40 °C/min [8].



**Figura 1:** Fluxograma de processo e caracterização de xerogéis/aerogéis.

Os géis orgânicos são obtidos por meio de reações químicas. As reações químicas são experimentos e é desejável a definição e aplicação de uma metodologia científica, para definir condições de hipóteses e experimentação sequencial. Para isso, utiliza-se de métodos de planejamento de experimentos, que fornecem ferramentas para testar hipóteses, e, assim, elucidar como os processos funcionam.

De forma geral, planejamentos de experimentos são realizados para avaliar o desempenho de sistemas ou processos. Os processos, de forma geral, consistem de muitas variáveis de entrada, que incluem tanto fatores controláveis quanto os incontrolláveis, e uma ou mais variáveis de saída. Os planejamentos têm amplas aplicações em diversas áreas, desde agricultura e ciências biológicas e químicas, a análise de sistemas de engenharia. Esses podem ainda ser utilizados para melhorar o otimizar processos já existentes, além de desenvolver novos processos [9].

Dentre os diversos planejamentos experimentais existentes, o planejamento fatorial se destaca, uma vez que permite a avaliação simultânea dos efeitos de um grande número de variáveis a partir de um número de ensaios experimentais reduzidos, quando comparado aos processos univariados [10]. O planejamento fatorial é utilizado com o objetivo de obter as melhores condições operacionais de um sistema em estudo. Esse método de planejamento é representado, normalmente, por  $b^k$ , sendo que 'k' representa o número de fatores e 'b' o número de níveis determinados, sendo realizadas  $b \times b \times \dots \times b$  (k vezes) observações da variável de resposta. Por exemplo, se em um planejamento forem escolhidos 2 diferentes níveis para 4 fatores a representação será  $2^4$ , e 16 experimentos serão realizados.

Em um planejamento fatorial completo, todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores devem ser testadas. Tais experimentos permitem o estudo do efeito de cada variável no processo analisado, assim como os efeitos de interação entre os fatores na variável de

resposta. O número de experimentos aumenta exponencialmente com o número de variáveis [11].

Nos planejamentos fatoriais em que dois níveis (2k) são utilizados, é comum codificá-los utilizando +1 e -1 para representar os níveis superiores e inferiores, respectivamente, e para o ponto central utiliza-se o 0. A atribuição dos níveis ocorre de forma arbitrária, e não influencia na execução dos experimentos. Esses sinais permitem a determinação, por meio de cálculos, da influência das variáveis e de suas interações no sistema analisado.

## 2. MATERIAIS E METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

Tendo em vista os experimentos para formação de géis a partir do resorcinol, floroglucinol e formaldeído, foram utilizados reagentes e catalisadores conforme a tabela a seguir.

**Tabela 1:** Especificação de reagentes químicos utilizados no desenvolvimento do gel de resorcinol/formaldeído/floroglucinol.

Reagente	Número CAS	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/mL) a 25°C
Floroglucinol	108-73-7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	126,11 g/mol	-
Resorcinol	108-46-3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,1 g/mol	1,28 g/mL
Formaldeído	50-00-0	CH <sub>2</sub> O	30,031 g/mol	0,815 g/mL
Hidróxido de Sódio	1310-73-2	NaOH	39,997 g/mol	2,13 g/mL
Hidróxido de Cálcio	1305-62-0	Ca(OH) <sub>2</sub>	74,093 g/mol	2,21 g/mL

Sendo todas as especificações referentes do fornecedor Sigma-Aldrich.

Para os experimentos com amido, será utilizado amido de milho proveniente de supermercado da região.

### 2.2 Metodologia

Para o planejamento de experimento referente ao resorcinol/formaldeído/floroglucinol realizou-se a avaliação do desempenho do sistema, uma vez que possui muitas

variáveis de entrada. Dentre os diversos planejamentos experimentais existentes, o planejamento fatorial foi o escolhido, já que permite a avaliação simultânea dos efeitos de um grande número de variáveis a partir de um número de ensaios experimentais reduzidos.

Conforme explicado na seção introdutória, o planejamento fatorial é representado por  $b^k$ , sendo que 'k' representa o número de fatores e 'b' o número de níveis determinados, sendo realizadas  $b \times b \times \dots \times b$  (k vezes) observações da variável de resposta. Nesse caso, no planejamento foram escolhidos, para cada catalisador 2 diferentes níveis para 3 fatores, resultando em 16 experimentos. Além disso, foi adicionado um ponto central com réplica em cada catalisador, para uma estimativa interna do erro puro e dos pontos axiais, chegando em um total de 20 experimentos.

Para os seguintes parâmetros foram mantidas as proporções constantes de relação R/(R+F) em 0,333 e relação R/F (mol/mol) em 0,5.

No caso dos géis de amido foram escolhidos 4 níveis para 1 fator, representado por  $4^1$ , resultando em 4 experimentos. Porém, essas proporções foram feitas para diferentes % m/m de amido, feitos nas porcentagens de 5, 10 e 15, resultando em 12 experimentos.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 mostra os parâmetros do planejamento de experimento referente ao resorcinol/formaldeído/floroglucinol. As sínteses serão conduzidas sistematicamente obedecendo ao procedimento apresentado na Figura 1 da seção introdutória.

A Tabela 3 mostra os parâmetros do planejamento de experimento referente à síntese do gel de amido.

Pode-se observar a diferença do número de experimentos a serem conduzidos para os géis de amido. O menor número de reações a serem conduzidas é resultado da quantidade de níveis dos fatores utilizado no planejamento de experimento. No caso do

amido, a letra 'k' que representa o número de fatores, resulta em 2, e a 'b' o número de níveis determinados que é formado por 3 e 4. Assim, serão realizadas 3x4, tendo como resultado 12 experimentos.

**Tabela 2:** Planejamento de experimento fatorial para resorcinol/formaldeído/floroglucinol.

Fração molar (C/(C+R))	Catalisador	Tempo (dias)	Temperatura (°C)
0.0010	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.0	90
0.0010	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.0	50
0.0010	Ca(OH) <sub>2</sub>	7.0	90
0.0010	Ca(OH) <sub>2</sub>	7.0	50
0.0010	Na(OH)	2.0	90
0.0010	Na(OH)	2.0	50
0.0010	Na(OH)	7.0	90
0.0010	Na(OH)	7.0	50
0.0205	Ca(OH) <sub>2</sub>	5	70
0.0205	Ca(OH) <sub>2</sub>	5	70
0.0205	Na(OH)	5	70
0.0205	Na(OH)	5	70
0.0400	Ca(OH) <sub>2</sub>	7.0	50
0.0400	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.0	90
0.0400	Ca(OH) <sub>2</sub>	7.0	90
0.0400	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.0	50
0.0400	Na(OH)	7.0	50
0.0400	Na(OH)	2.0	90
0.0400	Na(OH)	7.0	90
0.0400	Na(OH)	2.0	50

**Tabela 3:** Planejamento de experimento fatorial para os géis de amido de milho.

% m/m de amido	Temp. gelatinização (°C)
5	100
5	120
5	130
5	140
10	100
10	120
10	130
10	140
15	100
15	120
15	130
15	140

## 4. CONCLUSÕES

O planejamento de experimento é uma ferramenta adequada para otimização do processo decisório da redução de número de experimentos de uma determinada reação química. No caso de um gel de amido serão realizados 12 experimentos. Por outro lado, o número de experimentos a serem conduzidos com resorcinol/formaldeído/floroglucinol será de 20.

Após secos, os géis serão submetidos ao processo de carbonização e caracterizadas medidas de volume de poros e área superficial. São desejáveis materiais com alto volume de poros e alta área superficial.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] HOUMARD, M. et al. Water and oil wettability of hybrid organic-inorganic titanate-silicate thin films deposited via a sol-gel route. **Surface Science**, v. 603, n. 17, p. 2698-2707, Sep. 2009.
- [2] PEKALA, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 9, p. 3221-3227, Sep. 1989.
- [3] PEKALA, R. W.; KONG, F. M. A synthetic route to organic aerogels - mechanism, structure, and properties. **Journal de Physique Colloques**, v. 50, n. C4, p. C4-33 - C4-40, Apr. 1989.
- [4] CALVO, E. G.; MENÉNDEZ, J. A.; ARENILLAS, A. Designing nanostructured carbon xerogels. In: RAHMAN, M. M. (Ed.), **Nanomaterials**. Rijeka: InTech, 2011, p. 187 - 234.
- [5] PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4243-4264, Oct. 2002.
- [6] MULIK, S.; SOTIRIOU-LEVENTIS, C. Resorcinol-formaldehyde aerogels. In: AERGERTER, M. A. (Ed) **Aerogel handbook**. London: Springer, 2011. p. 215-234.



- [7] ZUBIZARRETA, L. et al. Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 10-11, p. 817-825, Feb. 2008.
- [8] LIN, C.; RITTER, J. A. Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 849-861, Apr. 2000.
- test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken, PA: ASTM, 2010.
- [9] KAPUR, K. C.; FENG, Q. Statistical Methods for Product and Process Improvement. In: PHAM, H. (Ed.), **Springer handbook of engineering statistics**. London: Springer-Verlag, 2006. p. 193-212.
- [10] PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Whymultivariateoptimization? **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 106-110, Abr./Jun 2005.
- [11] NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327-329, Abr./Mai 2002.