

ESTRUTURAS DE CARBONO GRÁFICO SUPORTADAS EM SÍLICAS MESOPOROSAS: RELAÇÕES ENTRE O PROTOCOLO DE SÍNTESE E NANOESTRUTURAÇÃO

João Paulo Vita Damasceno¹, Mathias Strauss¹, Fernando Aparecido Sigoli¹, Italo Odone Mazali^{1*}.

¹Laboratório de Materiais Funcionais - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Campinas, SP, C.P. 6154, CEP 13083-970; *mazali@iqm.unicamp.br

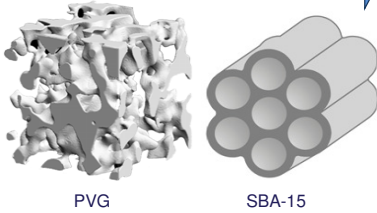


Introdução

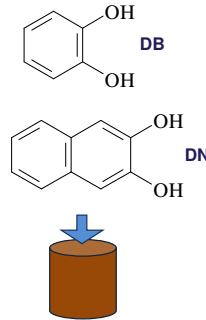
O carbono possui várias formas alotrópicas com diferentes estruturas e propriedades físico-químicas. Algumas dessas formas de carbono são objeto de estudo da nanotecnologia porque exibem tamanho entre 1 e 100 nm e propriedades distintas das estruturas macroscópicas, por exemplo, os nanodiamantes, fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno. Por causa do tamanho reduzido, esses materiais são pouco robustos e sua obtenção é custosa, por isso foram estudados sistemas formados por nanocarbonos suportados em duas sílicas mesoporosas, obtidos através da funcionalização da superfície dos sólidos porosos com moléculas orgânicas de interesse. Esse processo é vantajoso porque cria um material robusto, condutor elétrico e hidrofóbico, que pode ser empregado em armazenamento de gases, eletroquímica, sensoriamento e em separações. O estudo foi pautado na correlação entre a morfologia dos poros das sílicas e da temperatura de pirólise com a morfologia, o tamanho e o grau de grafitação das estruturas de carbono obtidas nos poros das matrizes.

Procedimento Experimental

Tratamento químico e térmico das peças de vidro poroso Vycor (PVG) e síntese da sílica SBA-15 (SBA).

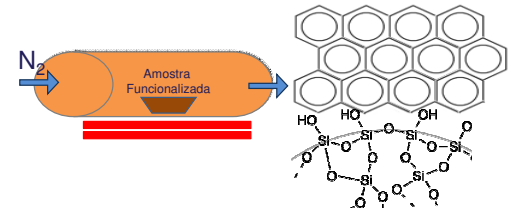


- Solução de 1,2-diidroxibenzeno (DB) ou 2,3-diidroxinaftaleno (DN) em acetona.
- Contato da solução com a sílica por 1 h sem evaporação de acetona.
- Desidratação a 200 °C por 1 h das hidroxilas dos difenóis com os grupos silanóis das sílicas.
- Lavagem dos sólidos com acetona e secagem.



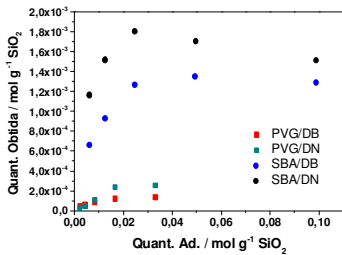
Adição dos sólidos funcionalizados a barquinhas de quartzo e forno tubular sob fluxo de N₂.

Tratamento das peças de Vycor por 4 h e da SBA-15 por 1 h a 800, 900 ou 1000 °C.



Resultados e Discussão

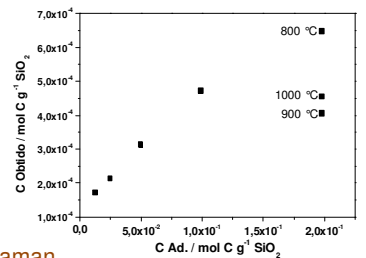
Análise Elementar de Amostras Funcionalizadas



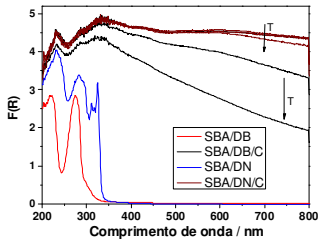
Moléculas ligadas na superfície: ↑SBA-15 / ↓PVG. A área superficial da SBA-15 é maior. Saturação: 0,017 mol ad. g⁻¹ PVG e 0,050 mol ad. g⁻¹ SBA-15.

Análise Elementar de Amostras Tratadas Termicamente

PVG/DB/C 800 °C: tendência de saturação da quantidade de carbono. 900 e 1000 °C: ↓Carbono / ↑Temperatura de tratamento. Esse comportamento foi mantido nos outros sistemas estudados.



Espectroscopia de UV-vis

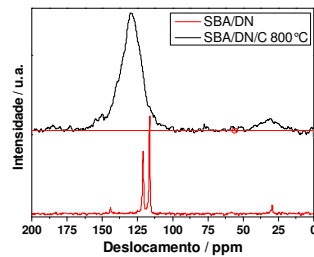


Amostras funcionalizadas: transições eletrônicas dos difenóis ligados na superfície da SBA-15.

Amostras pirolisadas: pretas - absorção na região do visível.

↑ Temperatura do tratamento: ↓ Diminuição da quantidade de carbono / ↓ Absorção de radiação.

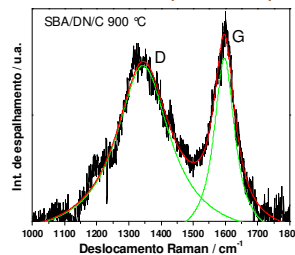
Espectroscopia de RMN de ¹³C



Ligação dos funcionalizantes na superfície da sílica: presença mesmo após a lavagem com acetona.

Sinais referentes a carbonos gráficos, com hibridização sp², nas amostras carbonizadas: formação de domínios de carbono gráfico.

Espectroscopia Raman



Amostras carbonizadas: presença das bandas G e D, características de carbonos gráficos (sp²) e carbonos não gráficos (sp³) respectivamente.

↑ Concentração: ↑ Domínios gráficos (L_G) / ↓ Razão entre as áreas integradas das bandas D e G (I_D e I_G).

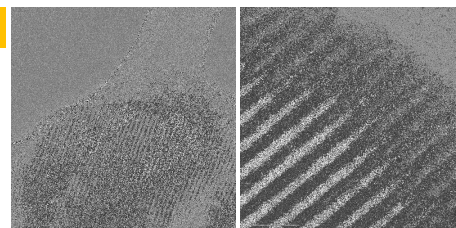
↑ Temperatura de tratamento: ↓ Domínios gráficos.

Nome	[Ligante] / mol g ⁻¹	T _{pirólise} / °C	I _D / u.a.	I _G / u.a.	(I _D /I _G) / u.a.	L _G / nm
PVG/DN/C2/800	4,1	800	222	81	2,74	6,1
PVG/DN/C3/800	8,2	800	254	105	2,42	6,9
PVG/DN/C4/800	16,5	800	196	92	2,13	7,9
PVG/DN/C5/800	33,0	800	176	95	1,85	9,0
PVG/DN/C5/900	33,0	900	207	100	2,07	8,1
PVG/DN/C5/1000	33,0	1000	223	104	2,14	7,8

Conclusão

- Maior grau de funcionalização nos sistema com SBA-15, por causa da maior área superficial.
- Saturação dos sistemas: número limitado de silanóis superficiais das sílicas e impedimento espacial entre as moléculas.
- Materiais tratados termicamente: quantidade de carbono proporcional à quantidade adicionada na síntese e o aumento da temperatura ocasionou diminuição nessa quantidade.
- UV-vis: transições eletrônicas dos difenóis e concordância com a análise elementar em relação à temperatura de tratamento.
- RMN de ¹³C: presença dos funcionalizantes bem como de carbonos gráficos.
- Espectroscopia Raman: presença de carbonos do tipo sp² e sp³, aumento dos domínios gráficos com o aumento da concentração e diminuição com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Microscopia Eletrônica de Transmissão



A partir das imagens de TEM da amostra de SBA-15 funcionalizada com DN e carbonizada foi possível observar que a estrutura de poros foi mantida após o tratamento térmico a 900 °C.

Agradecimentos

