

**UNESP**

**Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá**

**Guaratinguetá**

**2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

SILVIA SIZUKA OISHI

SÍNTESE, DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS  
FURFURÍLICA E FENOL-FURFURÍLICA VISANDO A OTIMIZAÇÃO  
DO PROCESSAMENTO DE CARBONO VÍTREO RETICULADO

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,  
Universidade Estadual Paulista, para a  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coorientadora: Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

Guaratinguetá

2009

Oishi, Silvia Sizuka

O396s Síntese, dopagem e caracterização das resinas furfurílica e fenol-furfurílica visando a otimização do processamento de carbono vítreo.  
/ Silvia Sizuka Oishi.- Guaratinguetá : [s.n.], 2009  
153f.: il.  
Bibliografia: f. 135-144

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Mirabel Cerqueira Rezende

1. Polímeros I. Título

CDU 541.6

## **DADOS CURRICULARES**

**SILVIA SIZUKA OISHI**

|            |   |
|------------|---|
| NASCIMENTO | 10.10.1981 – CAMPINAS / SP  |
| FILIAÇÃO   | Tetsuo Oishi<br>Júlia Sizuko Simazu Oishi   |
| 1999/2007  | Curso de Graduação em Engenharia Bioquímica<br>Escola de Engenharia de Lorena - USP |

À memória de meu pai, Tetsuo Oishi.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela confiança, incentivo e apoio para a conclusão deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mirabel Cerqueira Rezende pela participação fundamental durante todo o trabalho e pelas sugestões e ajuda inestimável.

Aos técnicos Luiz Paulo de Oliveira e Luiza Conejo, pela amizade, apoio e auxílio no laboratório e na caracterização da resina.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, pelo suporte técnico, em especial aos técnicos Domingos Hasmann Neto e Manoel Francisco dos Santos Filho.

Aos técnicos da Divisão de Materias/IAE/CTA pelos serviços prestados.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pela colaboração nas análises microscópicas e análise de imagens.

Ao Dr. Emerson Sarmiento Gonçalves pelo valioso auxílio na realização das análises eletroquímicas e na interpretação dos dados.

Ao Dr. Geraldo Maurício Cândido pelas análises de MEV.

À Dra. Michelle Leali da Costa pelas contribuições nas análises térmicas.

Aos alunos Rodrigo Prezotto Luvizotto e Ludmila Resende Vargas, pela dedicação e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Aos meus amigos Rogério Lago Mazur, Maria Cândida Magalhães de Faria, César Augusto Damato e Anahi Pereira da Costa, pelo carinho, amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

Ao meu namorado Eduardo de Oliveira Baltazar por estar ao meu lado em todos os momentos, pelo incentivo, compreensão e paciência.

À minha mãe Júlia S. Simazu Oishi pelos inúmeros sacrifícios feitos para que eu pudesse concluir o trabalho e ao meu irmão Fábio pela paciência e amizade.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades

-FAPESP-atraves do contrato n° 06/06299-4

-CNPq-atraves do contrato n°134412/2007-9.

“Não basta dar os passos que nos devem levar um dia ao objetivo, cada passo deve ser ele próprio um objetivo em si mesmo, ao mesmo tempo que nos leva para diante”.

Johann Goethe

OISHI, S. S. **Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica Visando a Otimização do Processamento de Carbono Vítreo.** 2009. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

## RESUMO

Em função da crescente importância do material carbono vítreo em áreas estratégicas, devido às suas características intrínsecas, tais como menor massa específica e bons valores de condutividades térmica e elétrica, tem se observado vários estudos na busca de novos precursores poliméricos, assim como no ajuste mais sistemático de seu processamento. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo o estabelecimento de rotas de síntese de resinas furfurílica e fenol-furfurílica e suas dopagens com partículas de cobre, visando o processamento de eletrodos de carbono vítreo reticulado (CVR). Neste contexto foram sintetizadas diferentes formulações de resinas furfurílica e fenol-furfurílica a partir da variação dos monômeros – álcool furfurílico, fenol e formaldeído, respectivamente. A confirmação do sucesso das sínteses foi realizada por análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, cromatografia gasosa, análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial e medidas dos teores de carbono fixo, que mostram resultados entre 27 e 45% em carbono. Em seguida, estas amostras foram dopadas com um colóide contendo as partículas de cobre. As resinas, com e sem dopagem, foram catalisadas, impregnadas em espumas de poliuretano (PU) e carbonizadas, obtendo-se assim, o CVR. Análises por microscopias óptica e eletrônica de varredura mostram a homogeneidade na impregnação das espumas de PU e a textura uniforme das amostras de CVR. Os resultados de resistência à compressão apresentam os melhores valores para o CVR resultante da carbonização com a resina furfurílica ácida (0,55 MPa).

**PALAVRAS-CHAVE:** carbono vítreo, dopagem, resina furfurílica, resina fenol-furfurílica, propriedades físico-químicas.

OISHI, S. S. **Synthesis, Doping and Characterization of Furfuryl Alcohol Resin and Phenol-Furfuryl Alcohol Resin Aiming the Optimization of Glass-Like Carbon Processing**. 2009. 153f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

### **ABSTRACT**

Due to the growing importance of glassy carbon material in strategic areas, due to its intrinsic characteristics, such as lower density and good thermal and electrical conductivities values, has been observed several studies looking for new polymeric precursors and tighter processing parameters. In this way, this study aims on the establishment of synthesis routes of furfuryl and phenol-furfuryl alcohol resins and their doping with copper particles, in order to produce reticulated glassy carbon (RGC) electrodes. Inside of this context were synthesized different formulations of furfuryl and phenol-furfuryl alcohol resins by the monomers variation – furfuryl alcohol, phenol and formaldehyde, respectively. The success confirmation of the synthesis has been done by using FT-IR spectroscopy, gas chromatography, thermal analyses by differential scanning calorimetry (DSC) and carbon yield content measurements that present results between 27 and 45% of carbon. After this, the specimens were doped with a colloid contend the copper particles. The doped and non doped resins were catalyzed, impregnated in polyuretane (PU) foams and carbonized, in order to obtain the reticulated glassy carbon. Optical and Scanning Electron Microscopy analysis show the homogeneity of PU foams impregnation and uniform texture of RGC specimens. Compression results present the best values for RGC resulting from the carbonization with furfuryl alcohol acid resin (0,55 MPa).

**KEYWORDS:** glassy-like carbon, doping, furfuryl alcohol resin, phenol-furfuryl alcohol resin, physicochemical properties.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1. Fluxograma de execução do projeto de pesquisa .....   | 27 |
| Figura 2.1. Formas alotrópicas do carbono (MORGAN, 2005). .....   | 28 |
| Figura 2.2. Esquemas de (a) precursor de carbono grafitizável; (b) estrutura gráfitica obtida via tratamento térmico a temperaturas elevadas; (c) precursor não grafitizável e (d) carbono não grafitizável, mesmo após ser submetido a temperaturas de grafitização (BERTHOLDO, 2001). .....   | 30 |
| Figura 2.3. Degradação térmica da resina furfurólica em atmosfera isenta de oxigênio (FITZER; SCHAEFER, 1970). .....  | 34 |
| Figura 2.4. Ilustração de uma estrutura turbostrática, característica do carbono vítreo segundo o modelo de Jenkins-Kawamura (JENKINS; KAWAMURA, 1976). .....   | 35 |
| Figura 2.5. Modelo da cadeia e fibras da estrutura do carbono vítreo: (1) Fibrilas gráficas, (2) cadeias de carbono, (3) região de cadeias não colineares coexistentes, (4) um esquema do deslocamento do átomo periférico fora da camada plana como resultado da interação com um átomo intersticial (PESIN; BAITINGER, 2002). ..... | 36 |
| Figura 2.6. Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não-grafitizável baseado no fulereno (PESIN, 2002). .....   | 36 |
| Figura 2.7. Imagem de HRTEM do carbono vítreo comercial preparado a; (a) 1000°C; (b) 3000°C (HARRIS, 2005). .....   | 37 |
| Figura 2.8. Modelo conceitual para a evolução da estrutura durante a pirólise do poli(álcool furfurílico) (MARIWALA; FOLEY, 1994; WANG; YAO, 2006). .....   | 39 |
| Figura 2.9. Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furfânicos básicos. ....   | 44 |
| Figura 2.10. Mecanismo de Dunlop e Peters para a catálise ácida do álcool furfurílico (BOTELHO, 1998). .....  | 46 |
| Figura 2.11. Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica (BERTARIONE, et al., 2008). .....  | 47 |
| Figura 2.12. Reação de abertura de anel com a formação de estruturas $\gamma$ -dicetona (BERTARIONE, et al., 2008). .....   | 48 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 2.13. Ramificação na sequência linear do poli(álcool furfurílico) (PRINCIPE; ORTIZ; MARTINEZ, 1999).....   | 48  |
| Figura 2.14. Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico/poli(álcool furfurílico) (ZHANG; SOLOMON, 1997)..... | 49  |
| Figura 2.15. Reação de Diels-Alder do anel furano (BARSBEG; THYGESEN, 2008).<br>.....   | 49  |
| Figura 2.16. Estágios de formação da resina fenólica (BOTELHO, 1998).....   | 52  |
| Figura 2.17. Estruturas químicas da resina novolaca, álcool furfurílico, HMTA e os dímeros: orto-orto; orto-para; e para-para (ZHANG; SOLOMON, 1998) .....    | 55  |
| Figura 2.18. Estruturas químicas de possíveis produtos formados na reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico (ZHANG; SOLOMON, 1998).....                   | 55  |
| Figura 2.19. Esquema representativo da teoria de bandas ( $E_g$ = energia do “band gap”) (SKOVROINSKI, 2008).....   | 59  |
| Figura 3.1. Fluxograma do procedimento da síntese da resina furfurílica. ....   | 66  |
| Figura 3.2. Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.....   | 69  |
| Figura 3.3. Fusos SC4 – 27 e tubo ( <i>chamber</i> ) de alumínio do viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro. ....                                      | 70  |
| Figura 3.4. Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab. ....   | 71  |
| Figura 3.5. Equipamento de TG da Seiko, modelo TG/DTA 6200, utilizado.....  | 72  |
| Figura 3.6. Cromatógrafo gasoso da Varian, modelo 3380, utilizado no trabalho.....  | 74  |
| Figura 3.7. Equipamento de DSC da Seiko, modelo 6220. ....  | 77  |
| Figura 3.8. Estufa a vácuo da marca VacuCell.....   | 78  |
| Figura 4.1. (a) FTIR do álcool furfurílico GC (Fluka), utilizado neste trabalho e (b) FTIR do álcool furfurílico (Merck), utilizado como referência.....      | 84  |
| Figura 4.2. Curvas TG com as respectivas derivadas das resinas furfurílicas: a) referência, b) ácida e c) neutra. ....  | 92  |
| Figura 4.3. Curvas TG com as respectivas derivadas das: a) FF1; b) FF2 e c) FF3.....  | 93  |
| Figura 4.4. FTIR das resinas furfurílicas de referência, ácida e neutra.....  | 97  |
| Figura 4.5. FTIR da resina furfurílica da literatura (SPROUSE; HANSEN, 1987).....   | 100 |
| Figura 4.6. FTIR das resinas fenol-furfurílicas com diferentes quantidades de álcool furfurílico. ....  | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.7. FTIR de uma resina fenólica (novolaca)-furfurílica (SPROUSE; HANSEN, 1987). .....  | 102 |
| Figura 4.8. Cromatograma obtido pela injeção de 0,96 µg de álcool furfurílico. ....  | 103 |
| Figura 4.9. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina furfurílica de referência.....  | 104 |
| Figura 4.10. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina furfurílica ácida.....   | 104 |
| Figura 4.11. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina furfurílica de neutra.....   | 105 |
| Figura 4.12. Cromatograma obtido pela injeção de 0,55 µg de fenol.....   | 105 |
| Figura 4.13. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina FF1.....   | 106 |
| Figura 4.14. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina FF2.....   | 106 |
| Figura 4.15. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina FF3.....   | 107 |
| Figura 4.16. Curva de DSC da resina furfurílica de referência com 5% do catalisador APTS.....  | 110 |
| Figura 4.17. Curva de DSC da resina furfurílica ácida com 2% do catalisador APTS. ....   | 111 |
| Figura 4.18. Curva de DSC da resina furfurílica neutra com 6% do catalisador APTS. ....  | 111 |
| Figura 4.19. Curva de DSC da resina FF1, com 9% do catalisador APTS. ....  | 112 |
| Figura 4.20. Curva de DSC da resina FF2, com 9% do catalisador APTS. ....  | 113 |
| Figura 4.21. Curva de DSC da resina FF3, com 9% do catalisador APTS. ....  | 113 |
| Figura 4.22. Vista representativa das amostras de espuma de poliuretano impregnadas com a resina furfurílica de referência, com 3% cobre, curada. .... | 119 |
| Figura 4.23. Vista representativa das amostras de espuma de poliuretano impregnadas com a resina furfurílica ácida, com 3% cobre, curada. ....         | 119 |
| Figura 4.24. Vista representativa das amostras de espuma de poliuretano impregnadas com a resina FF2, com 3% cobre, curada. ....                       | 120 |
| Figura 4.25. MEV da amostra de espuma de poliuretano impregnada com a resina furfurílica ácida, sem cobre, curada .....                                | 120 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.26. Microscopia óptica da resina furfurílica de referência aditada com as seguintes quantidades de colóide com partículas de cobre: (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 4%, (e) 5% e (f) 6%, em massa. .... | 125 |
| Figura 4.27. Microscopia óptica da resina furfurílica de referência sem cobre. ....  | 126 |
| Figura 4.28. Vista representativa do CVR da resina furfurílica de referência com 3% de cobre. ....   | 127 |
| Figura 4.29. Vista representativa do CVR da resina furfurílica ácida com 3% de cobre. ....   | 128 |
| Figura 4.30. Vista representativa do CVR da resina FF2 com 3% de cobre. ....   | 128 |
| Figura 4.31. MEV do CVR da resina furfurílica de referência com 2% de cobre. ....  | 129 |
| Figura A1. Gráfico de Nyquist (SKOVROINSKI, 2008). ....  | 147 |
| Figura A2. Circuito RC que ajusta o diagrama de Nyquist da Figura A1. ....   | 147 |
| Figura A3. Gráficos de $Z'(\Omega)$ em função da frequência (Hz) para: a) CVR da resina furfurílica referência; b) CVR da resina furfurílica ácida e c) CVR da resina FF2. ....                              | 150 |
| Figura A4. Gráfico do plano complexo para: a) CVR da resina furfurílica referência; b) CVR da resina furfurílica ácida e c) CVR da resina FF2. ....  | 152 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 2.1. Classificação dos poros em materiais sólidos (INAGAKI; TASCÓN, 2006). .....   | 31  |
| Tabela 2.2. Propriedades físicas do carbono vítreo monolítico (MORGAN, 2005). ...   | 41  |
| Tabela 3.1. Formulação utilizada na síntese da resina fenol-furfurílica (FF) em mol..   | 67  |
| Tabela 3.2. Porcentagem em massa da solução aquosa de APTS utilizada na cura das amostras de resinas furfurílicas, fenol-furfurílica e de referência. ....  | 76  |
| Tabela 3.3. Parâmetros utilizados para a cura em estufa das resinas furfurílica e fenol-furfurílica, em estufa.....   | 79  |
| Tabela 4.1. Condições da reação da síntese da resina furfurílica e os valores de viscosidade dinâmica. ....   | 86  |
| Tabela 4.2. Condições da reação da síntese da resina fenol-furfurílica e os valores de viscosidade dinâmica. ....   | 88  |
| Tabela 4.3. Determinação de umidade das resinas furfurílicas e fenol-furfurílica.....   | 90  |
| Tabela 4.4. Teor de resíduos das resinas furfurílicas e fenol-furfurílica.....  | 95  |
| Tabela 4.5. Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro IV da resina furfurílica sintetizada (BERTHOLDO, 2001; GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; SHINDO; IZUMINO, 1994). .... | 99  |
| Tabela 4.6. Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro IV das resinas fenol-furfurílica sintetizadas. ....   | 101 |
| Tabela 4.7. Valores obtidos de álcool furfurílico e fenol residual contidos nas resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas.....  | 108 |
| Tabela 4.8. Temperaturas de pico, <i>onset</i> , <i>endset</i> e variação de entalpia das resinas furfurílicas ácida, neutra e de referência.....   | 109 |
| Tabela 4.9. Temperaturas de pico, <i>onset</i> , <i>endset</i> e variação de entalpia da resina fenol-furfurílica com diferentes proporções molares de álcool furfurílico, com 9% de catalisador. ....    | 114 |
| Tabela 4.10. Estabelecimento dos parâmetros de cura em estufa para a resina furfurílica e fenol-furfurílica.....  | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 4.11. Resultados dos teores de umidade, materiais voláteis e carbono fixo mais cinzas das resinas curadas.....                              | 117 |
| Tabela 4.12. Valores de resistência à compressão das espumas de poliuretano impregnadas com resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas curadas..... | 121 |
| Tabela 4.13. Resultados das caracterizações físico-química e mecânica das resinas furfurílicas estudadas.....                                      | 123 |
| Tabela 4.14. Resultados das caracterizações físico-química e mecânica das resinas fenol-furfurílicas estudadas.....                                | 124 |
| Tabela 4.15. Resistência à compressão de amostras de CVR dopadas com diferentes concentrações de cobre.....  | 130 |
| Tabela A1. Alguns elementos utilizados na modelagem da EIE (SKOVROINSKI, 2008).....  | 148 |
| Tabela A2. Valores dos parâmetros do circuito obtidos a partir dos gráficos do plano complexo.....   | 153 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |  |
|-------|--|
| ABNT  | - Associação Brasileira de Normas Técnicas                     |
| APTS  | - Ácido p-toluenossulfônico                                    |
| ASTM  | - American Society for Testing and Materials                   |
| AF    | - Álcool Furfurílico   |
| CG    | - Cromatógrafo Gasoso  |
| CTA   | - Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial                     |
| CV    | - Carbono Vítreo   |
| CVM   | - Carbono Vítreo Monolítico                                    |
| CVR   | - Carbono Vítreo Reticulado                                    |
| DSC   | - Calorimetria Exploratória Diferencial                        |
| EEL   | - Escola de Engenharia de Lorena                               |
| EIE   | - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica                   |
| FID   | - Detector por Ionização de Chama                              |
| FRA   | - Analisador de Resposta em Frequência                         |
| FTIR  | - Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier |
| GC    | - Grau Cromatográfico  |
| HATR  | - Refletância Total Atenuada Horizontal                        |
| HMTA  | - Hexametilenotetramina  |
| HRTEM | - Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução      |
| IAE   | - Instituto de Aeronáutica e Espaço                            |
| IV    | - Infravermelho  |
| MEV   | - Microscopia Eletrônica de Varredura                          |
| NBR   | - Norma Brasileira Registrada                                  |
| PA    | - Pró-Análise  |
| PAN   | - Poliacrilonitrila  |
| PFA   | - Poli(álcool furfurílico)                                     |
| PI    | - Poliimida  |
| PP    | - Polipropileno  |

- PPV - Poli(fenil vinileno)
- PVA - Poli(álcool vinílico)
- PVAC - Poli(acetato de vinila)
- RMN - Ressonância Magnética Nuclear
- rpm - Rotações por minuto
- SI - Sistema Internacional de Unidades
- TG - Termogravimetria
- USP - Universidade de São Paulo
- UNESP - Universidade Estadual Paulista

## LISTA DE SÍMBOLOS

|             |   |
|-------------|---|
| $ac$        | Corrente alternada                              |
| $C$         | Capacitância                                    |
| $L$         | Indutância                                      |
| $n$         | Expoente empírico do elemento de fase constante |
| $Q$         | Elemento de fase constante                      |
| $R$         | Resistência                                     |
| $\rho$      | Resistividade Linear                            |
| $T_d$       | Temperatura de decomposição                     |
| $W$         | Impedância de Warbug                            |
| $\omega$    | Frequência angular                              |
| $Z(\omega)$ | Impedância em função da frequência              |
| $Z_{re}$    | Componente real da impedância                   |
| $j Z_{im}$  | Componente imaginária da impedância             |
| $Y_0$       | Constante de Admitância                         |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>CAPITULO 1 INTRODUÇÃO .....</b>                                     | <b>22</b> |
| 1.1 Considerações Iniciais .....                                       | 22        |
| 1.2 Motivação.....   | 24        |
| 1.3 Objetivos .....  | 25        |
| 1.4 Apresentação do Trabalho.....                                      | 26        |
| <b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                           | <b>28</b> |
| 2.1 Materiais Carbonosos.....  | 28        |
| 2.2 Carbono Vítreo .....   | 32        |
| 2.2.1 Porosidade do Carbono Vítreo .....                               | 38        |
| 2.2.2 Carbono Vítreo Monolítico .....                                  | 40        |
| 2.2.3 Carbono Vítreo Reticulado.....                                   | 41        |
| 2.3 Precursores .....  | 43        |
| 2.3.1 Resina Furfurílica .....   | 43        |
| 2.3.2 Resina Fenólica.....   | 50        |
| 2.3.3 Resina Fenol-Furfurílica .....                                   | 53        |
| 2.4 Dopagem .....  | 56        |
| 2.5 Condutividade Elétrica.....  | 58        |
| 2.5.1 Aplicações Eletroquímicas de Carbono Vítreo .....                | 60        |
| <b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                            | <b>64</b> |
| 3.1 Reagentes .....  | 64        |
| 3.2 Síntese da Resina Furfurílica.....                                 | 65        |
| 3.3 Síntese da Resina Fenol-Furfurílica .....                          | 66        |
| 3.4 Dopagem com Cobre .....  | 68        |
| 3.5 Caracterização Físico-Química da Resina .....                      | 69        |
| 3.5.1 Viscosidade.....   | 69        |
| 3.5.2 Teor de Umidade .....  | 70        |
| 3.5.3 Análises Termogravimétricas .....                                | 72        |
| 3.5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier..... | 73        |
| 3.5.5 Cromatografia Gasosa.....  | 73        |
| 3.6 Estabelecimento de Parâmetros de Cura da Resina.....               | 75        |
| 3.6.1 Teste do Catalisador.....  | 75        |
| 3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial .....                      | 76        |
| 3.7 Processamento do Carbono Vítreo Reticulado .....                   | 77        |
| 3.7.1 Impregnação das Espumas de Poliuretano.....                      | 77        |
| 3.7.2 Teor de Resíduos das Amostras Curadas.....                       | 79        |
| 3.7.3 Carbonização das Espumas de Poliuretano Impregnadas.....         | 81        |
| 3.8 Caracterização dos Materiais Impregnados e Carbonizados .....      | 81        |
| 3.8.1 Avaliação Morfológica .....                                      | 81        |
| 3.8.2 Limite de Resistência à Compressão .....                         | 81        |
| <b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                         | <b>83</b> |
| 4.1 Caracterização do Álcool Furfurílico .....                         | 83        |
| 4.2 Síntese da Resina Furfurílica.....                                 | 85        |
| 4.3 Síntese da Resina Fenol-Furfurílica .....                          | 87        |

|        |   |            |
|--------|---|------------|
| 4.4    | Caracterização Físico-Química das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica ..... | 90         |
| 4.4.1  | Teor de Umidade .....   | 90         |
| 4.4.2  | Avaliação da Degradação Térmica da Resina em Atmosfera Inerte.....              | 91         |
| 4.4.3  | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....                | 97         |
| 4.4.4  | Cromatografia Gasosa.....   | 102        |
| 4.5    | Estabelecimento de Parâmetros de Cura da Resina.....                            | 108        |
| 4.5.1  | Calorimetria Exploratória Diferencial .....                                     | 109        |
| 4.6    | Teor de Carbono Fixo e Cinzas .....   | 116        |
| 4.7    | Avaliação das Espumas de Poliuretano Impregnadas e Curadas.....                 | 118        |
| 4.7.1  | Avaliação Morfológica .....   | 118        |
| 4.6.2  | Limite de Resistência à Compressão .....  | 121        |
| 4.8    | Critérios para a Seleção das Resinas a Serem Carbonizadas.....                  | 122        |
| 4.9    | Dopagem .....   | 124        |
| 4.10   | Caracterização do Carbono Vítreo Reticulado.....                                | 126        |
| 4.10.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                       | 126        |
| 4.10.2 | Limite de Resistência à Compressão .....  | 129        |
|        | <b>CAPITULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                                    | <b>132</b> |
| 5.1    | Conclusões.....   | 132        |
| 5.2    | Sugestões para Trabalhos Futuros .....  | 133        |
| 5.3    | Produção Técnico-Científica Gerada (congressos).....                            | 134        |
| 5.4    | Produção Técnico-Científica em Andamento (congressos).....                      | 134        |
| 5.5    | Produção Técnico-Científica em Andamento (Periódicos) .....                     | 135        |
|        | <b>CAPITULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                              | <b>136</b> |
|        | <b>APÊNDICE A – Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</b>             | <b>146</b> |

## CAPITULO 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações Iniciais

A constante busca por inovações tecnológicas vem contribuindo para a disponibilização de novos materiais mais adequados às atuais necessidades do homem. As contínuas pesquisas nessa área têm resultado em materiais com melhores características, podendo-se citar maior resistência à corrosão em meios agressivos, maior equilíbrio entre rigidez/resistência mecânica/resistência ao impacto, além de ampliar suas funções para que não tenham somente a função passiva de resistência mecânica, mas sim comportarem-se como materiais ativos, com funções integradas e não usuais, combinando resistência mecânica, por exemplo, com outras propriedades, como: condutividades elétrica e térmica, propriedades magnéticas, ópticas, etc. Esses desenvolvimentos dão origem aos chamados novos materiais ou materiais avançados (REZENDE, 1991).

Constituintes da classe dos novos materiais, os denominados materiais carbonosos possuem vantagens em relação a outros tipos, pois são formados essencialmente pelo elemento carbono, que é um elemento químico com a característica peculiar de se ligar indefinidamente entre si, podendo originar uma enorme quantidade de combinações, com estruturas que podem ser alternadas mediante certas condições de processamento. A fibra de carbono, compósitos carbono-carbono, microesferas de mesocarbono, grafites nucleares e o carbono vítreo, são considerados materiais carbonosos avançados (REZENDE, 1991; GAEFKE, 2004).

Atualmente, propriedades tais como baixa massa específica associada com os excelentes valores de condutividades elétrica e térmica, biocompatibilidade, entre outras, proporcionadas pelos materiais carbonosos avançados, têm possibilitado aplicações em diversas áreas industriais, tais como: espacial, aeronáutica, nuclear, médica, automobilística, esportiva, eletrônica, química e siderúrgica [KNOP, 1985; COSTA et al., 1997].

Recentemente, um interesse crescente na utilização do carbono vítreo para diversas aplicações vem sendo observado, das quais destacam-se usos na área

biomédica, pelo fato do tecido animal se aderir à sua superfície sem problemas de inflamação ou rejeição; na área aeroespacial, por tratar-se de um material leve e de baixo coeficiente de dilatação, permitindo, por exemplo, a construção de sistemas ópticos aeroembarcados de muita precisão; nas áreas de catálise e eletrólise, devido a este material poder ancorar partículas metálicas e gerar porosidade muito bem controlada, requisitos necessários na área de catálise e, no último caso, por ser um bom condutor de eletricidade (RODRIGUES et al., 2002; GRENIER-LOUSTALOT et al., 1994; FRIEDRICH et al., 2004).

Outro campo promissor para a aplicação do carbono vítreo é na indústria química, pois o carbono é inerte a ácidos, álcalis e soluções salinas, sendo atacado por poucas soluções químicas, podendo, desta maneira, ser utilizado em trocadores de calor e sistemas de tratamento de efluentes (HOSHI et al., 2001; GAEFKE, 2004).

O carbono vítreo é um material carbonoso, isotrópico, não grafitizável, obtido por meio da carbonização de resinas termorrígidas, a pelo menos 1000°C. Durante a obtenção deste material, a pirólise é realizada lentamente, permitindo o escape dos voláteis por difusão. Nessa etapa, é importante que o encolhimento observado nessa fase do processo de carbonização não cause nenhuma falha no material final (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001). O processamento adequado do carbono vítreo apresenta algumas dificuldades, dentre essas se destacam as limitações quanto à espessura do artefato a ser carbonizado, que deve ser menor que 7mm; a necessidade de se levantar os parâmetros de processamento adequados para determinadas aplicações e a disponibilidade de matéria-prima adequada a ser utilizada como precursora.

Dentre os diversos tipos de resinas termorrígidas, as mais utilizadas atualmente para a produção de materiais carbonosos avançados são as fenólicas e as furfurílicas. Tal fato deve-se aos seus teores de carbono fixo encontrarem-se em torno de 50% e das suas elevadas densidades de ligações cruzadas quando curadas (BOTELHO, 1998; PAULA, 2004; LEBACH, 1949).

As resinas fenólicas são produzidas em grande escala há anos, pois possuem propriedades satisfatórias para diferentes finalidades e são relativamente de baixo custo. Entretanto, essas apresentam algumas desvantagens, como elevada porosidade,

valores de tensão e compressão moderados e baixa resistência química, após a cura (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

As resinas furfurílicas, por outro lado, apesar de apresentarem características interessantes, como dureza mais elevada e boas resistências mecânica e química, essas não vêm sendo comercializadas em maior escala, devido à dificuldade encontrada em controlar a sua reação de policondensação (LEBACH, 1949).

Com o objetivo de otimizar a utilização do carbono vítreo em aplicações eletroquímicas, a resina termorrígida pode ser modificada pela adição de partículas metálicas, como por exemplo, cobre nanoparticulado. Este tipo de adição pode contribuir significativamente com o aumento das resistências ao atrito e ao desgaste, assim como, com o incremento da condutividade térmica dos materiais aplicados como elementos de fricção. Quando nanopartículas de cobre são incorporadas na resina fenólica, algumas partículas de cobre são diretamente ligadas à cadeia molecular da resina por meio de fortes interações físico-químicas, incluindo as do tipo de van der Waals, adsorção e ligações coordenadas. Outras partículas se ligam indiretamente entre a resina e agentes ativos da superfície. As partículas metálicas dispersas na matriz agem como “pontos âncora”, os quais favorecem ligações mais fortes entre as cadeias moleculares da resina (LIN et al., 2006).

## 1.2 Motivação

Considerando-se as dificuldades atualmente encontradas na aquisição de resinas furfurílicas, com características físico-químicas repetitivas e que garantam um processo confiável de obtenção de carbono vítreo, esta dissertação de mestrado teve como motivação a realização de um estudo sistemático na área de síntese de resinas termorrígidas com elevados teores de carbono fixo.

Este estudo procura contribuir e inovar na área de obtenção de carbono vítreo com a disponibilização de resinas mais facilmente sintetizadas e de cura mais bem controlada. Para isto, foi realizado o estudo de síntese de resinas furfurílicas e de uma variação da resina fenólica, ou seja, a resina conhecida como fenol-furfurílica. Além disto, foram feitas dopagens das resinas obtidas com partículas de cobre, assim como,

a obtenção e caracterização de carbono vítreo reticulado, proveniente destas matérias-primas sintetizadas.

A combinação fenol/álcool furfurílico busca a obtenção de resinas com melhores propriedades que as apresentadas pelas resinas fenólicas convencionais e de processos de síntese e de cura mais controlados que os observados para a resina furfurílica. Além disso, a dopagem prevista busca proporcionar um ganho em propriedades elétricas e tribológicas do carbono vítreo a ser obtido como produto final.

Portanto, a intenção deste trabalho de pesquisa é disponibilizar, ao nível nacional, uma rota de síntese de resinas termorrígidas mais adequadas para a obtenção de carbono vítreo. Em sendo assim, a combinação fenol/álcool furfurílico busca a obtenção de resinas mais adequadas ao processo de obtenção de carbono vítreo que as resinas fenólicas atualmente disponíveis e de mais baixo custo e mais fáceis de sintetizar e curar que a furfurílica.

Este estudo procura dar subsídio para o domínio da obtenção e aplicação de carbono vítreo reticulado aos setores aeroespacial, biomédico e, principalmente ambiental, via avaliação das amostras obtidas como eletrodos usados nesse setor.

### 1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese, caracterização e dopagem de resinas furfurílica e fenol-furfurílica, visando ampliar a disponibilidade de matérias-primas para o processo de obtenção do carbono vítreo reticulado (CVR), assim como, realizar o levantamento de propriedades físico-químicas e elétricas das amostras de CVR obtidas com as resinas sintetizadas.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

1. síntese e caracterização físico-química da resina furfurílica e fenol-furfurílica;
2. dopagem da resina com partículas de cobre sintetizadas, e;
3. processamento e caracterização do carbono vítreo reticulado dopado.

## 1.4 Apresentação do Trabalho

O presente trabalho encontra-se planejado de forma a ser executado de maneira sistemática, adotando as etapas relacionadas na Figura 1.1. Além deste capítulo de introdução, esta dissertação é composta de outros 5 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo mostra um breve histórico dos materiais carbonosos, carbono vítreo e seus principais precursores, dopagem e aplicações.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados nas sínteses das resinas furfurílica e fenol-furfurílica, o preparo das partículas de cobre a partir da redução química do sulfato de cobre; além do processamento do carbono vítreo reticulado dopado com cobre em diferentes proporções. Este capítulo descreve, também, as técnicas utilizadas para a caracterização das resinas sintetizadas, bem como a caracterização do carbono vítreo reticulado obtido.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados obtidos por meio dos métodos de caracterização adotados para as resinas sintetizadas e para o carbono vítreo reticulado.

No Capítulo 5 encontram-se as considerações finais deste trabalho, sendo este subdividido em: conclusões; sugestões para trabalhos futuros e produção técnico-científica gerada.

O Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas consultadas em ordem alfabética, segundo a norma ABNT NBR 10520 de 2007.

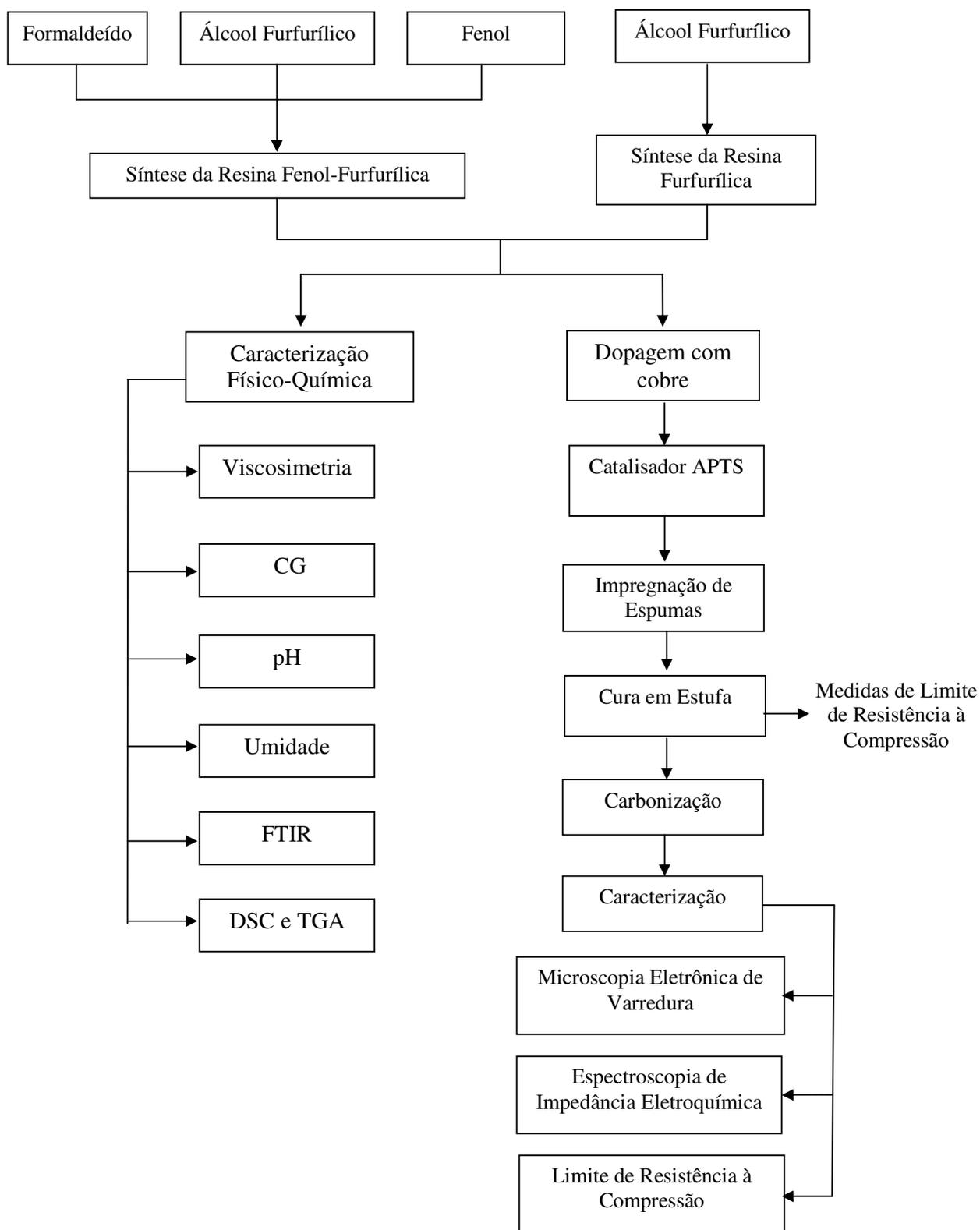


Figura 1.1. Fluxograma de execução do projeto de pesquisa

## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Carbonosos

Os materiais carbonosos são constituídos essencialmente do elemento carbono, que é um elemento químico com a característica peculiar de se ligar indefinidamente entre si. Sabe-se que, os átomos de carbono podem ter três diferentes orbitais híbridos,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , podendo dar origem a uma enorme quantidade de combinações e uma grande variedade de materiais definidos e referenciados como família do carbono (BENTO, 2004; YASUDA et al., 2008).

O carbono tem uma ampla diversidade de propriedades eletrônica e estrutural dependendo das suas muitas formas. As ligações simples, duplas e triplas carbono/carbono e suas formas conjugadas levam não somente às conhecidas fases cristalinas, grafite e diamante, mas, também, às inúmeras variações na estrutura, em função da temperatura e dos sólidos desordenados metaestáveis (WANG et al., 2003). A Figura 2.1 apresenta as formas alotrópicas do carbono (MORGAN, 2005).

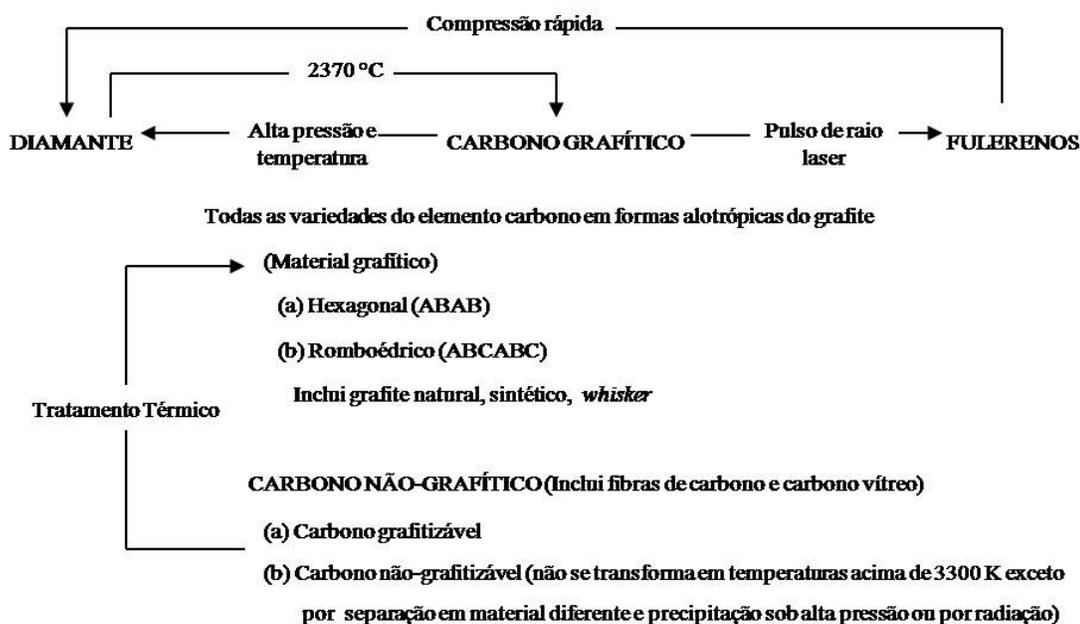


Figura 2.1. Formas alotrópicas do carbono (MORGAN, 2005).

Existem diferenças nítidas nas estruturas eletrônicas do diamante (carbono  $sp^3$ ) e do grafite (carbono  $sp^2$ ). Embora ambos sejam alótropos do elemento carbono, o diamante é um típico isolante, enquanto que o grafite é um material semimetálico com arranjo cristalográfico em duas dimensões (2D) e com elétrons  $\pi$  livres. Na maioria dos casos dos carbonos desordenados, que são definidos com uma mistura de carbonos com ligações  $sp^2/sp^3$ , o aumento na proporção de carbono  $sp^2$  tende a estabelecer a estrutura grafítica (agrupamento de ligações  $sp^2$ ), que favorece o caráter elétrico confirmado pela presença de condutividade e diamagnetismo significativo (TAKAI et al., 2004).

Os carbonos desordenados são classificados por meio das condições de preparo, sendo que suas diferentes propriedades abrem amplas perspectivas de aplicações tecnológicas. Atualmente, os estudos envolvendo carbono desordenado estão recebendo muita atenção da comunidade científica, principalmente no que diz respeito a materiais como fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo (CV) (BERTHOLDO, 2001).

Materiais à base de carbono podem ser preparados a partir da degradação térmica de diferentes precursores poliméricos, tais como poliimidas (PI), poli(fenil vinileno) (PPV), poli(acetato de vinila) (PVAC), polipropileno (PP), poli(álcool vinílico) (PVA), poliacrilonitrila (PAN), poli(álcool furfurílico) (PFA), entre outros.

Os precursores poliméricos utilizados para a obtenção desses materiais podem ser classificados em dois grandes grupos: aqueles que produzem carbono “grafitizável” e aqueles que produzem carbono “não grafitizável”. Um esquema ilustrando os principais tipos de estruturas precursoras na obtenção dessas duas classes de carbono pode ser observado na Figura 2.2. Carbono grafitizável (Figura 2.2-a) é definido como qualquer forma de carbono desordenado, que pode ser convertido em estruturas grafíticas após tratamentos térmicos a temperaturas em torno de  $3000^\circ\text{C}$ , sob atmosfera inerte ou vácuo (tratamento de grafitização) conforme apresentado na Figura 2.2-b. Carbono “não grafitizável” (Figura 2.2-c) é aquele que não se converte em grafite, mesmo após tratamentos térmicos a elevadas temperaturas (Figura 2.2-d). Como exemplo de precursor polimérico para carbono “grafitizável” pode ser citado o PVAC, e precursor para carbono “não grafitizável” o PFA (BERTHOLDO, 2001).

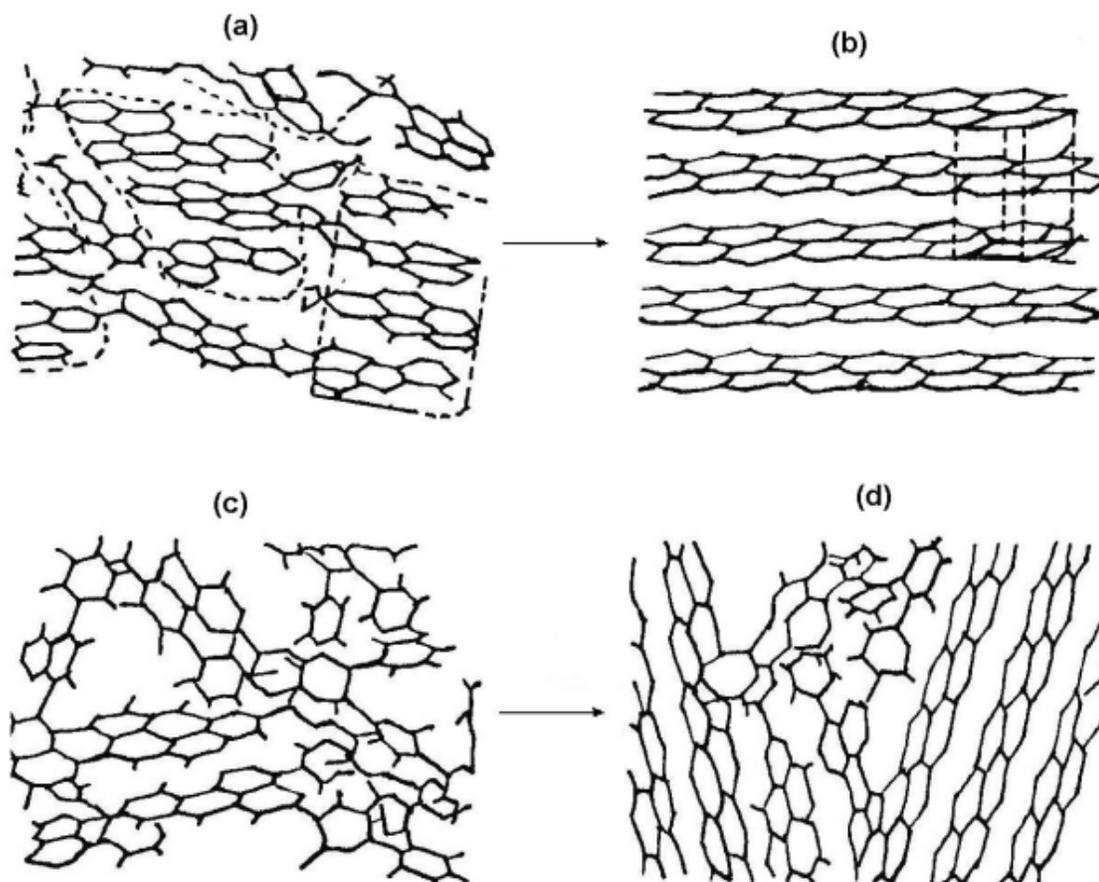


Figura 2.2. Esquemas de (a) precursor de carbono grafítizável; (b) estrutura gráfitica obtida via tratamento térmico a temperaturas elevadas; (c) precursor não grafítizável e (d) carbono não grafítizável, mesmo após ser submetido a temperaturas de grafitação (BERTHOLDO, 2001).

Todos os materiais carbonosos, exceto o grafite altamente orientado, contêm poros devido à sua policristalinidade e por resultarem da decomposição térmica de precursores orgânicos. Durante os processos de pirólise e carbonização (tratamento térmico até cerca de 1000°C, sob atmosfera inerte ou vácuo), uma grande quantidade de gases de decomposição pode ser formada em uma larga faixa de temperaturas dependendo dos precursores poliméricos utilizados. Como o comportamento da evolução de gases de precursores orgânicos é fortemente dependente das condições de processamento, como razão de aquecimento, pressão, etc., os poros nos materiais carbonosos são formados com tamanhos e formas heterogêneas (INAGAKI;

TASCÓN, 2006). Esses poros podem ser classificados como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação dos poros em materiais sólidos (INAGAKI; TASCÓN, 2006).

|                                   |                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>1) Baseados na sua origem</b>  |                                   |
| Poros Intrapartículas             | Poros intrapartículas intrínsecos |
|                                   | Poros intrapartículas extrínsecos |
| Poros Interpartículas             | Poros interpartículas rígidos     |
|                                   | Poros interpartículas flexíveis   |
| <b>2) Baseados no seu tamanho</b> |                                   |
| Microporos < 2nm                  | Ultramicroporos < 0,7 nm          |
|                                   | Supermicroporos 0,7 – 2 nm        |
| Mesoporos 2~50 nm                 |                                   |
| Macroporos > 50 nm                |                                   |
| <b>3) Baseados no seu aspecto</b> |                                   |
| Poros abertos                     |                                   |
| Poros fechados                    |                                   |

A compreensão da relação entre as estruturas das resinas poliméricas precursoras, a química da carbonização e as propriedades dos materiais de carbono, obtidos após o processo de pirólise, é fundamental para a aplicação e modificação dos materiais carbonosos. A possibilidade de se obter propriedades finais específicas à sua aplicação, mediante a manipulação das matérias-primas ou do processo de fabricação, faz com que os materiais carbonosos tenham significativa participação na área dos novos materiais, com aplicações em diversas áreas industriais, tais como: espacial, nuclear, médica, automobilística, esportiva, eletrônica, química e siderúrgica (BERTHOLDO, 2001; BENTO, 2004).

## 2.2 Carbono Vítreo

O nome carbono vítreo deriva do fato deste material apresentar-se brilhante após o polimento, de sua fratura assemelhar-se à do vidro (conchoidal) e, também, por este possuir uma estrutura microcristalina grafitica, porém com um arranjo desordenado no espaço (isotrópico) (POCARD et al., 1992).

Este tipo de material carbonoso tem sido reconhecido pela combinação de suas características, entre essas pode-se citar a sua dureza, resistividade elétrica e facilidade de obtenção de artefatos complexos, devido à versatilidade na moldagem de seus precursores poliméricos, que são especialmente valorizadas na fabricação de materiais semi-condutores (KORAI et al., 2004). Outras características atrativas no carbono vítreo, como baixa massa específica, estabilidade química, biocompatibilidade, entre outras, fazem com que este material seja utilizado, por exemplo, como refratário, moderador para reatores nucleares, matriz de compósitos carbono/carbono de tuberias de foguetes e válvulas cardíacas (HOSHI et al., 2001).

Dispositivos protéticos feitos de carbono vítreo, com rugosidade e porosidade controladas na sua superfície, favorecem o crescimento de células e tecidos biológicos, além de melhorar a adesão no material. O aumento da porosidade no carbono vítreo também é útil para dispositivos de liberação de drogas. Neste caso, a porosidade pode ser utilizada para aprisionar drogas como o lítio e, através da modificação das propriedades superficiais com bombardeamento de íons, a quantidade e taxa de liberação de lítio para o meio biológico podem ser controladas (RODRIGUES et al., 2002; ZIMMERMAN et al., 2002, 2007).

O carbono vítreo como matriz de compósitos carbono/carbono (matriz de carbono vítreo reforçada com fibras de carbono), vem sendo cada vez mais aplicado em elementos de fricção e elementos estruturais de freios, já que esses compósitos possuem características estruturais não encontradas em outros grupos de materiais de fricção. Porém, é difícil obter este material, devido ao custo da sua tecnologia de produção, ficando este limitado a aplicações mais nobres, como elementos de fricção (de freios de aeronaves e carros de fórmula 1).

Partículas de carbono vítreo também podem ser utilizadas como componente para modificar as propriedades tribológicas de compósitos de matrizes polimérica e metálica, influenciando principalmente na estabilidade do coeficiente de fricção em temperaturas elevadas (MYALSKI; SLEZIONA, 2006).

A preparação do carbono vítreo ocorre por meio da carbonização em fase sólida, utilizando-se, normalmente, resinas fenólicas ou furfurílicas. Esse processo é realizado em atmosfera inerte, sob fluxo de gases inertes (nitrogênio ou argônio) ou sob vácuo, a temperaturas entre 1000 e 1400°C (GAEFKE, 2004; REZENDE, 1991).

Na carbonização, o teor residual de carbono é a quantidade de material resultante após a eliminação de possíveis átomos de oxigênio, enxofre, hidrogênio e nitrogênio e de parte dos átomos de carbono do precursor, até que a estrutura seja composta por teores de carbono superiores a 99% (GAEFKE, 2004).

Fitzer e Schaefer utilizaram a técnica de espectroscopia no infravermelho para propor o mecanismo de degradação térmica da resina furfurílica, em atmosfera isenta de oxigênio. Esses autores propuseram um modelo explicativo para a degradação térmica da resina sob atmosfera inerte (Figura 2.3), no qual se observa que as pontes metilênicas são formadas pela desidratação da resina furfurílica em um estágio inicial. Acima de 150°C, as pontes metilênicas se quebram para liberar metano, como subproduto. Entre 300 e 400°C há a ruptura do anel furano e a liberação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Em temperaturas superiores a 450°C, há uma possível reação das pontes metilênicas que restaram com a água, para formar grupos cetona e uma quantidade significativa de hidrogênio (FITZER; SCHAEFER; YAMADA, 1969; FITZER; SCHAEFER, 1970).

Acima da temperatura de 460°C, monóxido de carbono é liberado a partir da quebra de ligações entre os átomos de carbono, levando a um sistema conjugado insaturado, que dá origem à estrutura turbostrática, apresentada na Figura 2.4 (FITZER; SCHAEFER; YAMADA, 1969; FITZER; SCHAEFER, 1970).

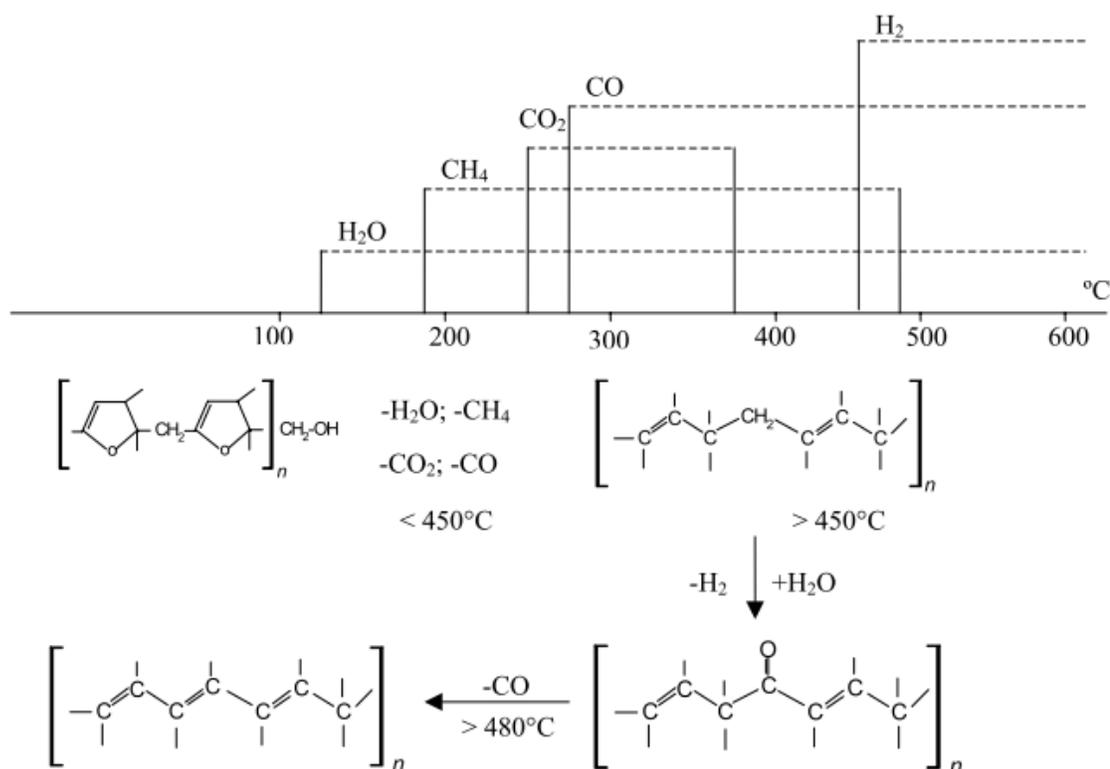


Figura 2.3. Degradação térmica da resina furfúrica em atmosfera isenta de oxigênio (FITZER; SCHAEFER, 1970).

A estrutura do carbono vítreo é muito complexa e tem sido assunto de vários estudos sendo que muitos modelos para a estrutura deste material foram propostos. De acordo com o modelo de Jenkins-Kawamura, o mais amplamente aceito, o carbono vítreo é uma construção em forma de uma célula globular (JENKINS; KAWAMURA, 1976). O elemento primário dessa construção é uma estrutura enovelada, isotrópica (tamanho 10-30 nm), com poros internos, denominada de estrutura turbostrática. Esta estrutura enovelada é formada por fitas altamente orientadas e empilhadas (de 10-15 nm de espessura), formando regiões gráficas. Esse modelo, ilustrado na Figura 2.4, é baseado na suposição de que a orientação das moléculas do precursor polimérico seja memorizada de alguma forma após a carbonização. Usando este modelo, embora amplamente aceito, é difícil explicar a elevada impermeabilidade do carbono vítreo a gases e sua baixa reatividade (ANDRIANOVA et al., 2007; HARRIS, 2005).

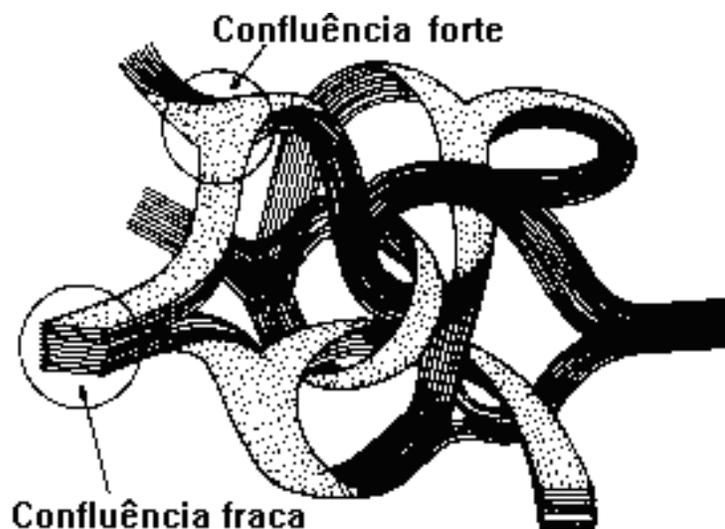


Figura 2.4. Ilustração de uma estrutura turbostrática, característica do carbono vítreo segundo o modelo de Jenkins-Kawamura (JENKINS; KAWAMURA, 1976).

Um modelo mais recente foi proposto para o carbono vítreo, o qual incorpora cadeias de carbeno, como apresentado na Figura 2.5 (PESIN; BAITINGER, 2002). Esse modelo foi baseado parcialmente em considerações das propriedades eletrônicas do carbono vítreo. Entretanto, os autores apontam que não existe uma confirmação experimental para a estrutura proposta.

Dados recentes mais bem aceitos sobre a nanoestrutura do carbono vítreo foram obtidos utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) e simulações em computador. Na Figura 2.6 é apresentado o modelo resultante proposto que contém uma elevada proporção de estruturas relacionadas a fulerenos. A partir destes trabalhos estabeleceu-se também uma diferença na microestrutura do carbono vítreo preparado em baixas e elevadas temperaturas, como apresentado na Figura 2.7, em dois carbonos vítreos comerciais (PESIN, 2002).

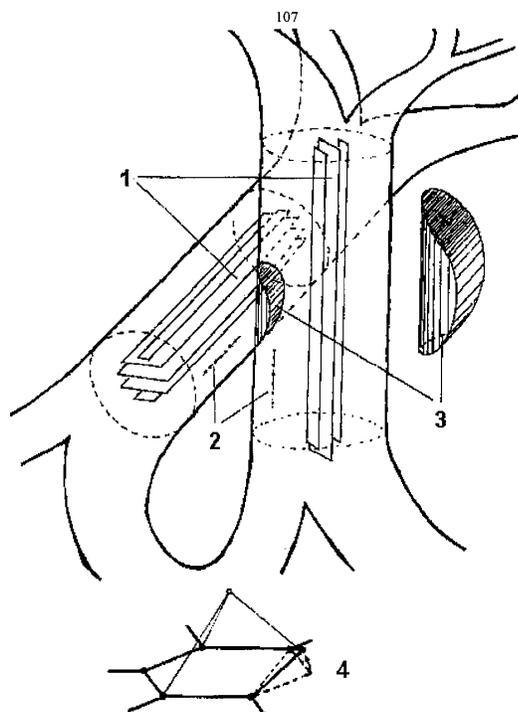


Figura 2.5. Modelo da cadeia e fibras da estrutura do carbono vítreo: (1) Fibrilas grafíticas, (2) cadeias de carbeno, (3) região de cadeias não colineares coexistentes, (4) um esquema do deslocamento do átomo periférico fora da camada plana como resultado da interação com um átomo intersticial (PESIN; BAITINGER, 2002).

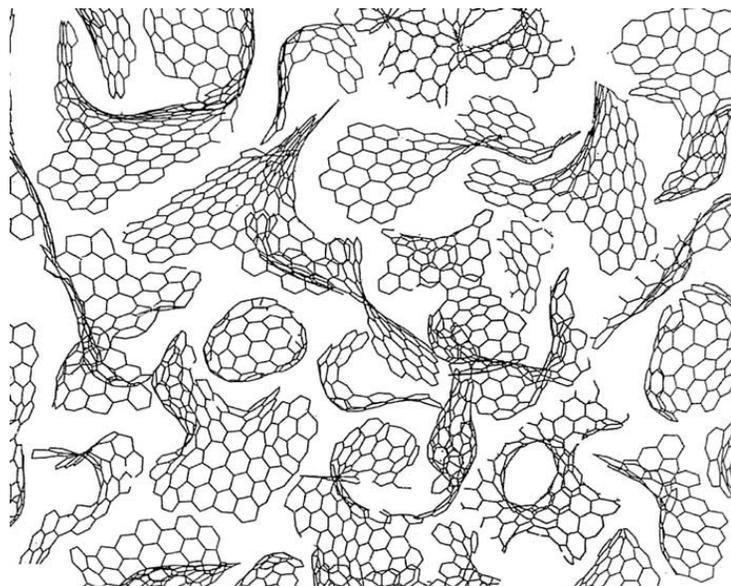


Figura 2.6. Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não-grafitizável baseado no fulereno (PESIN, 2002).

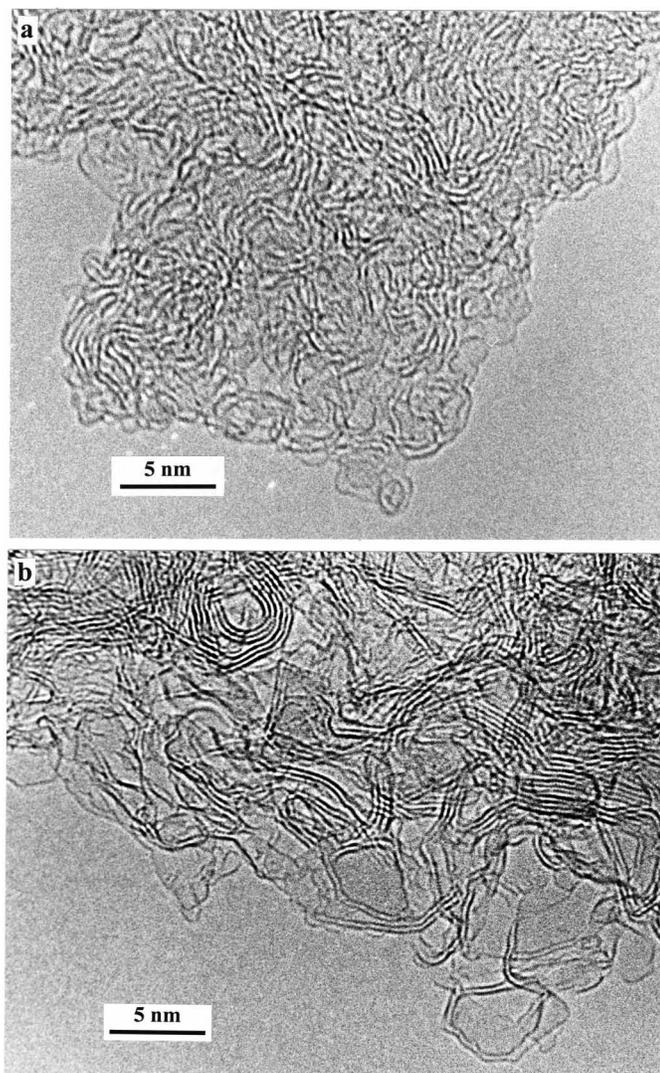


Figura 2.7. Imagem de HRTEM do carbono vítreo comercial preparado a; (a) 1000°C; (b) 3000°C (HARRIS, 2005).

De acordo com este modelo, a microestrutura do carbono vítreo obtido em temperaturas mais baixas ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) consiste em camadas de uma única fita de carbono firmemente entrelaçada, com nanoporos da ordem de 1 nm de diâmetro. Já o carbono vítreo obtido a temperaturas mais elevadas ( $>2000^{\circ}\text{C}$ , por exemplo), apresenta poros maiores limitados por paredes curvadas contendo de duas a quatro camadas planas. Isso se assemelha bastante a um fulereno gigante e imperfeito ou um a fulereno regular (ANDRIANOVA et al., 2007; HARRIS, 2005).

Apesar dos vários estudos sobre o carbono vítreo apresentados na literatura, ainda não há nenhuma prova significativa dos benefícios de um modelo particular para sua estrutura. Este fato abre um amplo campo para a atividade de pesquisa e para aplicações tecnológicas do material. Os modelos propostos estão longe de serem completos, devido à ausência de provas experimentais para a sua validação (PESIN; BAITINGER, 2002).

### 2.2.1 Porosidade do Carbono Vítreo

A presença de poros nos materiais tem efeito significativo em muitas características importantes, tais como, massa específica e área superficial. Propriedades como módulo de elasticidade e resistência mecânica, de uma maneira geral, são afetadas diretamente pela presença de poros, tornando-as inferiores quando comparadas com as propriedades do material isento de poros (GAEFKE, 2004).

BURKET et al. (2006) caracterizaram extensivamente a resina furfurílica na faixa de temperaturas de 200-600°C, o que permitiu correlacionar o mecanismo de formação de micro e mesoporos na estrutura do carbono. A Figura 2.8 mostra a formação dos ultramicroporos e as mudanças associadas a eles, em função da temperatura e do tempo de processamento do carbono vítreo obtido com uma resina furfurílica comercial (MARIWALA; FOLEY, 1994; WANG; YAO, 2006).

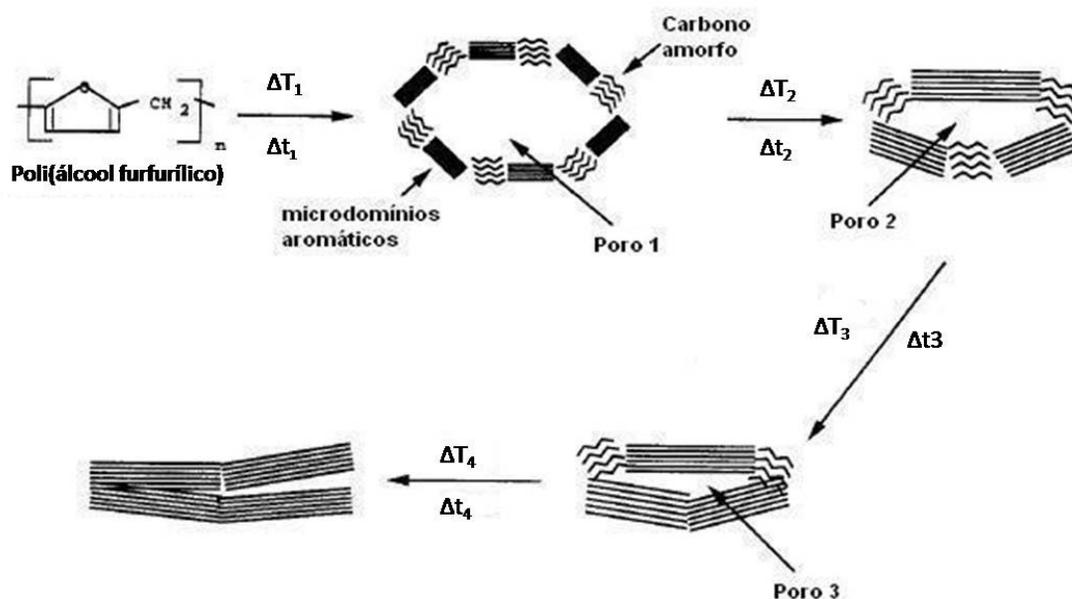


Figura 2.8. Modelo conceitual para a evolução da estrutura durante a pirólise do poli(álcool furfurílico) (MARIWALA; FOLEY, 1994; WANG; YAO, 2006).

Em temperaturas entre 200 e 500°C ocorre a formação de carbono amorfo com uma estrutura bastante caótica, com alguns microdomínios aromáticos e com tamanhos de poros relativamente grandes (Poros 1). Em temperaturas mais elevadas ou em tratamento térmico mais prolongado, os microdomínios aromáticos tornam-se maiores acompanhados pela formação de uma estrutura um pouco mais ordenada a curto alcance (Poros 2). Em longo alcance, no entanto, a estrutura se mantém amorfa. Com a continuação do processo de carbonização os microdomínios continuam a crescer e se arranjam em uma estrutura mais ordenada (Poros 3). Com o empacotamento dos microdomínios aromáticos, ocorre a diminuição do tamanho médio dos poros (MARIWALA; FOLEY, 1994; WANG; YAO, 2006).

A carbonização de resinas fenólicas resulta em elevada microporosidade, com a quantidade de microporos abertos passando por um máximo em temperaturas de 700 a 800°C e, então, ocorre uma queda da quantidade desses poros em temperaturas de carbonização maiores. Informações relativas à formação e o desenvolvimento de microporos em resinas carbonizadas são limitadas. O entendimento e o controle do processo de carbonização, na formação de uma estrutura porosa particular, possuem

inúmeras aplicações em potencial, as quais incluem suporte para catalisador, peneira molecular e a investigação de processos de adsorção (LENGHAUS et al., 2002).

De maneira geral, as propriedades finais do carbono vítreo dependem do precursor e de sua preparação, bem como do processo de carbonização e de temperatura de tratamento térmico final à qual o mesmo é submetido. No entanto, sua estrutura intrínseca independe do tipo de matéria-prima, desde que essa contenha um número suficiente de ligações cruzadas, tendo sempre a presença de microporos (GAEFKE, 2004).

### 2.2.2 Carbono Vítreo Monolítico

O carbono vítreo monolítico (CVM) caracteriza-se pela presença de micro e mesoporos, entretanto, podem ocorrer macroporosidades decorrentes do processo de preparação da resina (GAEFKE et al., 2007).

Embora possa ser obtido em formatos complexos, o processo de obtenção do carbono vítreo apresenta duas limitações no processamento. A primeira é a espessura do artefato, a qual é normalmente limitada a 7 mm, para permitir a difusão lenta dos produtos voláteis gerados durante o processo de cura da resina precursora, sem promover o surgimento de microtrincas e tensões internas no material carbonizado. A segunda limitação refere-se ao encolhimento e perda de massa do material ocorridos durante o processo de carbonização (principalmente entre 200-600°C). Dessa forma, a taxa de aquecimento é levada a um valor crítico para evitar tensões e descontinuidades no material final (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001; MORGAN, 2005).

Algumas propriedades físicas do carbono vítreo monolítico encontram-se apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Propriedades físicas do carbono vítreo monolítico (MORGAN, 2005).

| Propriedades   | Carbono Vítreo Monolítico |                        |
|--|---------------------------|------------------------|
|  | Tratado a 1100°C          | Tratado a 2200°C       |
| Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )                           | 1,54                      | 1,42                   |
| Temperatura máxima de serviço (°C)                               | 1100                      | 3000                   |
| Coeficiente de permeabilidade (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | 10 <sup>-11</sup>         | 10 <sup>-9</sup>       |
| Resistência à flexão (MPa)                                       | 210                       | 260                    |
| Resistência à compressão (MPa)                                   | 580                       | 480                    |
| Módulo de Young (GPa)  | 35                        | 35                     |
| Coeficiente de expansão térmica (20-200°C) (K <sup>-1</sup> )    | 3,5 x 10 <sup>-6</sup>    | 2,6 x 10 <sup>-6</sup> |
| Condutividade térmica (30°C) (WK <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ) | 4,6                       | 6,3                    |

O carbono vítreo vem sendo largamente utilizado nas mais diversas áreas de aplicação, devido às suas características físico-químicas e à sua elevada pureza, podendo-se citar sua utilização na confecção de cadinhos para aplicações especiais, em substituição aos de ferro, níquel, prata e platina. Além dessas, ainda podem ser utilizados como escovas de potenciômetros, refletores para lâmpadas de alta potência, eletrodos para redução de oxigênio, juntas de vedação, substratos para espelhos de primeira superfície para sistemas ópticos sofisticados, carbonos nanoestruturados, nanocompósitos, entre outros usos (GAEFKE, 2004; WANG; YAO, 2006).

### 2.2.3 Carbono Vítreo Reticulado

O carbono vítreo reticulado (CVR) é uma forma macroporosa com elevada área superficial, estrutura rígida e com baixa resistência ao escoamento de fluidos. Este material pode ser obtido de várias maneiras como, por exemplo, leito fluidizado, leito

empacotado, ou o uso de materiais porosos, tais como, espumas de poliuretano, malha de níquel, etc. (FRIEDRICH et al., 2004; GONÇALVES et al., 2006).

Os quatro principais métodos de obtenção do CVR são descritos brevemente a seguir (GAEFKE, 2004; GONÇALVES, 2007):

- método que envolve a adição de agentes expansores às resinas termorrígidas, tais como os hidrocarbonetos halogenados, que induzem à formação de poros;
- prensagem de partículas de carbono vítreo monolítico aglutinadas por um ligante de origem orgânica, ocorrendo os poros nos interstícios entre essas partículas. Esse método é desaconselhável para a produção de materiais com elevado volume de poros, devido à perda de resistência mecânica;
- adição de agentes formadores de poros, como água ou polietilenoglicol à resina termorrígida. Durante a polimerização, o composto adicionado é liberado na forma de voláteis, deixando o material poroso. Esses aditivos são considerados como materiais de sacrifício pelo fato de não participarem da estrutura do carbono vítreo. O tamanho dos poros é controlado pelo tipo de aditivo utilizado na formação dos vazios e pela adição de agentes de ativação de superfície, e
- impregnação de espumas poliméricas, tecidos de fibras de carbono ou celulose com uma resina termorrígida rica em carbono. O substrato impregnado resultante desse processo é, então, submetido ao tratamento térmico de carbonização. Esta metodologia é a escolhida para ser utilizada neste estudo pelo uso de substrato tipo espuma de poliuretano, resistente à resina impregnante.

Um estudo do controle da porosidade no carbono vítreo foi realizado por KYOTANI (2000). Nesse trabalho, o autor propõe várias técnicas para o controle de micro e mesoporos, por meio de ativação catalítica, carbonização de blendas poliméricas, carbonização de gel orgânico e carbonização de substratos impregnados.

O CVR é largamente empregado como adsorvente industrial, devido à natureza hidrofóbica da sua superfície, elevados valores de área superficial e de volume de poros, inércia química e boas estabilidades mecânica e térmica. As áreas de aplicações são vastas, incluindo separação de gases, purificação de água, suporte para catalisador,

colunas cromatográficas, armazenamento de gás natural e eletrodos (SAKINTUNA; YÜRÜM, 2005).

O carbono vítreo reticulado é um material útil como eletrodo, especialmente quando são requeridas características como: elevada densidade de corrente, baixa resistência ao fluxo elétrico, perda mínima de volume de célula para eletrodos e a habilidade de processar o material com tamanhos de poros controlados. As aplicações eletroquímicas incluem estudos eletroanalíticos e sensores, remoção de íons metálicos, síntese de reagentes orgânicos e Fenton, produção de  $H_2O_2$ , baterias e células combustíveis (FRIEDRICH et al., 2004).

Outros exemplos de aplicações do CVR são: material de isolamento para altas temperaturas, filtros, baterias de armazenamento, suporte para crescimento biológico, fabricação de semicondutores e controle acústico (HARIKRISHNAN; UMASANKAR PATRO; KHAKHAR, 2007).

## 2.3 Precursores

### 2.3.1 Resina Furfurílica

A resina furfurílica é um polímero da classe dos furanos, os quais ganharam importância por serem obtidos a partir de fontes renováveis de origem agrícola, substituindo a matéria-prima fóssil, que vem sofrendo um progressivo esgotamento (GANDINI; BELGACEM, 1997). Os monômeros furânicos são uma alternativa estratégica na elaboração de novos materiais poliméricos com aplicações em potencial, pois podem fornecer estruturas poliméricas originais, possuindo um comportamento químico muito peculiar (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996).

A maioria dos derivados furânicos é preparada a partir de duas estruturas básicas, que constituem a primeira geração (furfural e hidroximetilfurfural) e podem ser obtidas a partir de sacarídeos, os quais estão onipresentes na natureza na forma de monômeros, oligômeros e/ou polímeros. O furfural é derivado das pentoses e o hidroximetilfurfural das hexoses (Figura 2.9). Atualmente, cerca de 85% do furfural é convertido industrialmente em álcool furfurílico por um simples processo de redução.

O álcool furfurílico é um líquido transparente de coloração amarela, com temperatura de ebulição de 170°C, sendo um produto tóxico e carcinogênico. Este produto químico encontra um vasto potencial de aplicação, a maioria para formas de fundição, materiais resistentes à corrosão, precursores para composição de materiais carbonosos, adesivos, área farmacêutica, fungicida, inseticida, solvente e resinas furânicas (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997; GANDINI, 2008; OLIVA-TELES; DELERUE-MATOS; ALVIM-FERRAZ, 2005). Deste modo, o álcool furfurílico é o mais importante derivado furânico atualmente disponível no mercado (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997).

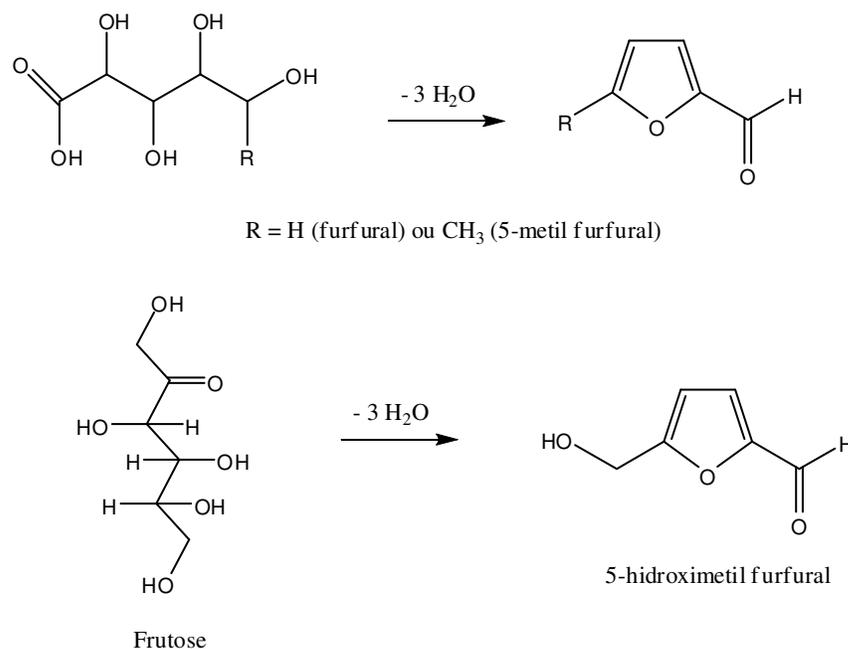


Figura 2.9. Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos.

### 2.3.1.1 Síntese

A resina furfurílica não tem sido produzida comercialmente, devido à dificuldade encontrada em controlar as reações de condensação inicial e da polimerização final e, também, devido ao custo relativamente elevado do produto. A policondensação do

álcool furfurílico é extremamente exotérmica e, para evitar uma reação muito violenta, deve-se controlar a temperatura da reação de polimerização ou utilizar ácidos fracos como catalisador [LEBACH, 1949]. Deste modo, o complexo processo de polimerização do álcool furfurílico é promovido por um catalisador ácido que leva à formação de um material polimérico marrom escuro (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996). O primeiro mecanismo foi proposto por Dunlop e Peters e tem sido amplamente aceito desde então. Este mecanismo consiste na reação de condensação entre o grupo OH, derivado das moléculas do furfurol, com o hidrogênio ativo do C5 de um anel furano adjacente (estrutura cabeça-cauda), formando o álcool difurfurílico. Outra reação menos frequente é a condensação entre dois grupos OH adjacentes (estrutura cabeça-cabeça) para formar o éter difurfurílico que, em condições muito ácidas, tem a tendência de perder formaldeído transformando-se no metano difurfurílico. Este fenômeno, juntamente com a cinética mais propensa à condensação cabeça-cauda, resulta em estruturas macromoleculares nas quais pontes metilênicas são mais frequentes (Figura 2.10) (BOTELHO, 1998; CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997).

Se essas duas reações representassem a maioria dos eventos na policondensação do álcool furfurílico, o produto correspondente seria um material termoplástico incolor, resultado de uma macromolécula linear sem nenhum cromóforo. De fato, a formação da cor e a ramificação são características inevitáveis no processo de polimerização e todas as tentativas para preparar um polímero linear incolor não tem obtido sucesso até o momento (MONTERO et al., 2006; GANDINI; BELGACEM, 1997).

Choura et al. realizaram uma completa investigação a partir da revisão de trabalhos mais antigos e propuseram a origem das sequências conjugadas de polímeros formados pela autocondensação via catálise ácida do álcool furfurílico (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996). Praticamente em paralelo com o mecanismo proposto por Dunlop e Peters, uma sequência de íons hidretos, abstrações de prótons e migrações produzem segmentos cromóforos conjugados, que derivam dos segmentos não conjugados iniciais (Figura 2.11) (BARSBEK; THYGESEN, 2008; BERTARIONE, et al., 2008).

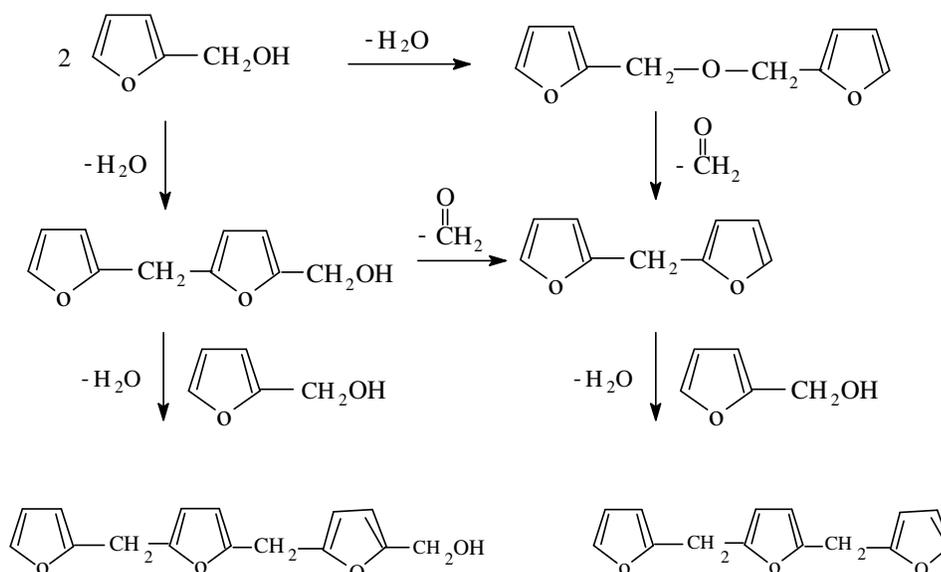


Figura 2.10. Mecanismo de Dunlop e Peters para a catálise ácida do álcool furfurílico (BOTELHO, 1998).

O mecanismo proposto, a partir da identificação por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  das sequências observadas na Figura 2.11, mostra-se impossível. Os sinais refletem a possível presença de prótons metileno e metino, conforme a Figura 2.11 (MONTERO et al., 2006). Teoricamente, um polímero contendo somente cadeias policonjugadas como o proposto para explicar a cor da resina, deveria conceder um material condutor de eletricidade, mas essas sequências são obtidas em pequenas quantidades e não podem ser eliminadas ou aumentadas (STHEL; RIEUMONT; MARTINEZ, 1999).

Deve-se mencionar que a reação lateral que leva à formação da cor da resina não é a única a ocorrer durante o processo. Espécies protônicas podem atacar os átomos de oxigênio do anel furano levando à abertura do anel com a formação de estruturas  $\gamma$ -dicetona (Figura 2.12) (BERTARIONE, et al., 2008).

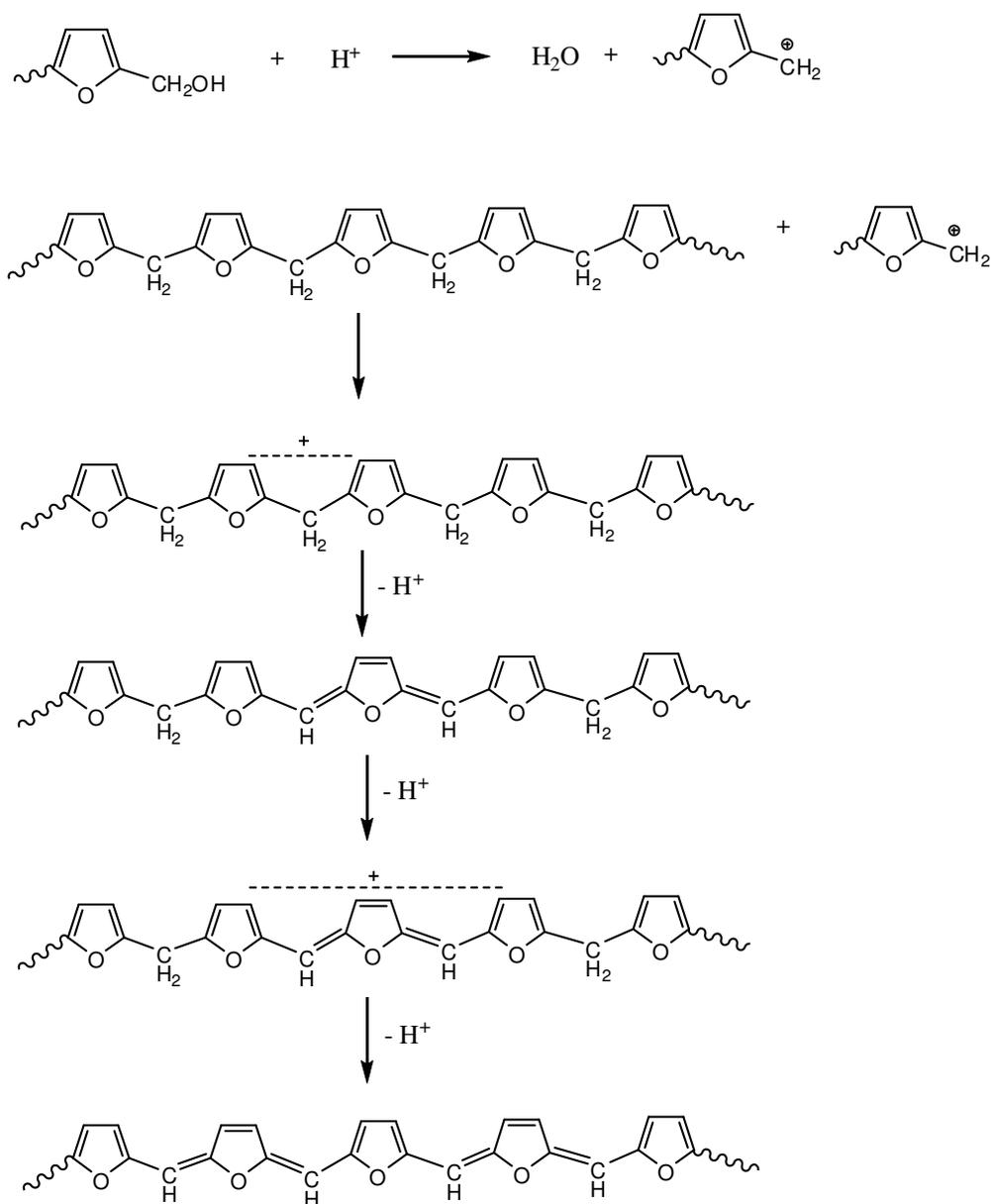


Figura 2.11. Formação das seqüências conjugadas na cadeia polimérica (BERTARIONE, et al., 2008).

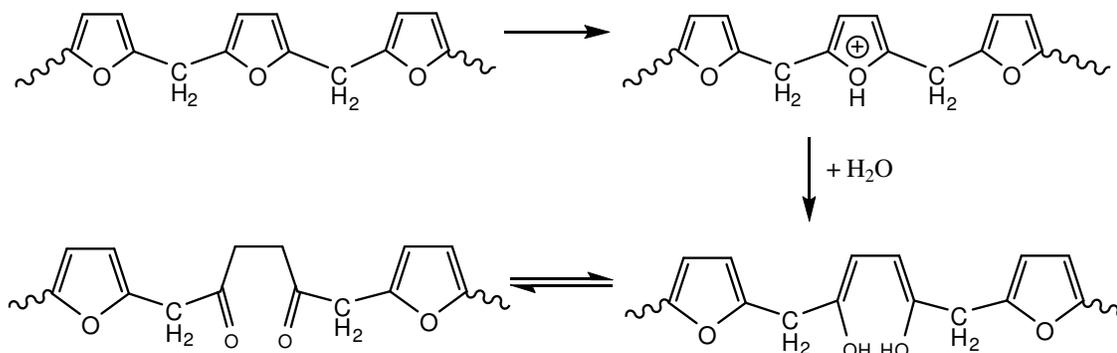


Figura 2.12. Reação de abertura de anel com a formação de estruturas  $\gamma$ -dicetona (BERTARIONE, et al., 2008).

Um estudo por RMN do poli(álcool furfurílico) preparado com ácido p-toluenossulfônico mostrou que a razão de ramificações por sequências lineares na estrutura principal do polímero variou de 1:2 a 1:3, ou seja, a cada duas ou três pontes metilênicas ocorre uma ramificação, como é apresentado na Figura 2.13 (PRINCIPE; ORTIZ; MARTINEZ, 1999).

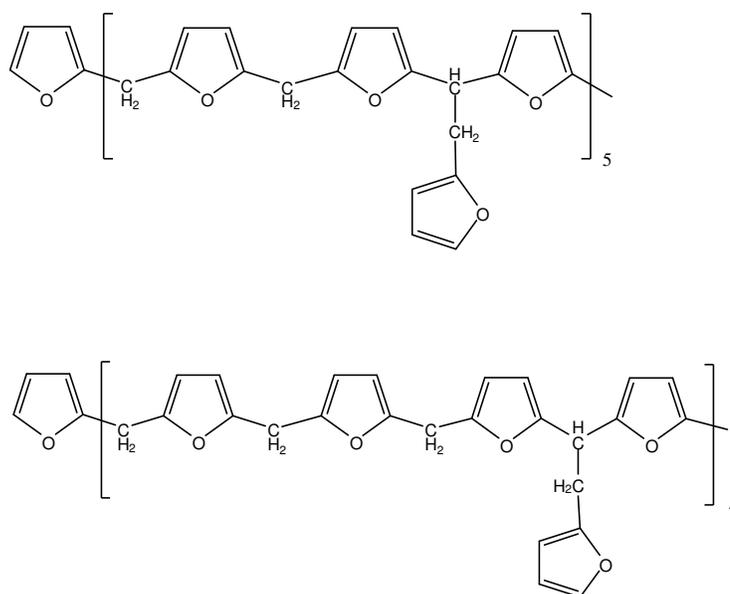


Figura 2.13. Ramificação na sequência linear do poli(álcool furfurílico) (PRINCIPE; ORTIZ; MARTINEZ, 1999).

Trabalhos anteriores sugerem que o formaldeído liberado durante a condensação da resina furfurílica pode reagir com as ligações metilênicas e os carbonos 3 e 4 dos

anéis furânicos e resultam em várias estruturas com ligações cruzadas, como as apresentadas na Figura 2.14 (ZHANG; SOLOMON, 1997).

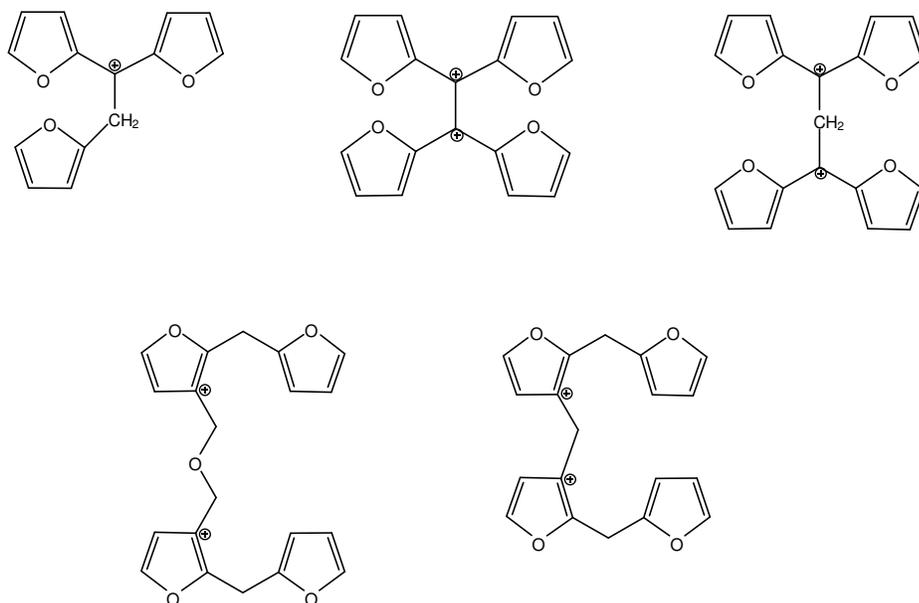


Figura 2.14. Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico/poli(álcool furfurílico) (ZHANG; SOLOMON, 1997).

Outro mecanismo proposto é a ligação cruzada entre dois segmentos de poli(álcool furfurílico), com a formação de gel por meio de reação de Diels-Alder de um segmento conjugado com um segmento não-conjugado (Figura 2.15). O processo completo ainda não está inteiramente compreendido em todos os detalhes (BARSBEG; THYGESEN, 2008).

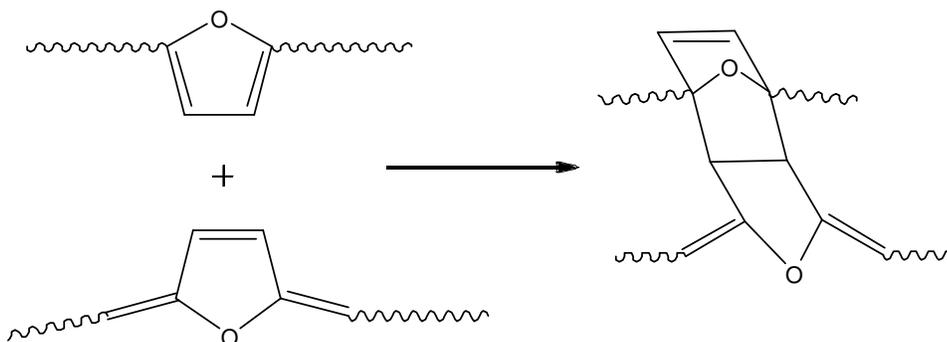


Figura 2.15. Reação de Diels-Alder do anel furano (BARSBEG; THYGESEN, 2008).

Um estudo detalhado do mecanismo de cura da resina furfurílica é fundamental para a modificação da estrutura química das ligações cruzadas da resina e para aumentar as suas aplicações (ZHANG; SOLOMON,1997).

A polimerização do álcool furfurílico usando um ácido de Brönsted ou Lewis foi estudada anteriormente utilizando-se diferentes condições experimentais (GONZÁLEZ; MARTÍNEZ; ORTIZ, 1992a, 1992b). Variações na temperatura, solvente, presença de ar e concentração do iniciador não aumentaram significativamente a estrutura linear do polímero. Entretanto, o aumento da concentração do ácido ou da temperatura produz a diminuição das ligações éter (GONZÁLEZ; MARTÍNEZ; ORTIZ, 1992a, 1992b). González et al. (2002) estudaram a polimerização do álcool furfurílico com iodo em diclorometano. A estrutura do polímero obtida com iodo não mostrou diferenças significativas de acordo com os espectros de FTIR e RMN, comparando-a com aquelas obtidas pelo uso de um ácido de Brönsted ou Lewis como iniciador.

A resina furfurílica possui a tendência em reter o ácido empregado como catalisador, desse modo, a neutralização do material polimerizado é dificultada. Polímeros provenientes de um meio pouco neutralizado tornam-se insolúveis em aproximadamente 2 horas, após serem isolados e secados; enquanto que polímeros obtidos após uma boa neutralização (acima de 90%) mantêm sua solubilidade por pelo menos um mês. Observa-se, também que, a exclusão do ar com a secagem da resina furfurílica em linha de alto vácuo evita a reticulação em ambas as condições (neutralizados e não neutralizados), o que indica que o polímero se torna insolúvel por oxidação, porém este processo é acelerado na presença de ácidos (PRINCIPE et al., 2000).

### 2.3.2 Resina Fenólica

Apesar do aparecimento de novas classes de polímeros termorrígidos de alto desempenho e vários outros materiais da nova geração, com vantagens em alguns aspectos, as resinas fenólicas continuam retendo os interesses industrial e comercial há um século, desde a sua introdução. As resinas fenólicas são preferidas em uma vasta

área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para a indústria aeroespacial de alta tecnologia. Este reconhecimento vem do fato de que essas resinas têm muitas características desejáveis, tais como, resistência mecânica superior, resistência ao calor e estabilidade dimensional, assim como, boa resistência a vários solventes, ácidos e água. Estas são resistentes à chama e emitem pouca fumaça quando incineradas. Embora as resinas fenólicas não substituam as epóxi e poliimidadas em muitas áreas da engenharia, seus compósitos ainda atendem à maioria dos requisitos em aplicações termoestruturais na indústria aeroespacial, devido as boas resistências ao calor e à chama, excelentes propriedades ablativas e baixo custo (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

As clássicas resinas fenólicas tipo resol (razão fenol/formaldeído  $< 1$ ) e novolaca (fenol/formaldeído  $> 1$ ) dominam o mercado de resinas. Entretanto, sua aceitação como material universal em muitas áreas de engenharia é dificultada por algumas características próprias, oriundas de sua estrutura química particular (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

As resinas fenol-formaldeído são obtidas a partir da reação de policondensação entre o fenol (P) e o formaldeído (F). A policondensação pode ser realizada em meio básico como também em meio ácido, com diferentes proporções de aldeído e fenol. Diferentes produtos são obtidos da sua condensação em função do pH do meio, da temperatura da reação e da razão molar dos reagentes (RICCARDI et al., 2002).

As resinas fenólicas podem ser produzidas por processos de um ou dois estágios. No processo de um estágio, o fenol é reagido com formaldeído em excesso, até que a razão fenol-formaldeído (P/F) seja menor que um. A mistura é aquecida na presença de catalisadores alcalinos, como hidróxido de sódio ou amônia (BOTELHO, 1998; SOBERA; HETPER, 2003).

No processo de dois estágios, a reação é interrompida logo no início, de tal forma que o grau de policondensação ocorra até que a resina alcance os estágios A ou B (Figura 2.16) (BOTELHO, 1998). A resina no estágio A é um polímero de baixa massa molar, completamente solúvel em solução alcalina e fusível (BOTELHO, 1998; LENZ, 1967). A resina de estágio B é um polímero preferencialmente de maior massa molar, com um pequeno número de ligações cruzadas entre as cadeias, insolúvel em

soluções alcalinas, mas solúveis em solventes orgânicos. Os dois estágios podem ocorrer tanto em resinas do tipo resol quanto nas do tipo novolaca, porém, para resinas do tipo resol estes estágios são geralmente denominados como “resitol” (BOTELHO, 1998; LENZ, 1967).

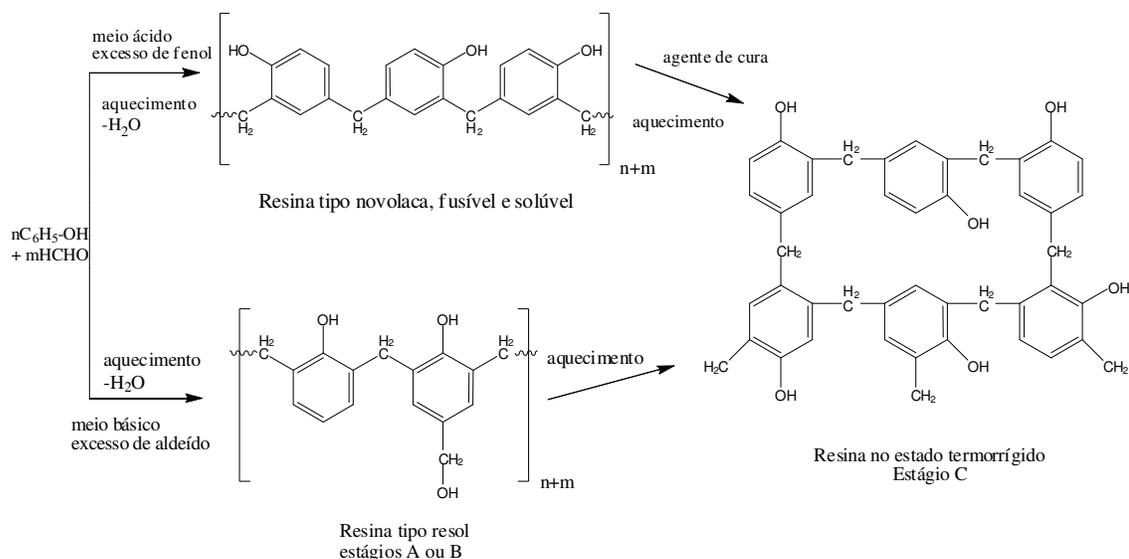


Figura 2.16. Estágios de formação da resina fenólica (BOTELHO, 1998).

Quando resfriadas, estas resinas tornam-se duras e quebradiças, porém, quando aquecidas, esta característica desaparece. Um aumento excessivo das ligações cruzadas pode surgir se aquecidas a temperaturas mais elevadas ( $\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ ) formando um sólido rígido, infusível e insolúvel, atingindo o estágio final de polimerização (cura), chamado de estágio C. Para o processo em dois estágios, é inicialmente introduzida uma menor quantidade de formaldeído, tornando a razão P/F maior que um (BOTELHO, 1998; LENZ, 1967).

Para a resina fenólica do tipo resol não há a necessidade da utilização de catalisadores químicos para a polimerização completa, pois o aquecimento é suficiente para finalizar a reação de cura desta resina. Porém, para as do tipo novolaca, além do aquecimento há a necessidade da utilização de  $\sim 9,5\%$  (p/p) de hexametilenotetramina

(HMTA) como agente de cura, que fornece as pontes metilênicas necessárias à polimerização (BOTELHO, 1998; SOBERA; HETPER, 2003).

### 2.3.3 Resina Fenol-Furfurílica

As resinas fenólicas são produzidas há anos em grandes volumes e possuem propriedades satisfatórias para muitas aplicações, além de serem de baixo custo. No entanto, essas possuem certas desvantagens, como: considerável porosidade quando curadas; moderadas resistências à tração, compressão e cisalhamento e baixa resistência química para certas substâncias (LEBACH, 1949; WUSKELL, 1981).

As resinas fenólica e furfurílica podem ser combinadas de várias maneiras. Por exemplo, as duas resinas podem ser preparadas separadamente e, então, misturadas para formar um produto homogêneo ou, ainda, via síntese simultânea dessas duas resinas pela mistura de todos os reagentes precursores, ou pela adição de um ou mais reagentes para uma reação parcial ou completa (LEBACH, 1949; WUSKELL, 1981).

Wuskell (1981) descreve o preparo da resina fenol-furfurílica como um processo de preparação de síntese de um terpolímero a partir da reação dos monômeros de fenol, álcool furfurílico e formaldeído, sob condições anidras em meio orgânico, pelo uso de um catalisador de sal metálico multivalente solúvel em meio orgânico. Armbruster (1988) realizou a síntese do terpolímero em água com um catalisador de sal metálico multivalente solúvel nesse solvente.

Poucos estudos têm sido dirigidos ao processo químico que ocorre quando uma mistura de resina fenólica e furfurílica é curada, também há poucas informações sobre a carbonização desse tipo de resina fenol-furfurílica (ZHANG; SOLOMON, 1999). No entanto, considera-se que a combinação dessas duas resinas na obtenção de produtos carbonizados pode facilitar esta etapa do processamento e melhorar as propriedades mecânicas do material carbonoso obtido, principalmente, quando o álcool furfurílico é utilizado como um solvente para as resinas novolacas. Desta forma, a viscosidade do sistema e a força de ligação podem ser controladas alterando-se a quantidade do referido álcool.

As resinas fenol-formaldeído e furfurílica têm sido utilizadas comercialmente como materiais precursores na produção de carbono vítreo, devido aos seus elevados teores de carbono fixo (resíduo de carbono resultante de tratamento térmico livre de oxigênio). Essas resinas têm sido também empregadas como matrizes poliméricas precursoras na obtenção de compósitos carbono-carbono, materiais nanoestruturados e materiais refratários nas indústrias de alumínio e aço (ZHANG; SOLOMON, 1999).

O entendimento da relação entre as estruturas das resinas poliméricas iniciais, a química da carbonização e as propriedades dos materiais obtidos após a pirólise, é fundamental para a aplicação e modificação dos materiais carbonosos. Algumas das reações da resina furfurílica são similares àquelas que ocorrem na cura da resina fenólica com formaldeído e em algumas aplicações a resina furfurílica é também usada em conjunto com a resina fenólica (ZHANG; SOLOMON, 1997, 1999).

O hexametenotetramina (HMTA) pode ser usado como agente de cura tanto para as resinas fenólicas como para as furfurílicas. Na ausência de HMTA praticamente não ocorrem ligações entre uma resina novolaca e o álcool furfurílico e, desta forma, as ligações cruzadas não são formadas. Quando o HMTA é adicionado no sistema para a cura da resina novolaca com álcool furfurílico os resultados por RMN de  $^{13}\text{C}$  indicam que ocorrem ligações entre a novolaca e o álcool furfurílico, vias pontes metilênicas. Na Figura 2.17 são apresentadas as estruturas químicas dos compostos citados e na Figura 2.18 são apresentadas as estruturas químicas de possíveis produtos formados a partir da reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico (ZHANG; SOLOMON, 1998).

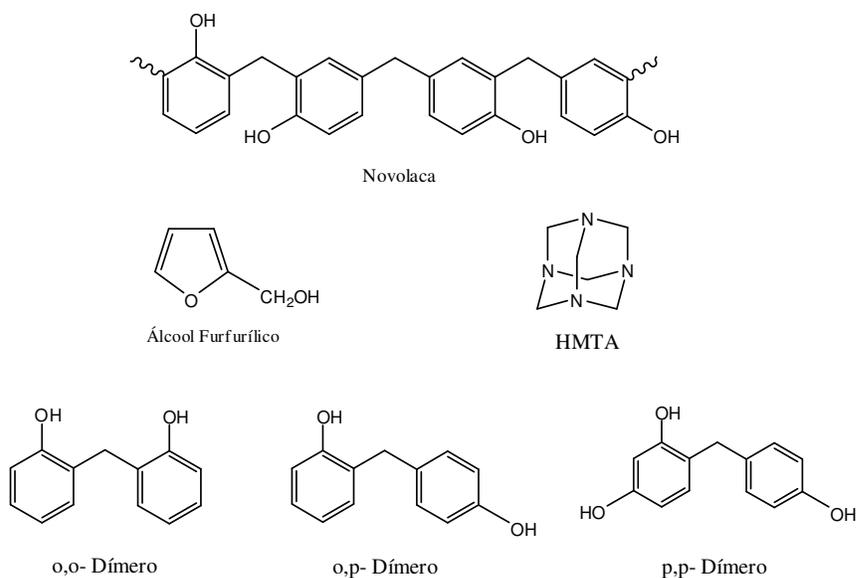


Figura 2.17. Estruturas químicas da resina novolaca, álcool furfurílico, HMTA e os dímeros: orto-orto; orto-para; e para-para (ZHANG; SOLOMON, 1998)

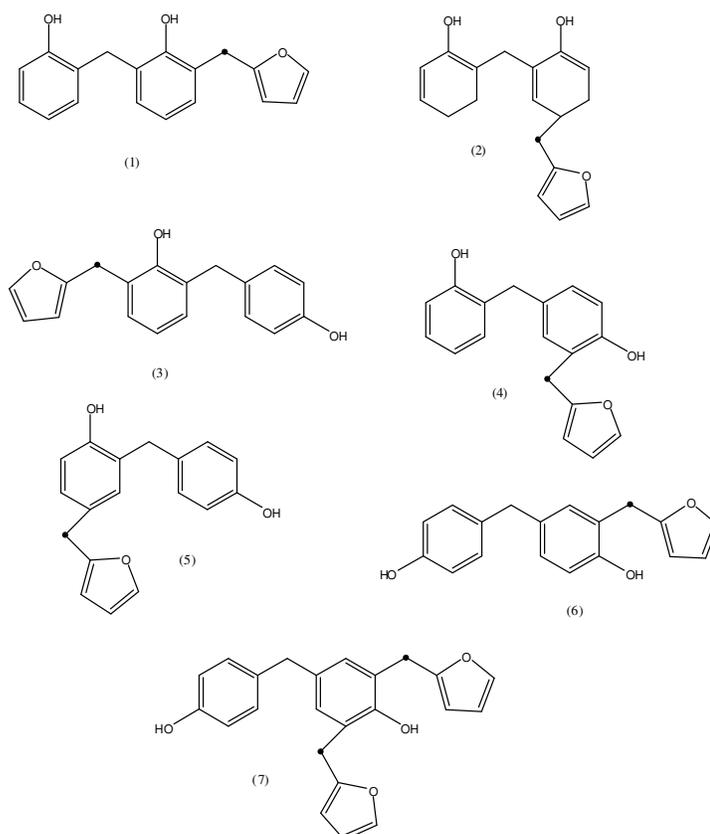


Figura 2.18. Estruturas químicas de possíveis produtos formados na reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico (ZHANG; SOLOMON, 1998).

## 2.4 Dopagem

A dopagem consiste no acréscimo de pequenas quantidades de um elemento em outro, com a finalidade de melhorar propriedades mecânicas, térmicas e, principalmente, elétricas. Dentre os diferentes procedimentos existentes para se introduzir um dopante em uma matriz sólida, têm-se os métodos químicos, físicos e os de pseudo-dopagem (LANÇAS; COLLINS; COLLINS, 1987).

*Os métodos químicos de dopagem* implicam na interação direta entre o dopante e o hospedeiro (matriz sólida) por via química e envolvem a dissolução do cristal hospedeiro. Entre os principais processos desta classe destacam-se a dopagem por co-cristalização, dopagem por co-precipitação e a dopagem por simples evaporação do solvente (LANÇAS; COLLINS; COLLINS, 1987).

*Os métodos físicos de dopagem* pressupõem que não haja, necessariamente, a formação de uma solução ou suspensão que contenha o hospedeiro. Dentre os principais processos desta classe destaca-se a implantação de íons, com a localização do dopante e a pulverização (“spray”). Neste caso, os cristais hospedeiros são distribuídos uniformemente sobre uma superfície lisa e, a seguir, pequenas gotículas de uma solução contendo o dopante são depositadas na superfície dos cristais finos. O excesso de solvente é rapidamente evaporado e os cristais secos condicionados até a sua utilização. Este tipo de dopagem conduz, via de regra, a uma dopagem superficial (LANÇAS; COLLINS; COLLINS, 1987).

*Os métodos de pseudodopagem* compreendem todos os métodos de dopagem nos quais não se possa considerar que houve verdadeiramente uma dopagem na acepção do termo. Geralmente, são métodos de utilização específica e sua aplicação é extremamente restrita. Um exemplo desta classe é a formação de misturas heterogêneas, em que uma das fases possui o dopante (LANÇAS; COLLINS; COLLINS, 1987).

O processo de dopagem pode ser utilizado, por exemplo, para melhorar a condutividade elétrica de polímeros condutores por meio da criação de defeitos na estrutura do polímero. Esses defeitos originam o aparecimento de níveis de energia localizados na região do *gap* da estrutura e na maioria dos casos envolvem reações

entre o dopante e a estrutura do polímero (RAMOS, 2007). Nos semicondutores, as propriedades que fazem deles os mais úteis para construção de dispositivos eletrônicos é a facilidade em se modificar a condutividade, introduzindo-se impurezas na estrutura do material. Em um semicondutor, a quantidade de impureza ou dopante adicionada varia o nível de condutividade.

O carbono vítreo pode ser modificado por meio da incorporação de dopantes para melhorar sua aplicação como eletrodo. Os dopantes podem ser incorporados no carbono sólido e modificam significativamente a estrutura e a energia da superfície do eletrodo e, dessa forma, controla a interação de pequenas moléculas com a superfície. O carbono vítreo dopado exhibe excelente comportamento para eletrocatalise (POCARD et al., 1992). Callstrom e co-autores (CALLSTROM et al., 1990) descobriram uma rota à baixa temperatura (600°C) para o processamento do carbono vítreo, que se opõe ao tratamento térmico convencional de materiais poliméricos à temperaturas de 1000-3000°C. Nessa rota, a temperatura mais baixa para obtenção de carbono vítreo tem permitido a incorporação de dopantes na matriz do carbono, incluindo nitrogênio, silício, flúor e platina (MAY et al., 1993; HUTTON et al., 1993).

Os compostos organometálicos podem ser utilizados como aditivos para promover um maior ordenamento do carbono, o qual resulta de um alinhamento estrutural que se desenvolve a partir do encolhimento da resina em torno das partículas durante o estágio inicial da pirólise.

No caso da utilização de compostos metálicos, esses têm sido adicionados diretamente nas resinas termorrígidas, antes da cura e carbonização, e observa-se um aumento apreciável no grau de ordenamento do carbono resultante, em relação aos obtidos na ausência dos aditivos metálicos. A grafitação catalítica do carbono por metais é sensivelmente influenciada pelas condições experimentais, tais como: o tipo de carbono; o tamanho da partícula do catalisador; o tipo de composto metálico usado (óxido, carbonato, elemento metálico, entre outros); o método de medição do efeito catalítico e o tratamento térmico (WEISWEILER; SUBRAMANIAN; TERWIESCH, 1971; WEWERKA; IMPRESCIA, 1973; OYA; OTANI, 1981). De acordo com a efetividade do catalisador, os elementos são classificados em três grupos (WEISWEILER; SUBRAMANIAN; TERWIESCH, 1971):

- I) quase sem efetividade: Cu, Ca, Hg, Pb, Cd, K, Zn, Al, Zr, Si, Bi, Cr, W, Se, Mn, Co, Sn, Sb, Sr, Mo, Pt, Ni, Na, Mg;
- II) pouco efetivo: Li, Ag, Ba, Au, e
- III) altamente efetivo: Fe, V, Ti.

As nanopartículas de cobre têm atraído considerável interesse, devido às suas propriedades ópticas, catalíticas, mecânicas e elétricas, resultando em uma extensiva aplicação no campo da metalurgia, catálise, nanotecnologia e óptico-eletrônicos. Desse modo, vários métodos de preparação têm sido desenvolvidos, envolvendo desde a preparação em fase aquosa, hidrotérmica, sonoquímica ou redução química até processos em fase gasosa (ATHANASSIOU; GRASS; STARK, 2006). Resinas fenólicas modificadas com nanopartículas de cobre apresentam um significativo aumento na estabilidade térmica, com o aumento da temperatura de decomposição ( $T_d$ ). A  $T_d$  da resina modificada é aumentada em 47°C, quando comparada à resina não modificada e a resistência ao impacto é aumentada em 66,6%. Observa-se, ainda, a melhora na dureza da resina modificada (LIN et al., 2006).

## 2.5 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é a medida do quanto um material pode se acomodar para permitir o movimento de portadores de carga, e pode ser influenciada pelas características microscópicas dos materiais, bem como por sua constituição química e pela presença de impurezas. No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de condutividade é Siemens/metro ( $S.m^{-1}$ ). Por definição, a condutividade de  $1 S.m^{-1}$ , é a condutividade de um material que apresenta resistividade de  $1 \Omega.m$ . Por sua vez, a resistividade de  $1 \Omega.m$ , é a resistividade de um material cujo cubo de 1 metro de aresta possui a resistência de  $1 \Omega$ , entre suas faces paralelas. Segundo a literatura, o valor da condutividade do cobre temperado é de  $5,8108 S.m^{-1}$ , sendo este material atualmente utilizado como padrão de referência para as condutividades dos demais materiais (SKOVROINSKI, 2008).

Em um condutor metálico, os orbitais moleculares se sobrepõem, envolvendo átomos de diferentes orbitais. Neste caso, os orbitais reúnem-se em uma banda de orbitais moleculares, cujas energias são muito próximas umas das outras, dentro de um certo intervalo de energia. Neste caso, a banda dos níveis de energia encontra-se parcialmente ocupada não existindo elétrons suficientes para ocuparem todos os orbitais. Pequenos incrementos de energia podem deslocar elétrons da parte cheia da banda para a parte vazia. O movimento desses elétrons, na presença de um campo elétrico, por exemplo, é o responsável pela condutividade elétrica. A Figura 2.19 apresenta esquematicamente a teoria de bandas para condutores, semicondutores e isolantes (SKOVROINSKI, 2008).

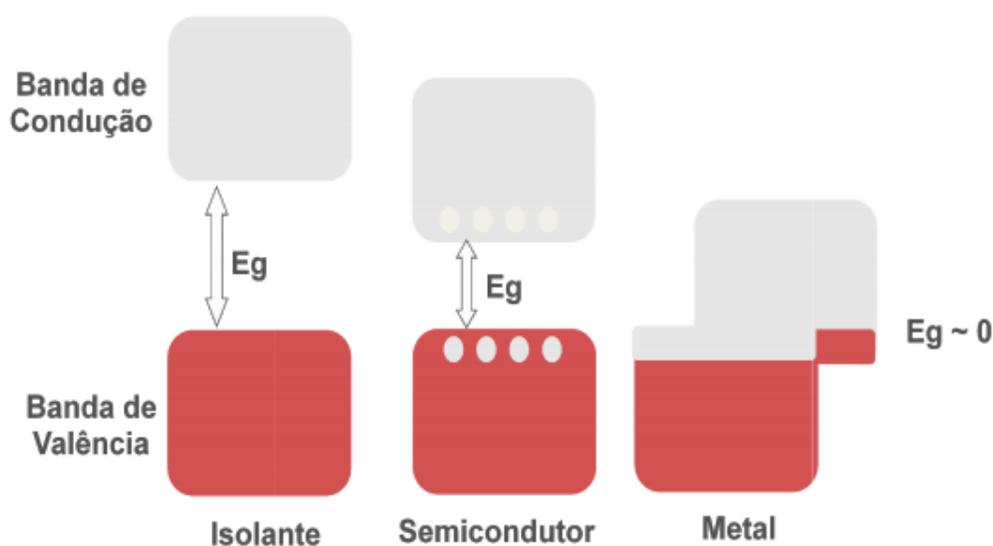


Figura 2.19. Esquema representativo da teoria de bandas ( $E_g$  = energia do “band gap”) (SKOVROINSKI, 2008).

Materiais poliméricos contendo somente ligações  $\sigma$  entre os átomos de carbono no estado  $sp^3$  são geralmente isolantes, com valores de condutividade inferiores a  $10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$ . Quando as ligações  $\pi$  associadas com grupos de átomos de carbono no estado  $sp^2$  estão presentes, os elétrons estão deslocalizados e disponíveis como transportadores de carga. O polivinileno  $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ , polímero cuja unidade

repetitiva possui duplas ligações alternadas, apresenta condutividade elétrica de  $10^3 \text{ S.m}^{-1}$ . Cristais de hidrocarbonetos poliaromáticos orgânicos são semicondutores intrínsecos, com condutividades variando entre  $10 \text{ S.m}^{-1}$  e  $10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$  e, caracteristicamente, apresentam um acréscimo na condutividade à medida que a temperatura de teste é aumentada. Este comportamento encontra-se associado com a transferência de elétrons de molécula a molécula termicamente ativada (GONÇALVES, 2007).

O caso extremo de um material poliaromático consiste no de cristais singulares de grafite, cujos planos que os compõem mostram condução metálica bidimensional com condutividade superior a  $3 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$  dentro do plano e um coeficiente de temperatura negativo. No caso de materiais com coeficiente de temperatura negativo, a resistividade diminui com o aumento de temperatura. À medida que se aumenta a proporção de carbonos conjugados no estado  $sp^2$  durante a pirólise, o material é progressivamente transformado de um isolante a um bom condutor, com uma notável variação de seus valores de condutividade elétrica em até 19 ordens de grandeza. As propriedades elétricas proporcionam, ainda, uma medida sensível de vários estágios da pirólise e contribuem com informações significativas sobre a estrutura do carbono final (GONÇALVES, 2007).

## 2.5.1 Aplicações Eletroquímicas de Carbono Vítreo

### 2.5.1.1 Eletrodos

Os materiais carbonosos possuem algumas características atrativas que viabilizam o seu emprego como substitutos não-tóxicos dos eletrodos de mercúrio condutores de corrente. Devido às suas propriedades condutoras, materiais como o carbono vítreo, grafite pirolítico, grafite impregnado, fibras de carbono, filamentos, tecidos, mantas e compósitos podem ser utilizados como eletrodo. As características que pré-determinam o uso dos diversos materiais carbonosos em eletroanálises são descritas a seguir (STOZHKO; MALAKHOVA; FYODOROV; BRAININA, 2008):

- dependendo do tipo de material carbonoso, o caráter de condução elétrica pode mudar de metal para semicondutor, o que sugere um vasto potencial para uma gama extensiva de propriedades capacitivas, adsorvedoras, catalíticas e cinéticas;
- a superfície do carbono pode absorver uma variedade de compostos por meio da sorção física não-específica e a sorção química específica com uma camada funcional, a qual pode ser formada, devido à ação forçada de reagentes ou à presença de grupos funcionais nativos, que são o resultado de um tratamento termomecânico do material;
- a capacidade de complexação dos materiais carbonosos é maior que a dos metais;
- materiais carbonosos podem formar ligações covalentes junto com alguns modificadores de superfícies, que favorecem o desenvolvimento de eletrodos modificados, e
- a superfície do carbono é eletroquimicamente inerte em um largo intervalo de potenciais.

Os eletrodos de carbono vítreo possuem baixas absorptividade e reatividade, quando comparados a outros materiais de estrutura gráfitica. Esses fatores influenciam para a baixa sensibilidade dos eletrodos de carbono vítreo não modificados. Na literatura existem muitos exemplos de aplicações em sensores eletroquímicos que utilizam carbono vítreo modificados. Os eletrodos modificados são fáceis de serem preparados, tem boa estabilidade, reprodutibilidade, melhoram a seletividade e sensibilidade em medidas eletroanalíticas. Atualmente, os modificadores mais utilizados são metais (mercúrio, ouro, cádmio, cobre, chumbo, platina, bismuto), substâncias orgânicas, polímeros, compostos bioativos e nanotubos (STOZHKO; MALAKHOVA; FYODOROV; BRAININA, 2008).

Santos et al. (2008) modificaram eletrodos de carbono vítreo com ácido poliglutâmico usando três procedimentos diferentes e todos os três filmes mostraram boa aderência na superfície do eletrodo. Os eletrodos modificados com filmes de

poliaminoácidos têm recebido muita atenção, devido à sua importância como modelos simplificados de polieletrólitos naturais, tais como, proteínas e ácidos nucleicos e a diversidade de grupos funcionais presentes em poliaminoácidos com aplicações analíticas e clínicas diferentes.

A literatura (HAI-YUN et al., 2008) mostra também um estudo com eletrodos de carbono vítreo modificados com nanopartículas de cobre por meio da redução do  $\text{CuSO}_4$  na presença de brometo de cetiltrimetilamônio. Resultados eletroquímicos mostram que os eletrodos modificados melhoram a atividade catalítica na oxidação da glicose.

#### 2.5.1.2 Baterias

A princípio, dois tipos de materiais carbonosos vêm sendo utilizados para produzir anodos para células comerciais: grafites com alto grau de perfeição cristalina, preparados em temperaturas elevadas (em torno de  $3000^\circ\text{C}$ ), e carbonos não-grafitizáveis, termicamente tratados em temperaturas relativamente baixas (aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ ) (SKOWRONSKI; KNOFCZYNSKI; INAGAKI, 2007).

O grafite tem se mostrado um bom candidato como contra-eletrodos para baterias de íon lítio, devido à sua elevada densidade energética e boa reversibilidade da intercalação e desintercalação do íon lítio. Atualmente, pesquisas têm sido dedicadas ao desenvolvimento de materiais carbonosos com melhor desempenho, tais como, capacidade específica e eficiência cíclica maiores e ciclos de vida mais longos. A estrutura dos materiais carbonosos é um dos mais importantes parâmetros que influenciam no perfil da voltagem, reversibilidade e a estequiometria final do carbono intercalado com lítio (WANG et al., 1998).

Materiais carbonosos não-grafitizáveis utilizados como anodo para baterias íon-lítio apresentam muitas vantagens e desvantagens quando comparados aos materiais grafíticos. As vantagens incluem capacidade mais elevada (por unidade de massa), maior ciclo de vida e baixo custo de produção. As desvantagens que devem ser resolvidas antes que um material bem sucedido possa ser comercializado incluem a

baixa densidade, incompatibilidade com a tecnologia atual, potência irreversível e histerese no perfil de voltagem (BUIEL; DAHN, 1999).

A descoberta da capacidade de intercalação de íons lítio superior a 1000 mAh/g em polímeros de poli(álcool furfurílico) pirolisados aumentou o interesse para esse tipo de material. Esta capacidade é muito maior do que a teórica observada para o primeiro estágio do composto intercalado grafite lítio ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ), isto é, 372 mAh/g (LI et al., 1996).

Dentro deste contexto, esta dissertação vem com o intuito de contribuir para o desenvolvimento de materiais carbonosos com aplicações eletroquímicas, uma vez que ainda existe a necessidade de grandes contribuições neste sentido.

## CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado seguindo uma série de atividades, que foram desenvolvidas com o intuito de avaliar e melhor entender o comportamento físico-químico do material carbono vítreo reticulado obtido a partir de resinas furfurílica e fenol-furfurílica sintetizadas. Como resina de referência, utilizou-se a resina furfurílica fornecida pela empresa HP Biopróteses Ltda. Os ensaios eletroquímicos das amostras de carbono vítreo aditadas com partículas de cobre, via medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica encontram-se no Apêndice A.

A seguir é apresentado o detalhamento do procedimento experimental adotado neste trabalho.

### 3.1 Reagentes

Todos os reagentes usados neste estudo foram de grau analítico e foram utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

Os reagentes utilizados na síntese das resinas e na caracterização das amostras de resinas furfurílica e fenol-furfurílica sintetizadas foram: álcool furfurílico G.C., da Fluka, ácido sulfúrico P.A., diclorometano P.A., sulfato de sódio anidro P.A., fenol P.A., hidróxido de amônio 28% P.A., formaldeído P.A., ácido clorídrico P.A., metanol anidro, Karl Fischer sem piridina (5 mg H<sub>2</sub>O/mL), todos da Vetec; ácido p-toluenossulfônico (APTS) P.A. da Cromoline, hidróxido de sódio P.A. da nuclear e metanol UV/HPLC da JTBaker.

Os reagentes utilizados na síntese das partículas de cobre foram: sulfato de cobre P.A., borohidreto de sódio, pirofosfato de sódio P.A., alginato de sódio, polivinilpirrolidona, ácido tartárico P.A., todos da Vetec e goma xantana da Daltomare.

### 3.2 Síntese da Resina Furfurílica

A reação de polimerização do álcool furfurílico para a síntese da resina furfurílica foi baseada na literatura (LEBACH, 1949; PRINCIPE, 2000). A rota de síntese foi conduzida em um balão de 3 bocas, sob refluxo e agitação magnética. Utilizou-se como catalisador uma solução aquosa diluída do ácido sulfúrico (0,5 mol/L) na seguinte proporção: [álcool furfurílico]/[solução de ácido] = 70. Durante este procedimento, a solução do ácido sulfúrico foi adicionada lentamente ao álcool furfurílico mantendo-se a reação à uma temperatura de 40°C. O tempo de reação durou em média 4 horas. O final da reação foi determinado a partir do controle da viscosidade do meio reacional. Neste caso, foi escolhido interromper a reação por meio de choque térmico em banho de gelo, quando a viscosidade atingisse o valor próximo de 1000 mPa.s. O excesso de água proveniente da reação de policondensação foi retirado por decantação, utilizando-se um funil de separação. Em seguida, a resina foi centrifugada por 40 minutos a 2800 rpm para otimizar a remoção de água.

O polímero foi avaliado como obtido (forma ácida) e após a sua neutralização com hidróxido de sódio. A neutralização da resina foi realizada conforme procedimento descrito na literatura (PRINCIPE et al., 2000; GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; GONZÁLEZ et al., 2002). Para isto, foram feitas lavagens sucessivas da resina recém-sintetizada com solução 0,1 mol/L de NaOH, sob agitação por 10 minutos. A fase aquosa foi então removida após processo de decantação e o seu pH medido em um pHmetro da Tecnal, modelo Tec-3MP. Este procedimento foi repetido até que a água de lavagem apresentasse pH em torno de 7,0. Após a neutralização, o excesso de água foi retirado por centrifugação por 90 minutos, a 2800 rpm.

Em trabalhos anteriores foi verificado que o processo de neutralização é importante para garantir a vida útil da resina (PRINCIPE et al., 2000), pois foi constatado que o meio ácido favorece a continuidade da polimerização o que ocasiona o aumento excessivo da sua viscosidade.

Um fluxograma simplificado do procedimento de síntese da resina furfurílica encontra-se apresentado na Figura 3.1.

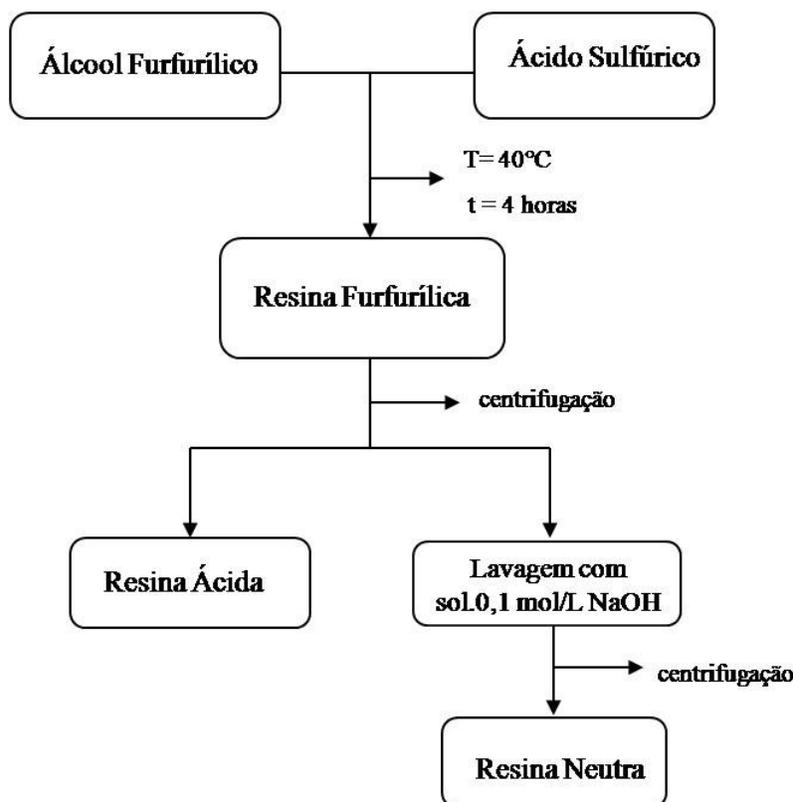


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento da síntese da resina furfurílica.

### 3.3 Síntese da Resina Fenol-Furfurílica

A rota escolhida para a síntese da resina fenol-furfurílica foi baseada na patente de Lebach (LEBACH, 1949), onde o processo se inicia com a reação do fenol e formaldeído na presença de um catalisador básico. Após reação parcial do fenol-formaldeído, o álcool furfurílico é adicionado juntamente com uma quantidade de ácido suficiente para neutralizar primeiramente o catalisador básico e, em seguida, catalisar a condensação do álcool furfurílico.

A reação foi conduzida em um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético. Utilizou-se 3,0 g de solução hidróxido de amônio 28% como catalisador na proporção de 5,0 g de  $\text{NH}_4\text{OH}/100\text{g}$  de fenol. Procedeu-se a reação do fenol com formaldeído na temperatura de  $90\text{-}95^{\circ}\text{C}$ , durante 30 minutos, em banho de glicerina. Em seguida, a reação foi resfriada até temperatura ambiente e,

então, adicionou-se o álcool furfurílico, utilizando-se como catalisador o ácido clorídrico diluído (10,76 mol/L), em uma quantidade um pouco maior ao volume utilizado de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (suficiente para neutralizar o  $\text{NH}_4\text{OH}$  e deixar um excesso de ácido). A mistura foi então aquecida até  $50^\circ\text{C}$  e deixada sob agitação até atingir viscosidade dinâmica em torno de 1000 mPa.s. Em seguida, a resina foi resfriada e neutralizada com hidróxido de amônio 28% até que o pH da resina estivesse em torno de 6-7. O pH foi medido no sobrenadante retirado após a decantação do polímero recém-sintetizado.

Foram sintetizados três tipos de resinas fenol-furfurílica, variando-se a proporção molar de álcool furfurílico e mantendo-se constante a razão fenol:formaldeído. As proporções molares de fenol, formaldeído e álcool furfurílico encontram-se apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Formulação utilizada na síntese da resina fenol-furfurílica (FF) em mol.

|                   | <b>Fenol</b> | <b>Formaldeído</b> | <b>Álcool Furfurílico</b> |
|-------------------|--------------|--------------------|---------------------------|
| <b>Resina FF1</b> | 1            | 2                  | 0,5                       |
| <b>Resina FF2</b> | 1            | 2                  | 1                         |
| <b>Resina FF3</b> | 1            | 2                  | 1,5                       |

A água presente nas amostras de resinas fenol-furfurílica foi parcialmente eliminada por meio da adição de metanol anidro na proporção de 30 mL de metanol/100 g de resina. Em seguida, foi realizada a destilação à pressão reduzida, à temperatura de, aproximadamente,  $38^\circ\text{C}$ . Para este procedimento, utilizou-se um evaporador rotativo, marca Solab adaptado a uma bomba de vácuo da Marconi, modelo MA-058 e a um banho termostatizado da Tecnal, modelo TCM 58, com refrigeração e circulação para resfriar a água do condensador. Este procedimento foi repetido até que a umidade estivesse em torno de 5%.

### 3.4 Dopagem com Cobre

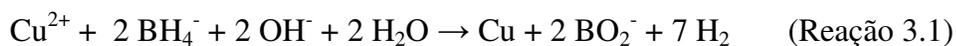
Para garantir uma boa homogeneização das partículas de cobre na resina, este procedimento foi realizado via adição de um sol-gel contendo cobre. O preparo deste sol-gel com cobre foi baseado na literatura (LIN et al., 2006). Por meio deste procedimento foram preparadas três soluções (A, B e C), de acordo com o Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Formulação das amostras de sol-gel contendo cobre.

| Solução A   | Solução B  | Solução C  |
|---|--|--|
| - 0,15 mol de CuSO <sub>4</sub><br>- 0,6 mol de ácido tartárico<br>- 1,85 mol de NaOH<br>- 33 mol de H <sub>2</sub> O | - 0,36 mol de NaBH <sub>4</sub><br>- 0,03 mol de pirofosfato de sódio<br>- 2,16 g de alginato de sódio<br>- 8,63 g de goma xantana<br>- 0,21 mol de NaOH<br>- 40 mol de H <sub>2</sub> O | - 1,3 g de polivinilpirrolidona<br>- 3,3 mol de H <sub>2</sub> O |

Na preparação do sol-gel, a solução C foi adicionada na solução B sob agitação para produzir uma solução redutora contendo agentes estabilizantes para colóides. A solução A foi então gotejada sob vigorosa agitação. A mistura foi mantida sob agitação por 3 horas, por meio de um agitador mecânico da Tecnal e, em seguida, adicionada às amostras de resinas nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa.

A reação do Cu<sup>2+</sup> com BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, em condições básicas ocorre conforme a Reação 3.1 (LIN et al., 2006):



### 3.5 Caracterização Físico-Química da Resina

#### 3.5.1 Viscosidade

A determinação da viscosidade dinâmica das amostras de resinas foi realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro (Figura 3.2), adaptado com o fuso SC4-27 e com o tubo (*chamber*) de alumínio (Figura 3.3), acoplado a um sistema de aquecimento com temperatura programável até 300°C. Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. O volume de resina utilizado foi de, aproximadamente, 10 mL. A velocidade de rotação do fuso foi variada de 10 a 90 rpm, objetivando-se avaliar os parâmetros mais adequados para a obtenção da viscosidade dinâmica da resina em temperatura ambiente.

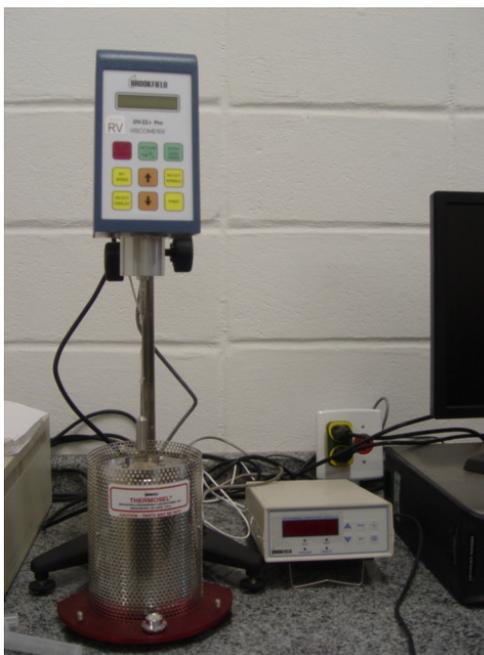


Figura 3.2. Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.

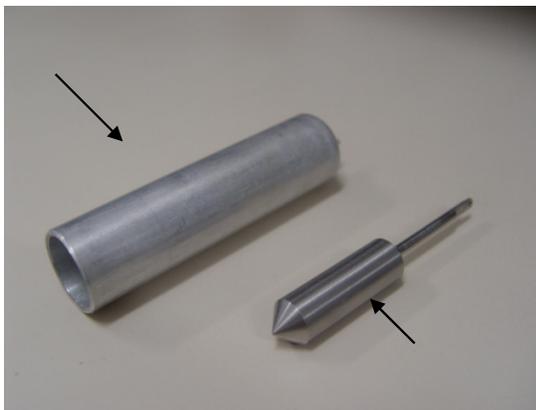


Figura 3.3. Fuso SC4 – 27 e tubo (*chamber*) de alumínio do viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro.

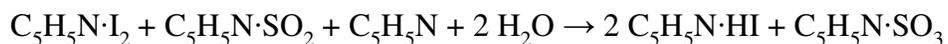
### 3.5.2 Teor de Umidade

A reação de Karl Fischer se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água (Reação 3.2). Trata-se da mesma reação utilizada para titular dióxido de enxofre com iodo, mas no presente caso, o determinante do ponto final não é o SO<sub>2</sub> e sim a água.



Esta reação pode ser usada para a determinação de água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos produzidos forem neutralizados por uma base. No início a piridina foi utilizada como base, mas devido à sua toxicidade, esta tem sido substituída pelo imidazol (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>).

A reação é realizada em meio anidro (geralmente em metanol) e para que a reação se complete é necessário deslocar o equilíbrio para direita, neutralizando o ácido formado (Reação 3.3).



(Reação 3.3)

O excesso de metanol favorece a formação do radical sulfato de metil alcalino segundo a Reação 3.4:



A falta de metanol no meio reacional pode levar à reação paralela abaixo (Reação 3.5), gerando um consumo de água e, conseqüentemente, introduzindo erros na análise.



O teor de umidade das resinas foi determinado por meio de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab (Figura 3.4), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para este procedimento, utilizou-se um reagente Karl Fischer sem piridina (5mg H<sub>2</sub>O/mL) e álcool metílico anidro.



Figura 3.4. Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.

### 3.5.3 Análises Termogravimétricas

Análises Termogravimétricas (TG) foram realizadas com o intuito de avaliar o teor de voláteis e materiais residuais, assim como, as temperaturas de início de degradação das resinas obtidas neste trabalho. Para este ensaio foi utilizado um equipamento da Seiko, modelo TG/DTA 6200, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá, ilustrado na Figura 3.5. Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente, 8 mg, a razão de aquecimento de 20 °C/min e, fluxo constante de nitrogênio (100 mL/min). Trabalhou-se em uma faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 1000°C. Durante a utilização desta técnica, curvas de TG e suas derivadas foram obtidas.



Figura 3.5. Equipamento de TG da Seiko, modelo TG/DTA 6200, utilizado.

### 3.5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada na identificação de compostos orgânicos. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamado nesse caso de níveis vibracionais). A radiação infravermelha provoca vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto e estas vibrações podem ter amplitudes e velocidades diferentes (SILVERSTEIN, 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

O espectro obtido no infravermelho fornece um agregado muito rico de bandas de absorção. Embora o espectro seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais permite a obtenção de informações estruturais úteis para fazer a identificação da estrutura da molécula (SILVERSTEIN, 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

Neste trabalho, as resinas furfurílica e fenol-furfurílica foram analisadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Instruments, modelo Spectrum One, pelo uso da técnica de refletância total atenuada horizontal – HATR, utilizando uma célula de seleneto de zinco. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Engenharia Química da EEL-USP.

### 3.5.5 Cromatografia Gasosa

As resinas furfurílica e fenol-furfurílica foram analisadas em relação à quantidade de álcool furfurílico residual utilizando-se um cromatógrafo gasoso da Varian modelo 3380, equipado com detector de ionização em chama (FID) (Figura 3.6). A coluna capilar utilizada foi uma CP –Sil 8 CB (Varian) de dimensões iguais a 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno. As temperaturas do injetor e detector foram ambas iguais a 230°C. A programação de aquecimento do forno foi de 150°C com um patamar de 3 minutos, seguido de aquecimento até 200 °C por mais 3

minutos, à uma razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O gás hélio foi usado como gás de arraste e o nitrogênio como gás de purga, nas vazões de  $1,4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $29\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. O detector de ionização de chama foi alimentado por ar na vazão de  $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e hidrogênio na vazão de  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O volume de injeção da amostra foi de  $0,5\text{ }\mu\text{L}$ .

O procedimento para a extração do álcool furfurílico da resina foi baseado na literatura (OLIVA-TELES et al., 2005). Uma quantidade aproximada de  $0,5\text{ g}$  de resina foi dissolvida em  $50,0\text{ mL}$  de metanol grau UV/HPLC. A mistura foi agitada durante  $30$  minutos para assegurar a completa extração do álcool furfurílico. A amostra foi então filtrada em filtros para seringa, da marca Sartorius, com tamanhos de poros de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  e com  $25\text{ mm}$  de diâmetro.

As soluções padrão foram preparadas em concentrações que variaram de  $500$  a  $3000\text{ mg/L}$  de álcool furfurílico. As quantidades de álcool furfurílico foram pesadas em balança com precisão de  $0,1\text{ mg}$  e diluídas em metanol.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.



Figura 3.6. Cromatógrafo gasoso da Varian, modelo 3380, utilizado no trabalho.

### 3.6 Estabelecimento de Parâmetros de Cura da Resina

Objetivando o estabelecimento das condições mais adequadas da cura das resinas furfurílica e fenol-furfurílica, para a obtenção do carbono vítreo reticulado, foram realizadas as análises físico-químicas descritas a seguir. De posse dos resultados obtidos, foi possível estabelecer ciclos de cura apropriados para a obtenção de um material carbonoso de qualidade.

#### 3.6.1 Teste do Catalisador

Como catalisador para a cura das resinas furfurílica e fenol-furfurílica utilizou-se uma solução aquosa de ácido p-toluenossulfônico (APTS), 60% m/v. Para determinar a quantidade adequada de catalisador na cura das resinas realizou-se uma avaliação experimental, que consistiu em inspecionar o aspecto da resina 24 horas após a adição do catalisador. O teste foi realizado em recipientes descartáveis adicionando-se de 1 a 10 % em massa de catalisador em uma pequena quantidade de resina (em torno de 5 g). Foi considerada satisfatória a concentração de catalisador, onde a resina furfurílica apresentou o aspecto levemente borrachoso após 24 horas de polimerização. A escolha deste parâmetro encontra-se baseada em trabalhos anteriores (REZENDE, 1991; BOTELHO, 1998; PAULA, 2004).

Esta avaliação é necessária a fim de controlar a velocidade da reação de cura, que dependendo da quantidade de catalisador pode tornar-se muito exotérmica levando à obtenção de um material polimérico com tensões internas e/ou poroso. A Tabela 3.2 apresenta a porcentagem em massa de APTS utilizada em cada tipo de resina estudada.

Tabela 3.2. Porcentagem em massa da solução aquosa de APTS utilizada na cura das amostras de resinas furfurílicas, fenol-furfurílica e de referência.

| <b>Resina</b>             | <b>% APTS (m/m)</b> |
|---------------------------|---------------------|
| Furfurílica Referência    | 5,0                 |
| Furfurílica Ácida         | 2,0                 |
| Furfurílica Neutra        | 6,0                 |
| Fenol-Furfurílica 1:2:0,5 | 9,0                 |
| Fenol-Furfurílica 1:2:1   | 9,0                 |
| Fenol-Furfurílica 1:2:1,5 | 9,0                 |

### 3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas com o objetivo de se avaliar o ciclo de cura das resinas furfurílica e fenol-furfurílica previamente catalisadas com as concentrações de APTS indicadas na Tabela 3.3. Para isso, análises exploratórias foram realizadas utilizando-se um analisador térmico da marca Seiko, modelo 6220, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá (Figura 3.7).



Figura 3.7. Equipamento de DSC da Seiko, modelo 6220.

Para todas as análises utilizou-se uma massa de, aproximadamente, 3 mg e a razão de aquecimento de 10 °C/min. Trabalhou-se em uma faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 250°C. Considerando possíveis problemas que pudessem ser gerados, tais como a liberação de voláteis resultante do processo de cura para estas resinas, as panelinhas utilizadas foram seladas, de modo a evitar que os resultados fossem mascarados pela endotermia da volatilização de frações de menor massa molar (água e/ou solventes orgânicos residuais).

### 3.7 Processamento do Carbono Vítreo Reticulado

#### 3.7.1 Impregnação das Espumas de Poliuretano

Para a obtenção do carbono vítreo reticulado utilizou-se, como matriz de ancoragem das resinas termorrígidas sintetizadas, uma espuma de poliuretano porosa. Deste modo, foi escolhida uma amostra denominada de espuma CA-120, da Sanko

Espumas Ltda, com 70 ppi (*pores per inch*). A escolha de processamento de espumas de carbono vítreo objetivou a obtenção de materiais com maior área superficial para os testes eletroquímicos.

As espumas foram cortadas nas dimensões de (19 x 8) cm e, em seguida, as mesmas foram impregnadas com as resinas furfurílica e fenol-furfurílica catalisadas com a solução de APTS 60% m/v, na porcentagem determinada no item 3.6.1. As espumas foram colocadas entre duas folhas de teflon e estas entre duas folhas de feltro para absorver o excesso de resina. O excesso de resina foi então removido por meio de compressão da espuma impregnada com o auxílio de um rolo. Em seguida, o material impregnado foi levado para cura em uma estufa a vácuo, da marca Vacucell, modelo VUK/VU 55, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Guaratinguetá (Figura 3.8). A temperatura e o tempo de cura foram determinados por análises em DSC e estes parâmetros variaram dependendo da resina utilizada, conforme apresentado na Tabela 3.3.



Figura 3.8. Estufa a vácuo da marca Vacucell.

O preparo das amostras de espumas modificadas pela adição de diferentes porcentagens de cobre particulado seguiu a mesma metodologia descrita, adicionando-se o colóide com partículas de cobre às resinas antes da impregnação das espumas. Foram utilizadas quantidades de 1, 2 e 3% em massa do colóide obtido.

Tabela 3.3. Parâmetros utilizados para a cura em estufa das resinas furfurílica e fenol-furfurílica, em estufa.

| <b>Resina</b>     | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Tempo de patamar (h)</b> |
|-------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Furfurílica       | 40                      | 2                           |
|                   | 60                      | 2                           |
|                   | 80                      | 2                           |
|                   | 100                     | 2                           |
| Fenol-Furfurílica | 100                     | 2                           |
|                   | 130                     | 2                           |
|                   | 160                     | 2                           |
|                   | 180                     | 2                           |

### 3.7.2 Teor de Resíduos das Amostras Curadas

Com o intuito de avaliar os valores residuais (carbono fixo e cinzas) das resinas curadas, esta determinação foi realizada via ensaio gravimétrico, de acordo com a norma ASTM D 3172-07a. Este teste é realizado subtraindo-se do valor de 100, as porcentagens de umidade e materiais voláteis (MV), previamente determinadas, conforme a Equação 3.1.

$$C_{\text{residual}} = 100 - MV - \%H_2O, \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde:  $C_{\text{fixo}}$  – teor de carbono fixo em %

$MV$  – porcentagem de materiais voláteis, em %

$\%H_2O$  – teor de umidade em %

A determinação do teor de materiais voláteis foi baseada na norma ASTM D 3175-07. Este método consiste na queima de, aproximadamente, 1,0 g da amostra curada, previamente pulverizada, passada em uma peneira de 60 mesh, em um forno mufla a  $950 \pm 20^\circ\text{C}$ , durante sete minutos, utilizando-se um cadinho de 10 mL com tampa de encaixe e furo central de 1,0 mm. O material é resfriado, pesado e a perda por combustão é corrigida por uma segunda queima nas mesmas condições anteriores. O teor de materiais voláteis é, então, calculado pela Equação 3.2.

$$MV = \left( \frac{A - B}{C} \right) \times 100, \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde:  $MV$  = porcentagem de materiais voláteis

A = massa do resíduo da 1ª queima (g)

B = massa do resíduo da 2ª queima (g)

C = massa inicial da amostra (g)

A determinação do teor de umidade foi baseada na norma ASTM D 3173-08. As amostras de resina curada foram pulverizadas e passadas em uma peneira de 60 mesh. Pesou-se, aproximadamente, 1,0 g das amostras em cadinhos de porcelana e em seguida os cadinhos foram levados em uma estufa pré-aquecida à  $104-110^\circ\text{C}$  por 1 hora. O material foi resfriado em um dessecador, pesado e o teor de umidade foi, então, calculado pela Equação 3.3.

$$\%H_2O = [(A - B)/A] \times 100, \quad (\text{Eq.3.3})$$

onde: A = massa inicial da amostra (g)

B = massa da amostra após o aquecimento (g)

As análises de teor de carbono fixo, materiais voláteis e umidade foram realizadas na Divisão de Materiais/IAE/CTA.

### 3.7.3 Carbonização das Espumas de Poliuretano Impregnadas

O tratamento térmico de carbonização para a obtenção do carbono vítreo reticulado foi realizado em um forno elétrico tubular com resistência de kanthal, da marca EDG, com controlador EDGCON 5P, disponível na Divisão de Materiais/IAE/CTA.

As amostras curadas foram dispostas em cadinhos de grafite flexível e cobertas com grafite micronizado. Utilizou-se uma razão de aquecimento de  $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , partindo-se da temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$  até  $1000^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio. Ao atingir a temperatura máxima desejada fez-se um patamar por 10 minutos. Em seguida, o forno foi resfriado naturalmente sob fluxo de nitrogênio.

## 3.8 Caracterização dos Materiais Impregnados e Carbonizados

### 3.8.1 Avaliação Morfológica

As análises morfológicas das superfícies das amostras curadas e carbonizadas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss West Germany, modelo DSM 950. Uma observação visual de toda a superfície da amostra foi inicialmente realizada e uma região representativa da textura foi escolhida para análise. As amostras de resina foram primeiramente recobertas com um filme de carbono para viabilizar a realização das análises. Estas análises foram realizadas na Divisão de Materiais/IAE/CTA.

### 3.8.2 Limite de Resistência à Compressão

Devido à inexistência de normas específicas destinadas à realização de ensaios mecânicos para o CVR, a caracterização mecânica das amostras foi realizada pela adaptação da norma ASTM D1621-04a, desenvolvida para avaliar o desempenho em compressão de materiais plásticos porosos. Estes ensaios foram realizados utilizando-

se os seguintes parâmetros: célula de carga de 10 kN e velocidade de ensaio de 2,5 mm/min. As amostras de espumas de poliuretano impregnadas com as resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas foram cortadas nas dimensões de (4,0 x 4,0) cm.

A partir dos valores de carga extraídos dos gráficos de carga *versus* deslocamento, e do valor da área aparente da seção transversal das amostras, foram calculados os valores das tensões limites de resistência à compressão.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Guaratinguetá, em um equipamento universal de ensaios da Shimadzu, modelo AG-X com capacidade de 50 kN. Este ensaio foi realizado em amostras de resina curada e carbonizada utilizando-se os mesmos parâmetros.

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na caracterização do álcool furfurílico, uma das matérias-primas mais importantes na síntese das resinas termorrígidas em estudo e susceptível à oxidação e polimerização durante estocagem. Este item mostra também os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas das duas classes de resinas sintetizadas, quais sejam, furfurílica e fenol-furfurílica e, finalmente, a caracterização do carbono vítreo reticulado processado com as resinas sintetizadas, vias análises morfológicas e ensaios de resistência à compressão.

### 4.1 Caracterização do Álcool Furfurílico

Para a realização da síntese das resinas furfurílica e fenol-furfurílica foi utilizado o álcool furfurílico da empresa Fluka. Porém, antes de sua utilização, este foi caracterizado objetivando a avaliação de sua pureza.

O álcool furfurílico pode sofrer oxidação formando um aldeído e este, por sua vez, pode ser oxidado convertendo-se em ácido carboxílico, que pode prejudicar a cinética e o rendimento da síntese da resina furfurílica. Por este motivo, o álcool furfurílico utilizado neste estudo foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 4.1 apresenta os espectros das duas amostras de álcool furfurílico comerciais, sendo o primeiro proveniente da empresa Fluka (Figura 4.1a), utilizado para a realização das sínteses, e outro da empresa Merck, utilizado como referência (Figura 4.1b). A comparação dos espectros apresentados na Figura 4.1 indica que as duas amostras apresentam-se semelhantes entre si, não sendo possível observar diferenças significativas das já esperadas para a estrutura do álcool furfurílico utilizado. Como mostram os espectros, em ambos os casos, não há a presença da banda do grupamento carbonila ( $1820-1630\text{ cm}^{-1}$ ) e, conseqüentemente, dos grupamentos aldeído ou ácido carboxílico.

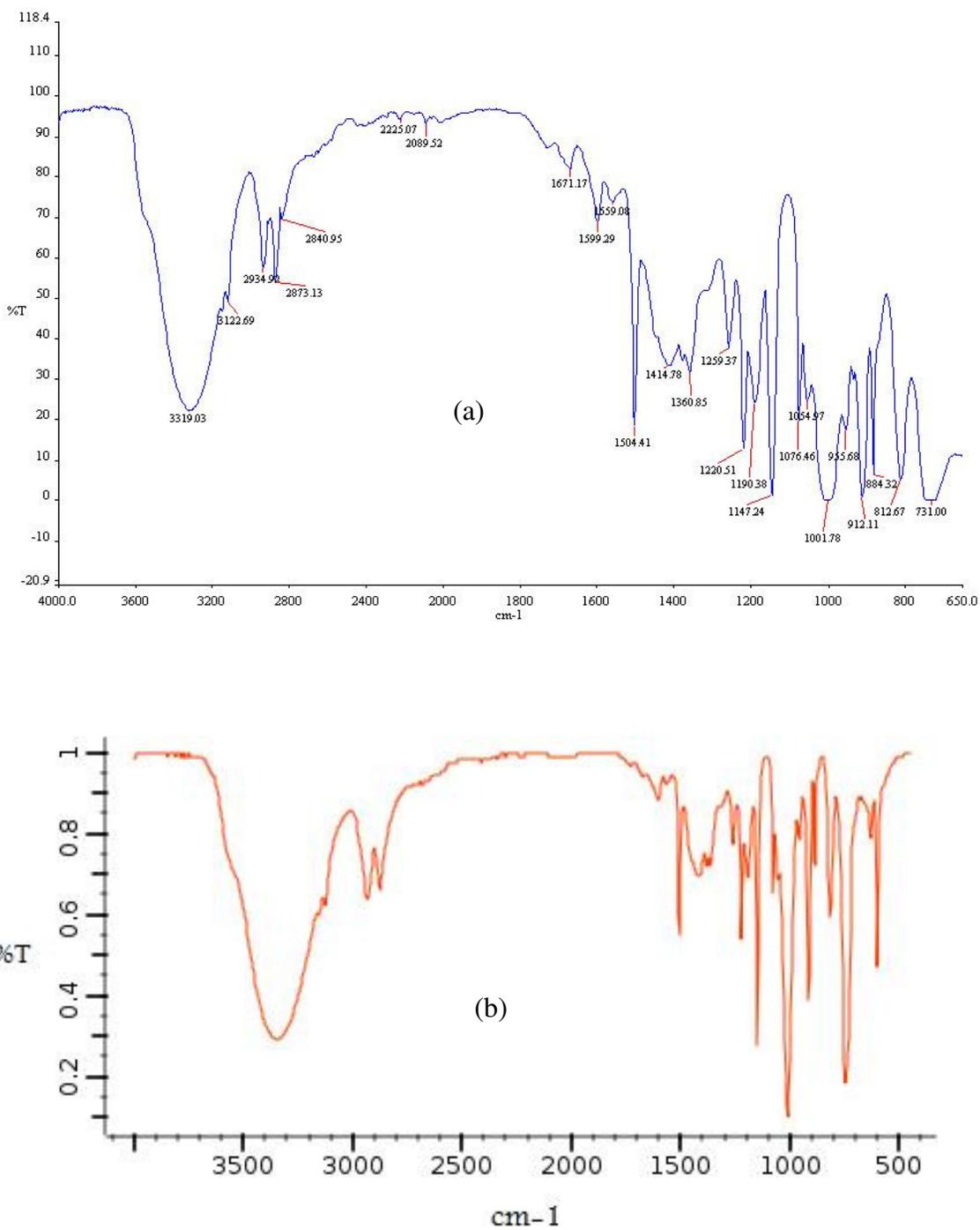


Figura 4.1. (a) FTIR do álcool furfurílico GC (Fluka), utilizado neste trabalho e (b) FTIR do álcool furfurílico (Merck), utilizado como referência.

Ainda a partir da Figura 4.1, pode ser observado que os espectros apresentam bandas em  $3319\text{ cm}^{-1}$ , que caracterizam o estiramento do grupamento OH e em  $3122$

$\text{cm}^{-1}$  referente às posições 3 e 4 do anel furano. Em  $2934 \text{ cm}^{-1}$  tem-se a ligação  $\text{CH}_2$  do carbono saturado. As bandas em 1504, 1147, 1001 e  $731 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao anel furano.

## 4.2 Síntese da Resina Furfurílica

A reação de polimerização do álcool furfurílico pode ocorrer, principalmente, a partir de dois processos: de sua catálise ácida ou pelo aumento da temperatura de reação de polimerização (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997). Neste trabalho, o ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador por ser facilmente encontrado e disponível nos laboratórios. O iodo também pode ser utilizado como catalisador, o qual produz um contra-íon de alta nucleofilicidade além do caráter oxidante (como agente auto-dopante em polímeros semicondutores). O iodo é um catalisador mais poderoso do que os ácidos de Brønsted ou Lewis, pois é um forte agente oxidante, elevando o número de ligações cruzadas (GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; GONZÁLEZ et al., 2002).

Baseando-se em estudos da literatura, que mostram diferentes abordagens da síntese da resina furfurílica, este trabalho considerou os seguintes parâmetros: a concentração do ácido e a temperatura de reação, parâmetros esses escolhidos por serem os mais críticos no controle da velocidade de reação e, conseqüentemente, na segurança da execução desta atividade.

Estudos da literatura mostram que sínteses realizadas sob diferentes condições experimentais, tais como, a presença de ar ou diferentes temperaturas de reação, não resultam em diferenças significativas na estrutura do polímero de acordo com os resultados de RMN disponíveis. Entretanto, o aumento na concentração do ácido e da temperatura promovem a diminuição na ligação éter e, conseqüentemente, no aumento de ligações cruzadas do polímero (GONZÁLEZ, MARTÍNEZ, ORTIZ; 1992b; PRINCIPE et al., 2000). Levando-se em consideração os resultados obtidos a partir do estudo da reação de polimerização do álcool furfurílico por outros autores, as sínteses realizadas neste trabalho não foram realizadas em ambiente inerte.

As condições reacionais da síntese da resina furfurílica encontram-se apresentadas na Tabela 4.1, juntamente com as medidas de viscosidade dinâmica das resinas analisadas.

Tabela 4.1. Condições da reação da síntese da resina furfurílica e os valores de viscosidade dinâmica.

| Parâmetros   | Resina Furfurílica |       |        |
|--|--------------------|-------|--------|
|  | Referência         | Ácida | Neutra |
| <b>n° mol AF*</b>                                    | NF**               | 1,53  | 1,53   |
| <b>T (°C)</b>  | NF**               | 40    | 40     |
| <b>tempo (h)</b>                                     | NF**               | 4     | 4      |
| <b>Catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol)</b> | NF**               | 0,022 | 0,022  |
| <b>Viscosidade (mPa.s)</b>                           | 3400               | 1545  | 1725   |

\*AF = álcool furfurílico; \*\*NF = Não fornecido

A partir de resultados preliminares obtidos durante a síntese da resina furfurílica foi concluído que esta deve ser neutralizada para evitar a reticulação e manter a solubilidade em níveis aceitáveis. Assim, após o término da síntese, a resina furfurílica obtida foi neutralizada com solução 0,1 mol/L de NaOH. Soluções mais concentradas de base não foram utilizadas, pois estas levam à emulsificação do sistema como foi constatado experimentalmente e também relatado por outros autores (GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; GONZÁLEZ et al., 2002; PRINCIPE et al., 2000). Para evitar a oxidação, o ar atmosférico deve ser também retirado do recipiente utilizado para armazenar a resina, embora esse processo seja acelerado pela presença de ácidos.

Como já mencionado, neste trabalho o pH da resina foi medido de forma indireta no sobrenadante aquoso do meio reacional, após a decantação do polímero sintetizado. Para esta finalidade, utilizou-se tanto papel indicador quanto um pHmetro de bancada

para a obtenção dos valores. Utilizando-se destas metodologias, o valor de pH encontrado para a resina furfurílica ácida (como sintetizada) foi de, aproximadamente, 1,0; enquanto que para a resina neutralizada o pH foi de, aproximadamente, 6,0. Já a resina fornecida pela empresa HP Biopróteses, utilizada como referência neste trabalho, apresentou um valor de pH de, aproximadamente, 7,0.

Os principais problemas encontrados durante a neutralização da resina furfurílica foram:

- necessidade de várias lavagens com solução básica diluída devido à emulsificação da resina com soluções concentradas, o que torna o processo demorado;
- a retirada da água do sistema após as lavagens com solução básica, que não foi efetiva por meio do processo de centrifugação, e
- perda do álcool furfurílico residual durante a lavagem, como observado a partir das análises de cromatografia gasosa (a ser discutido no item 4.4.4).

A partir da Tabela 4.1 pode ser observado que a resina utilizada como referência, fornecida pela HP Biopróteses Ltda., apresenta maior viscosidade (3400 mPa.s) quando comparada com as demais. As condições de reação dessa resina não foram fornecidas pela empresa, porém, dados da literatura mostram que valores mais baixos de viscosidade (< 3000 mPa.s) permitem uma melhor impregnação das hastes da espuma de poliuretano para o processamento do carbono vítreo reticulado (BOTELHO, 1998; GAEFKE, 2004), resultando em propriedades mais homogêneas ao longo do material final. Portanto, as resinas sintetizadas neste estudo apresentam, em princípio, valores de viscosidade mais adequados ao processamento a ser realizado com estes materiais, quando comparados com a viscosidade da resina fornecida pela empresa HP Biopróteses.

### 4.3 Síntese da Resina Fenol-Furfurílica

As características da resina fenólica são definidas por uma série de parâmetros, tais como: as naturezas químicas das matérias-primas utilizadas (fenol e formaldeído),

o tipo e a quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação, entre outros. Durante o desenvolvimento deste trabalho, na reação preliminar entre o fenol e o formaldeído, optou-se pela formulação de uma resina do tipo resol, ou seja, de uma resina que na relação molar entre fenol e formaldeído há um excesso molar de formaldeído e a utilização de um catalisador alcalino.

As condições reacionais da síntese da resina fenol-furfurílica, utilizadas neste estudo, encontram-se apresentadas na Tabela 4.2, juntamente com os valores obtidos de viscosidade dinâmica.

Tabela 4.2. Condições da reação da síntese da resina fenol-furfurílica e os valores de viscosidade dinâmica.

| <b>Parâmetros</b>                           | <b>Resina</b> |            |            |
|---|---------------|------------|------------|
|   | <b>FF1</b>    | <b>FF2</b> | <b>FF3</b> |
| <b>n° mol Fenol</b>                         | 0,63          | 0,63       | 0,63       |
| <b>n° mol Formaldeído</b>                   | 1,27          | 1,27       | 1,27       |
| <b>n° mol AF*</b>                           | 0,36          | 0,71       | 1,07       |
| <b>T (°C) reação c/AF*</b>                  | 50            | 50         | 50         |
| <b>Tempo c/ AF* (h)</b>                     | 1h            | 1h         | 1h         |
| <b>Catalisador HCl (mol)</b>                | 0,18          | 0,21       | 0,20       |
| <b>Neutralizador NH<sub>4</sub>OH (mol)</b> | 0,18          | 0,21       | 0,20       |
| <b>Viscosidade (mPa.s)</b>                  | 1650          | 2465       | 1800       |

\*AF = álcool furfurílico

A comparação das rotas de sínteses das resinas furfurílica e fenol-furfurílica obtidas neste trabalho mostra que a obtenção do segundo tipo citado apresenta as seguintes vantagens:

- maior facilidade na neutralização da resina após a reação com álcool furfurílico em meio ácido, pois não ocorre emulsificação do sistema utilizando-se base concentrada, e;
- maior facilidade no controle da reação com o álcool furfurílico o que permitiu a utilização de temperaturas mais elevadas (em torno de 50°C), com a redução do tempo de reação de polimerização.

A análise da Tabela 4.2 mostra também que os valores de viscosidade dinâmica são influenciados pelas concentrações utilizadas de catalisador ácido e de álcool furfurílico, considerando-se que as razões molares fenol/formaldeído e os parâmetros temperatura e tempo de reação, após a adição do álcool furfurílico, foram mantidos constantes. Este resultado mostra que a viscosidade dinâmica da resina pode ser controlada durante a etapa final de síntese, que envolve a reação com o álcool furfurílico.

A resina FF2, cujo processo de síntese envolveu a utilização de uma quantidade maior de catalisador ácido, apresenta um valor mais elevado de viscosidade (2.465 mPa.s), quando comparada com as demais amostras. Observa-se também que, a resina com menor quantidade de álcool furfurílico (FF1) e com menor quantidade de ácido apresenta um valor mais baixo de viscosidade dinâmica, em comparação às outras resinas sintetizadas. Este comportamento mostra que variações de concentrações de álcool furfurílico e de ácido podem influenciar na viscosidade do sistema polimérico e, provavelmente, na distribuição de massa molar.

A análise dos resultados obtidos sugere que um estudo mais sistemático, isolando os parâmetros concentração de ácido e concentração de álcool furfurílico, deva ser realizado, de modo a elucidar a influência destes dois parâmetros na síntese da resina fenol-furfurílica.

#### 4.4 Caracterização Físico-Química das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica

##### 4.4.1 Teor de Umidade

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos do teor de umidade das resinas furfurílicas sintetizadas, via método Karl-Fischer, antes e após a realização da etapa de centrifugação e, também, das resinas fenol-furfurílica sintetizadas, antes e após a destilação à pressão reduzida.

O teor de umidade da resina furfurílica neutra não foi determinado antes da centrifugação, devido ao excesso de água no meio, proveniente da lavagem com solução básica diluída após a síntese da resina. Embora a resina neutralizada seja a mais apropriada para ser acondicionada, devido a maior durabilidade a longo prazo, não foi possível uma retirada efetiva da água de lavagem da mesma por meio do processo de centrifugação.

Tabela 4.3. Determinação de umidade das resinas furfurílicas e fenol-furfurílica.

| Resina                 | Teor de umidade (%)               |                               |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
|                        | Antes da centrifugação/destilação | Após centrifugação/destilação |
| Furfurílica Referência | 3,97 ± 0,03                       | ND*                           |
| Furfurílica Ácida      | 5,62 ± 0,18                       | 4,04 ± 0,18                   |
| Furfurílica Neutra     | ND*                               | 11,21 ± 0,04                  |
| FF1                    | 19,44 ± 0,24                      | 5,17 ± 0,04                   |
| FF2                    | 14,62 ± 0,01                      | 4,70 ± 0,05                   |
| FF3                    | 13,59 ± 0,45                      | 5,69 ± 0,06                   |

\*ND = Não Determinado

Dentre as resinas fenol-furfurílica sintetizadas, a resina FF1, apresentou o maior teor de umidade após a síntese. Entretanto, a partir dos resultados encontrados pode ser concluído que a umidade das resinas sintetizadas pode ser controlada até o nível desejado por meio da destilação à pressão reduzida, desta forma, caso o tempo da destilação não seja um critério impeditivo, para todos os casos é possível uma redução significativa de umidade até cerca de 4%. Para o desenvolvimento deste trabalho, considerou-se satisfatório um teor de umidade em torno de 5%. Trabalhos anteriores (BOTELHO, 1998; BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001) mostram que teores de umidade em torno de 7% não prejudicam o processo de fabricação de carbono vítreo. Porém, sabe-se que, resinas com menores teores de água favorecem a obtenção de um produto final de melhor qualidade, pois a liberação de voláteis é diminuída e, conseqüentemente, a presença de poros e de defeitos no material carbonoso resultante é menor.

#### 4.4.2 Avaliação da Degradação Térmica da Resina em Atmosfera Inerte

Neste estudo, a avaliação do perfil de degradação da resina, como sintetizada, foi realizada a partir de análises termogravimétricas, em atmosfera isenta de oxigênio. Esta análise foi realizada para dar subsídios, de maneira indireta, da provável distribuição de massa molar das resinas sintetizadas, já que análises de cromatografia de permeação em gel não puderam ser realizadas, devido a dificuldades experimentais que ocorreram no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as curvas características das análises termogravimétricas (TG) realizadas em atmosfera de nitrogênio, das resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas, respectivamente, sintetizadas e estudadas neste trabalho. Estas curvas apresentam a perda de massa em função da elevação da temperatura das amostras. Usualmente, este estudo é importante para o conhecimento do perfil de perda de massa das amostras com o aumento da temperatura e para determinar os teores de materiais voláteis e de resíduos, este último composto de carbono fixo e cinzas.

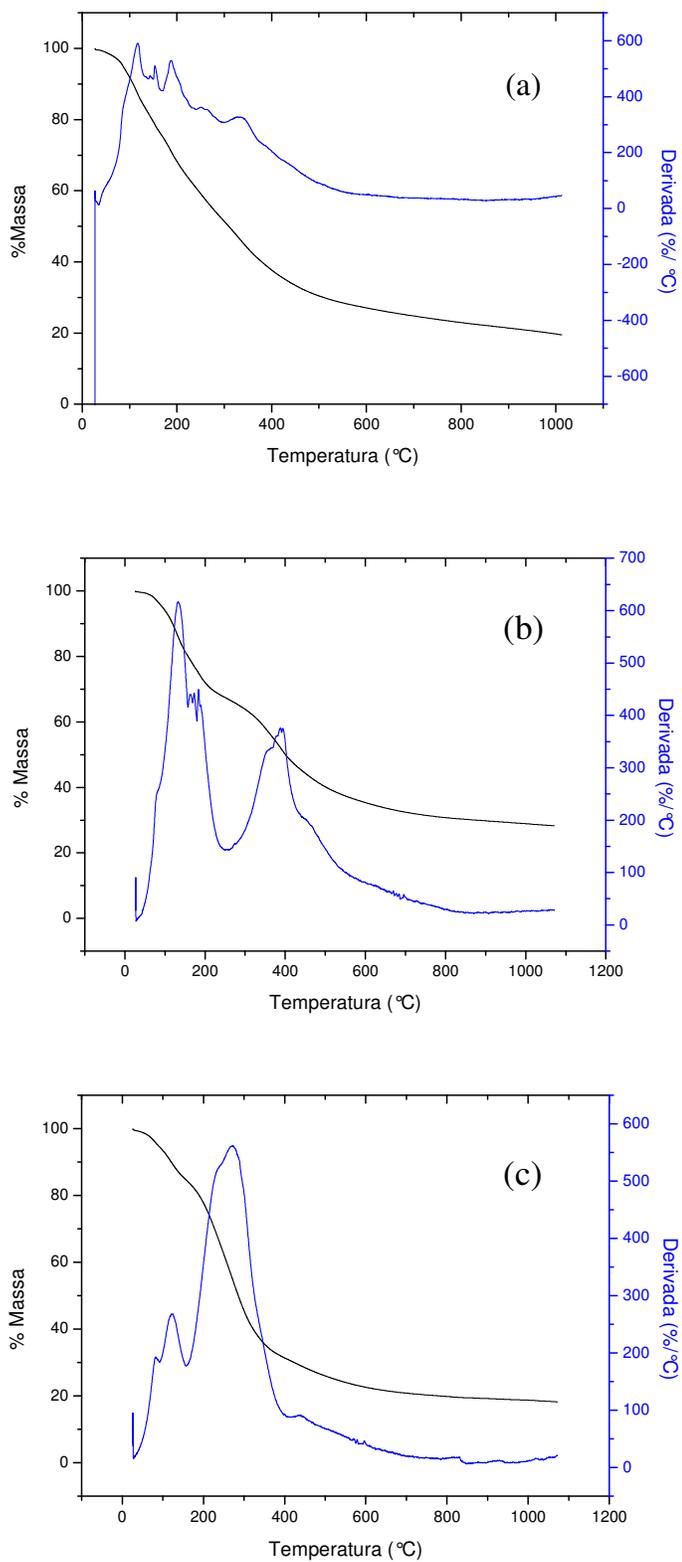


Figura 4.2. Curvas TG com as respectivas derivadas das resinas furfúricas: a) referência, b) ácida e c) neutra.

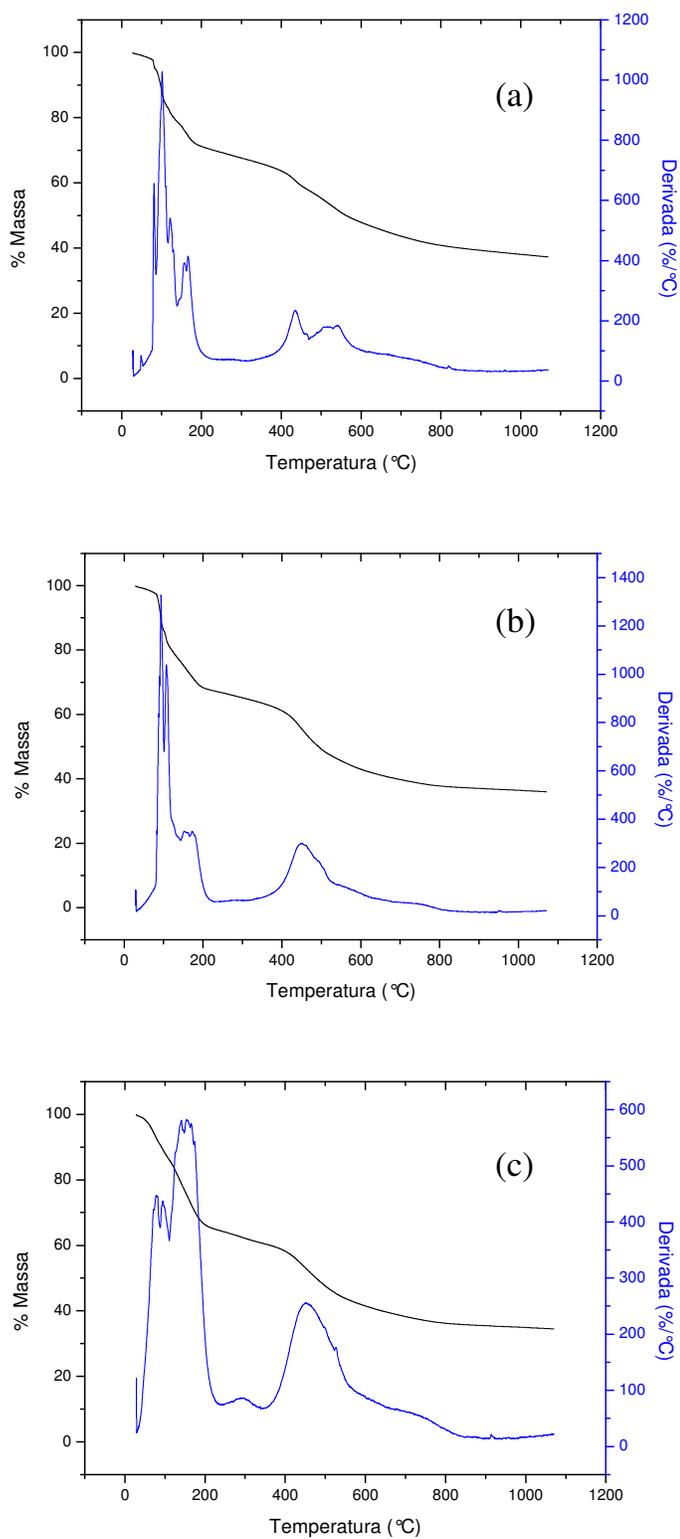


Figura 4.3. Curvas TG com as respectivas derivadas das: a) FF1; b) FF2 e c) FF3.

Apesar das análises TG realizadas neste estudo terem sido feitas nas amostras de resinas não curadas, visando principalmente conhecer os perfis de perdas de massa, de modo a fornecer de maneira qualitativa e indireta os prováveis perfis da distribuição de massas molares, vale mencionar que análises termogravimétricas são muito importantes na área de materiais carbonosos, pois estas dão subsídios para a proposição de ciclos de tratamentos térmicos adequados à obtenção desses materiais.

Ciclos de tratamento térmico adequados permitem obter materiais com menos defeitos e com menores tensões residuais. Características essas que afetam diretamente a estrutura e as propriedades elétricas e mecânicas do carbono vítreo resultante. Os danos causados durante a etapa de pirólise podem ser significativos, devido às tensões termomecânicas presentes durante o encolhimento volumétrico, associadas à perda de massa, e às pressões geradas pela saída de voláteis.

A análise das curvas da Figura 4.2 mostra que as perdas de massa ocorrem, de maneira geral, no intervalo de temperaturas de 100 a 500°C. No entanto, a comparação das três curvas derivadas das amostras, denominadas de referência, ácida e neutra, mostra comportamentos distintos. No caso da curva representativa da amostra de referência (Figura 4.2-a), observa-se que a queda de massa ocorre desde 100°C, de maneira contínua até 500°C e com a sua derivada evidenciando maiores perdas em torno de 100, 150, 200 e 300°C. As perdas em temperaturas mais baixas ocorrem provavelmente, devido à maior quantidade de monômeros livres (em torno de 23% m/m). Este comportamento sugere diferentes frações de massas molares sendo liberadas. Neste caso o teor de resíduo é de 19,7% (Tabela 4.4).

Já, a amostra ácida (Figura 4.2-b) mostra picos da derivada bem definidos e significativos em torno de 150 e 360°C, com um teor de resíduos de 28,9%. Neste caso, a curva mostra duas regiões bem distintas de perda de massa, ou seja, este comportamento sugere que o material possui duas frações principais de perdas de massa. Entre esses dois picos principais, tem-se também a contribuição, logo abaixo de 200°C, de picos de perda de massa de menor intensidade.

A Figura 4.2-c, referente à mesma amostra anterior, porém neutralizada, mostra um perfil de perda de massa praticamente contínuo, porém com dois picos de perdas

de massa mais proeminentes e um teor residual de 18,7%. O primeiro pico encontra-se em torno de 120-130°C e o segundo, mais significativo, em torno de 300°C.

Tabela 4.4. Teor de resíduos das resinas furfurílicas e fenol-furfurílica.

| <b>Resina</b>          | <b>Teor de Resíduos (%)</b> |
|------------------------|-----------------------------|
| Furfurílica Referência | 19,7                        |
| Furfurílica Ácida      | 28,9                        |
| Furfurílica Neutra     | 18,7                        |
| FF1                    | 38,1                        |
| FF2                    | 36,4                        |
| FF3                    | 34,9                        |

A partir da extrapolação dos comportamentos observados, com relação às perdas de massa e aos resíduos obtidos, estes resultados sugerem que as três amostras analisadas apresentam diferentes distribuições de massas molares, sendo que a amostra ácida, que possui a sua segunda derivada em temperaturas mais elevadas, também apresenta o maior teor de resíduos (28,9%). Estes resultados permitem inferir que esta amostra apresenta a sua distribuição de massa molar deslocada para valores maiores, o que contribui para um maior teor de resíduos.

Considerando-se que a maior perda de massa para todas as amostras ocorre entre 100 e 500°C, de uma maneira geral, tem-se que esta faixa de temperaturas é a mais crítica no processamento do carbono vítreo, principalmente, na situação de se obter carbono vítreo monolítico, pois, é nesta região que ocorre o maior encolhimento volumétrico e a maior perda de massa.

De acordo com a literatura (FITZER; SCHAEFER; YAMADA, 1969; FITZER; SCHAEFER, 1970) a perda de massa proveniente do processo de degradação térmica da resina furfurílica sob atmosfera inerte, observada a temperaturas superiores a 120°C, envolve, inicialmente, a sua desidratação que contribui para formação de

pontes metilênicas. Acima de 150 °C, as pontes metilênicas se quebram para liberar metano, como subproduto. Entre 300 e 400°C há a ruptura do anel furano e liberação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Em temperaturas superiores a 450°C há uma possível reação das pontes metilênicas que restaram com a água para formar grupos cetona, com a liberação de uma quantidade significativa de hidrogênio. A maior parte dos gases liberados durante a pirólise consiste em água e monóxido de carbono. O dióxido de carbono, metano e hidrogênio geralmente são formados em pequenas quantidades. Considerando-se as análises da literatura, tem-se que o primeiro pico da análise termogravimétrica está relacionado à formação de água e metano; enquanto que, o segundo pico é referente à formação de dióxido e monóxido de carbono.

A partir da análise das curvas da Figura 4.3 pode ser observado que as amostras de resinas fenol-furfurílica apresentam perfis mais próximos de perdas de massa, no intervalo de, aproximadamente 150 a 450°C. A similaridade das curvas é maior para as amostras FF1 e FF2. Observa-se também que, os teores de resíduos variam de 34,9 a 38,1%, valores esses superiores aos observados para as resinas furfurílicas (Tabela 4.4). A análise das curvas da Figura 4.3 mostra também que as amostras apresentam uma perda de massa mais significativa em torno de 150°C e uma menor próxima de 450°C. A análise desses resultados sugere que a síntese das resinas fenol-furfurílica fornece uma distribuição de massa molar mais controlada e o resíduo determinado sugere que estas resinas sejam mais adequadas ao processamento de materiais carbonosos, já que seu rendimento em carbono é maior.

De acordo com a literatura, durante a pirólise da resina fenólica são eliminados, entre 300 a 500°C, água e uma mistura de fenol e cresol sendo somente uma pequena quantidade de dióxido de carbono detectada. Durante este processo a produção de água é atribuída às reações concorrentes da condensação de grupos hidroximetil, residual do processo de cura e a condensação de grupos hidroxilas. Entre 400 e 800°C, os principais produtos eliminados são o hidrogênio, metano, monóxido de carbono, água e pequenas quantidades de dióxido de carbono e etano. Na faixa entre 560 e 900°C, a maioria do produto formado é o hidrogênio, resultante da separação de átomos de hidrogênio ligados diretamente a núcleos benzênicos. Durante este processo, o monóxido de carbono, água e dióxido de carbono são formados em pequenas

quantidades (TRICK; SALIBA, 1995). A partir dos resultados encontrados, nas resinas fenol-furfurílicas é possível observar dois picos de perda de massa na derivada, sendo o primeiro entre 100 e 200°C e o segundo entre 400 e 600°C. O primeiro pico provavelmente encontra-se relacionado à saída de água, metano, fenol e álcool furfurílico, enquanto que o segundo pico pode ser atribuído à liberação de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

#### 4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Como dito anteriormente, a técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de caracterizar as resinas sintetizadas e compará-las com espectros de resinas obtidos da literatura. A Figura 4.4, apresenta uma comparação proveniente dos resultados obtidos das análises de FTIR das resinas furfurílicas de referência, ácida e neutra.

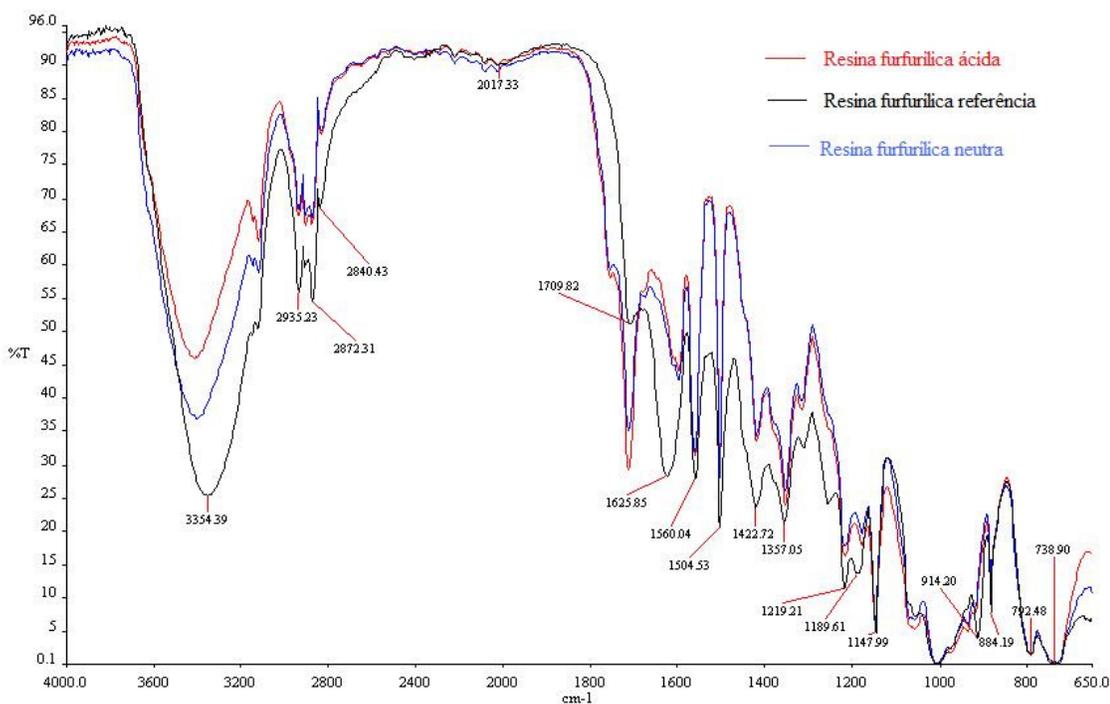


Figura 4.4. FTIR das resinas furfurílicas de referência, ácida e neutra.

Comparando-se os espectros da resina furfurílica ácida e após a sua neutralização, observa-se que não houve nenhuma modificação estrutural significativa

induzida pela mudança do pH. Os espectros da resina furfurílica ácida e neutra, mostram a presença de bandas em 732, 1010, 1150, 1505 e 3120  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas ao anel furano. As bandas em 791 e 1561  $\text{cm}^{-1}$  são devidas, respectivamente, à deformação fora do plano da ligação CH e ao estiramento do grupo  $\text{-C=C-}$  do anel furânico 2,5 di-substituído. Segmentos alifáticos aumentam a banda em 2935 e 1420  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o sinal em 3413  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento do grupo OH no final da cadeia do polímero. Devido à abertura de alguns anéis furânicos, as estruturas carbonílicas são formadas e caracterizadas pela banda de absorção em 1713  $\text{cm}^{-1}$ . Estes resultados são concordantes com os disponíveis na literatura (GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002a).

No espectro da resina furfurílica fornecida pela HP Biopróteses Ltda (resina de referência), não foi observada a presença da banda em 3120  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência desta banda, proveniente do estiramento C-H das posições 3 e 4 do anel, pode ser atribuída à presença de ligações cruzadas nestas posições (BERTHOLDO, 2001). A banda fraca em 914  $\text{cm}^{-1}$  mostra que ainda há a presença de monômeros que não foram consumidos para a produção de cadeias poliméricas maiores e podem ter sido adicionados após a síntese como forma de ajustar a viscosidade dinâmica do meio reacional (BARSBEG; THYGESEN, 2008). A análise por cromatografia gasosa mostra que o teor de álcool furfurílico residual na resina furfurílica de referência encontra-se em torno de 23,1% m/m (item 4.4.4), bem acima dos valores encontrados para as resinas sintetizadas neste trabalho.

Na Tabela 4.5, baseada em dados da literatura (BERTHOLDO, 2001; GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; SHINDO; IZUMINO, 1994), encontram-se listadas as principais bandas observadas nos espectros das resinas furfurílica de referência, ácida e neutra e as respectivas atribuições propostas.

Os espectros da resina furfurílica ácida e neutra foram comparados com o de uma resina furfurílica disponível na literatura (Figura 4.5) (SPROUSE; HANSEN, 1987). A semelhança entre os espectros confirma a presença de bandas características da resina furfurílica na amostra, evidenciando o sucesso da síntese da mesma neste estudo

Tabela 4.5. Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro IV da resina furfúrica sintetizada (BERTHOLDO, 2001; GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; SHINDO; IZUMINO, 1994).

| <b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Grupos</b>                                  | <b>Atribuição Proposta</b> |
|---|--|----------------------------|
| 3413                                    | OH com ligações de hidrogênio intermoleculares | v O-H                      |
| 3120                                    | Posições 3 e 4 do anel furano                  | v C-H                      |
| 2935                                    | Carbono saturado, CH <sub>2</sub>              | v C-H                      |
| 1713                                    | Cetona alifática e/ou dicetona                 | v C=O                      |
| 1561                                    | Ligações –C=C- do anel furano                  | v C=C                      |
| 1505                                    | Ligações –C=C- do anel furano                  | v C=C                      |
| 1420                                    | -CH <sub>2</sub> -CO-                          | δ C-C-O (CH <sub>2</sub> ) |
| 1355                                    | Ligações –C=C- conjugadas                      | v C=C                      |
| 1218                                    | Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel        | v C-OH, v C-O-C            |
| 1150                                    | Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool         | δ C-C-H, v C-O             |
| 1010                                    | Anel furano                                    | v C-O                      |
| 884                                     | Hidrogênios do anel furano                     | δ C-C-H                    |
| 791                                     | Hidrogênios do anel furano                     | δ C-C-H                    |
| 732                                     | Hidrogênios do anel furano                     | δ C-C-H                    |

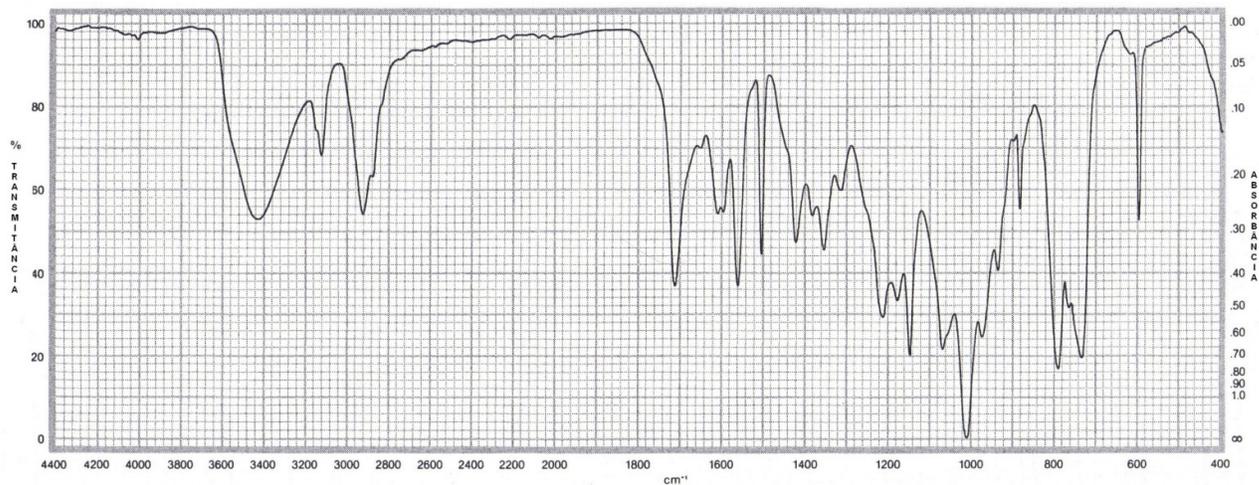


Figura 4.5. FTIR da resina furfúrica da literatura (SPROUSE; HANSEN, 1987).

A Figura 4.6 apresenta uma comparação entre os espectros de infravermelho das resinas FF1, FF2 e FF3. As designações dos picos característicos das resinas fenol-furfurílicas foram feitas levando-se em consideração os picos dos espectros das resinas fenólica e furfúrica. A Tabela 4.6 mostra as principais bandas observadas e as respectivas atribuições propostas.

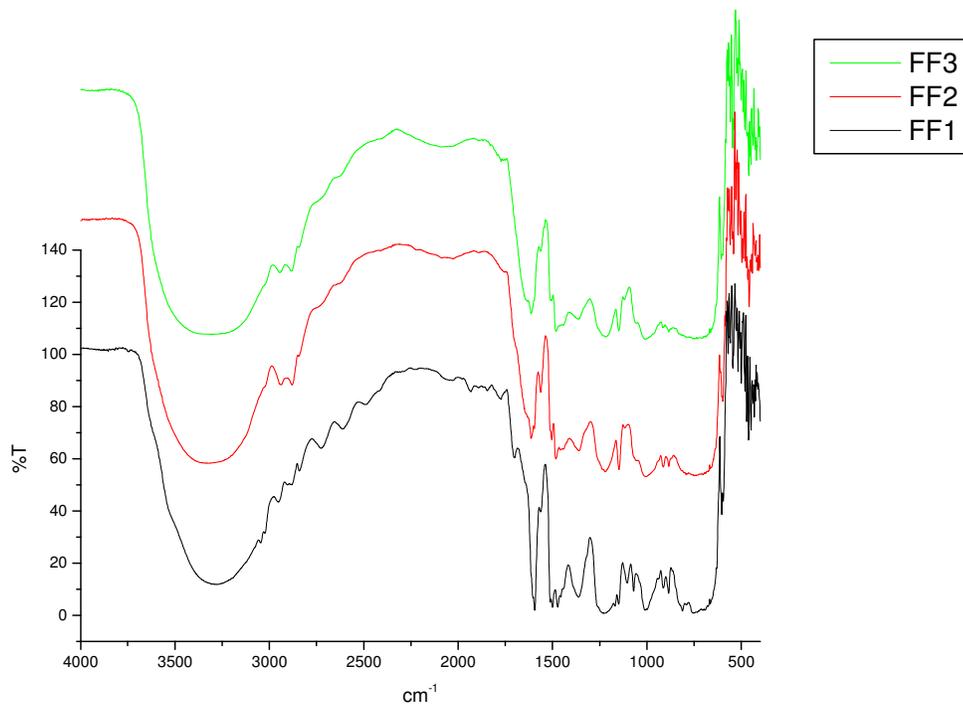


Figura 4.6. FTIR das resinas fenol-furfurílicas com diferentes quantidades de álcool furfúrico.

Tabela 4.6. Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro IV das resinas fenol-furfurílica sintetizadas.

| Número de onda<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Grupos   | Atribuição Proposta                            |
|--|--|--|
| 3300                                   | Grupo OH   | v O-H  |
| 2904                                   | Estiramento em fase do alcano -CH <sub>2</sub> -   | v Csp <sup>3</sup> -H                          |
| 1604                                   | Ligação C=C do anel aromático  | v C=C  |
| 1471                                   | C-H alifático  | v C-H  |
| 1437                                   | Ligação C=C do anel benzeno oculto pela ponte metilênica CH <sub>2</sub>                             | v C=C  |
| 1350                                   | Ligações -C=C- conjugadas  | v C=C  |
| 1200                                   | Estiramento assimétrico da ligação fenólica C-C-OH ou ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel furano | v C-C-OH, v C-OH, v C-O-C                      |
| 1142                                   | Estiramento C-O ou hidrogênios do anel furano ou C-O-H do álcool                                     | v C-O, $\delta$ C-C-H, v C-O                   |
| 970                                    | Hidrogênios do anel furano ou 1,2,4-anel benzeno substituído   | $\delta$ C-C-H, 1,2,4-anel benzeno substituído |

As bandas características dos monômeros fenol e formaldeído são, respectivamente, 1594  $\text{cm}^{-1}$  e 911  $\text{cm}^{-1}$ . As atribuições referentes a esses dois monômeros diminuem durante a reação de polimerização, entretanto é possível observar a banda da ligação C=C do anel aromático do fenol em 1604  $\text{cm}^{-1}$ . Como o espectro não é de um composto puro, pode haver possíveis interações entre as moléculas, o que leva a mudanças na posição e contorno das bandas de absorção. Desse modo, para uma interpretação mais detalhada e exata é necessária a utilização de outras técnicas de análise tais como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ou espectroscopia de massa em conjunto com as análises de infravermelho.

A partir da revisão bibliográfica realizada quanto à caracterização por FTIR de resinas fenólicas, furfurílicas e fenol-furfurílicas não foi encontrado o espectro de uma resina fenólica resol-furfurílica para efeito de comparação com as resinas fenol-furfurílicas sintetizadas. Entretanto, encontrou-se o espectro da resina fenólica-novolaca furfurílica, apresentado na Figura 4.7 (SPROUSE; HANSEN, 1987), que contém em sua formulação uma proporção maior de fenol ao contrário das resinas fenol resol-furfurílicas sintetizadas, as quais possuem um excesso de formaldeído. Comparando-se a Figura 4.7 com os espectros obtidos para as resinas fenol-furfurílicas, é possível observar que a maioria das bandas encontradas são concordantes.

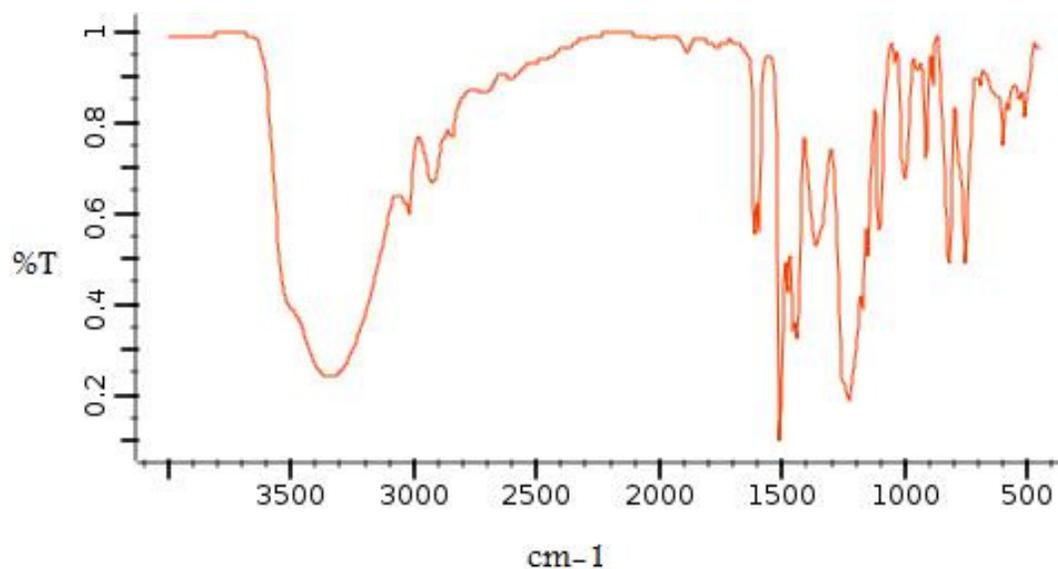


Figura 4.7. FTIR de uma resina fenólica (novolaca)-furfurílica (SPROUSE; HANSEN, 1987).

#### 4.4.4 Cromatografia Gasosa

O álcool furfurílico é solúvel em água em todas as proporções sendo também muito solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Por meio desse princípio fez-se a extração do álcool furfurílico livre presente no meio reacional, após a finalização das sínteses, usando-se metanol como solvente. Utilizando, ainda, a mesma metodologia pôde-se obter a porcentagem em massa de fenol das resinas fenol-furfurílica.

A Figura 4.8 apresenta um cromatograma típico da solução padrão de álcool furfurílico no qual se pôde identificar o seu tempo de retenção (em torno de 2,13 minutos). O pico de maior intensidade é referente ao solvente.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os cromatogramas obtidos dos produtos da extração das resinas de referência, ácida e neutra, respectivamente. A partir destes cromatogramas, observa-se que, houve uma boa separação entre os picos cromatográficos. Nas resinas ácida e neutra observa-se a presença de outros picos não identificados, sendo estes em torno de 2,8; 4,2 e 5,25 minutos. Esses picos são, possivelmente, provenientes de oligômeros de baixa massa molar e de água.

A Figura 4.12 apresenta um cromatograma típico da solução padrão de fenol no qual pôde-se identificar o seu tempo de retenção (em torno de 2,35 minutos). As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam os cromatogramas obtidos após a aplicação da metodologia de extração nas resinas FF1, FF2 e FF3 respectivamente.

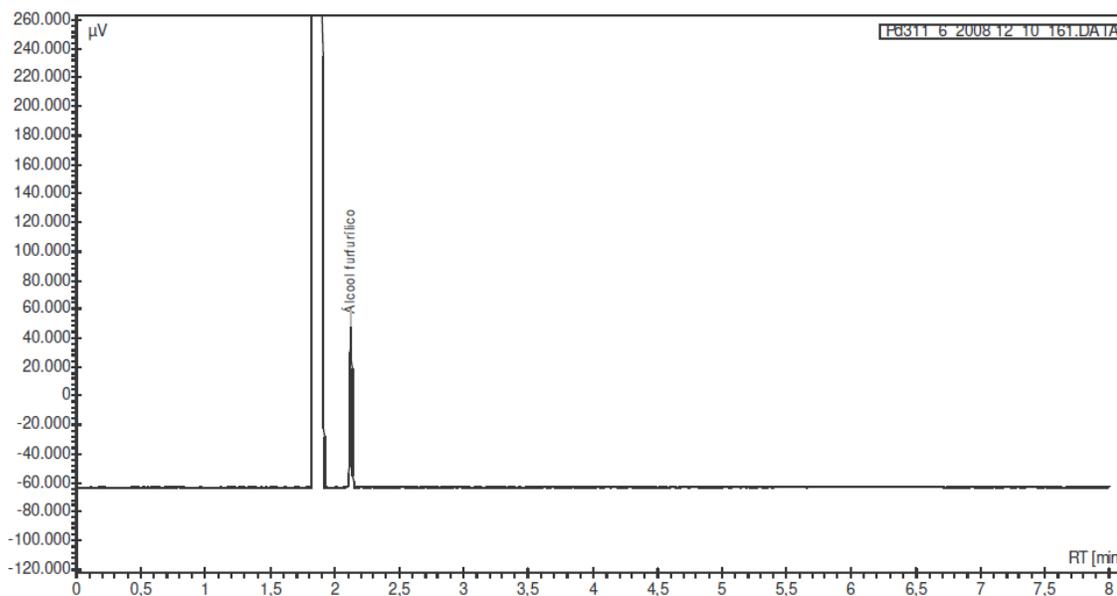


Figura 4.8. Cromatograma obtido pela injeção de 0,96 µg de álcool furfurílico.

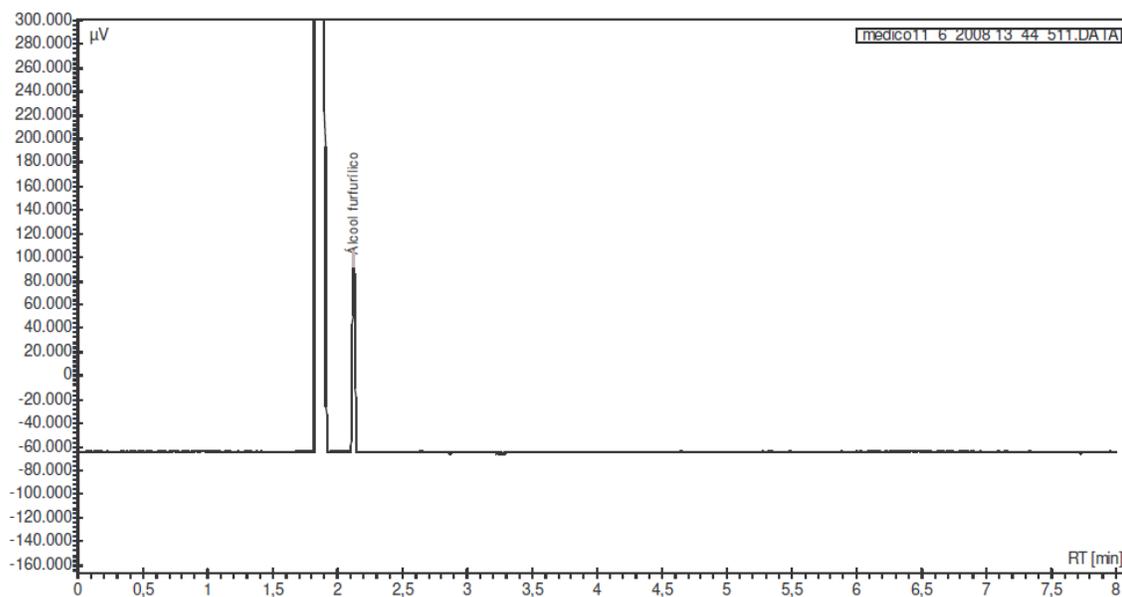


Figura 4.9. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina furfurólica de referência.

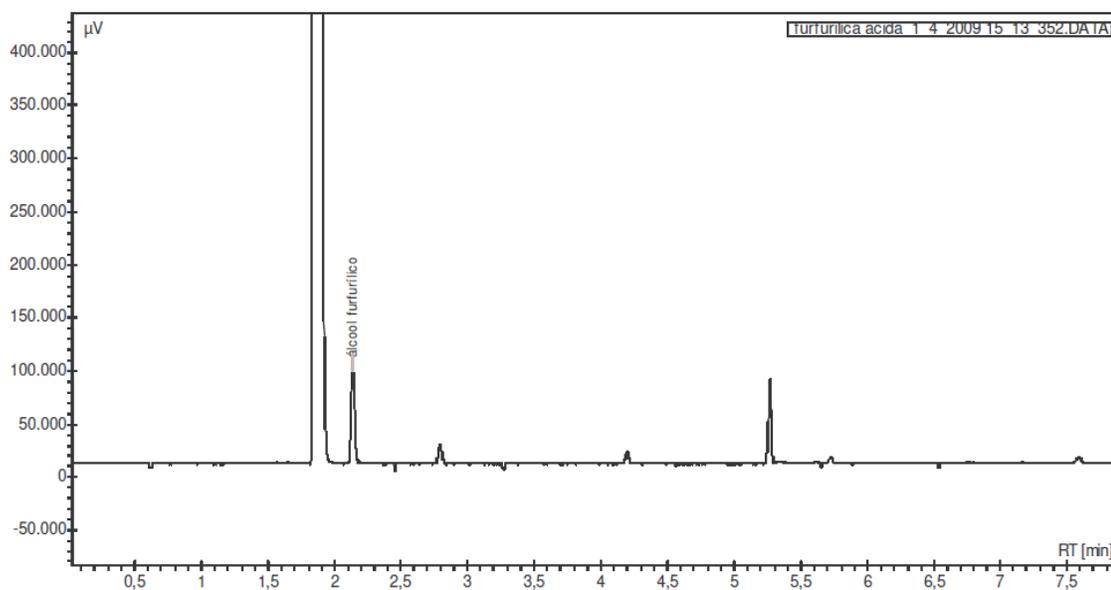


Figura 4.10. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina furfurólica ácida.

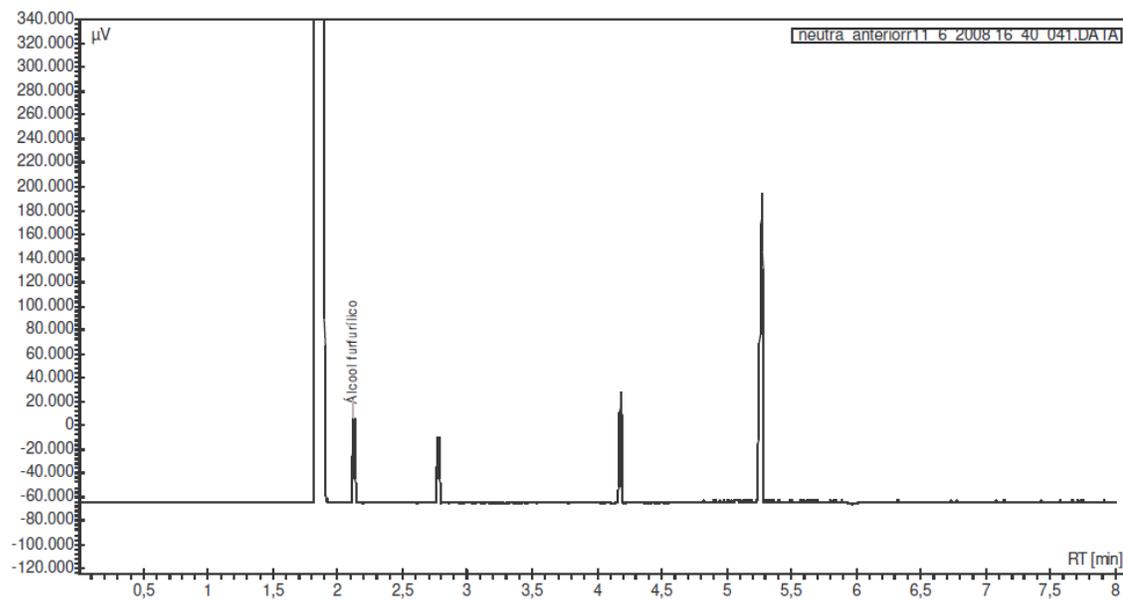


Figura 4.11. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina furfurílica de neutra.

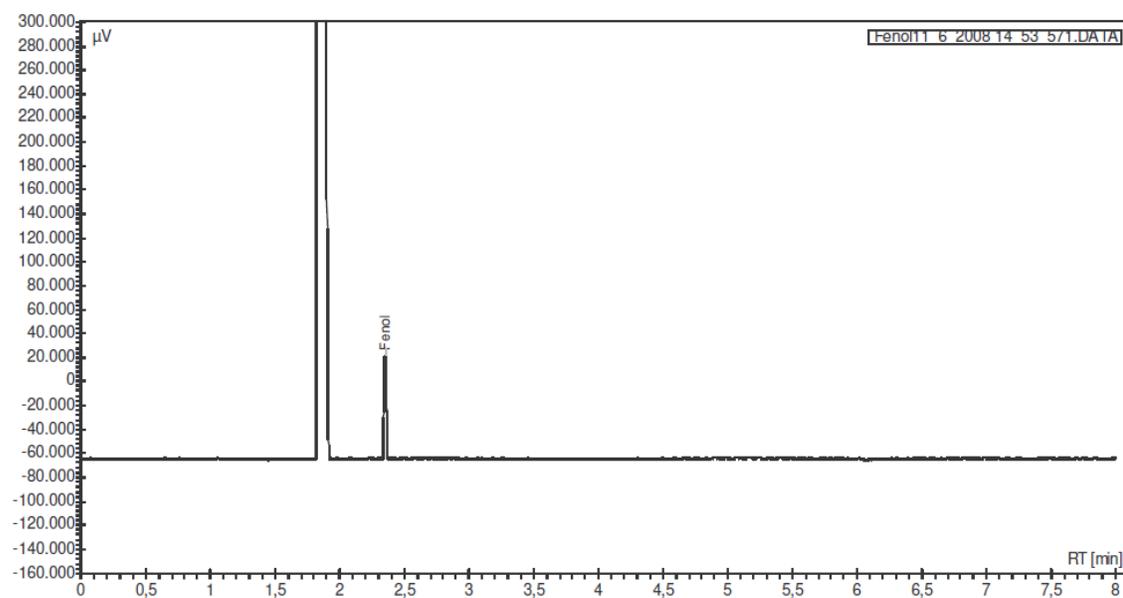


Figura 4.12. Cromatograma obtido pela injeção de 0,55  $\mu\text{g}$  de fenol.

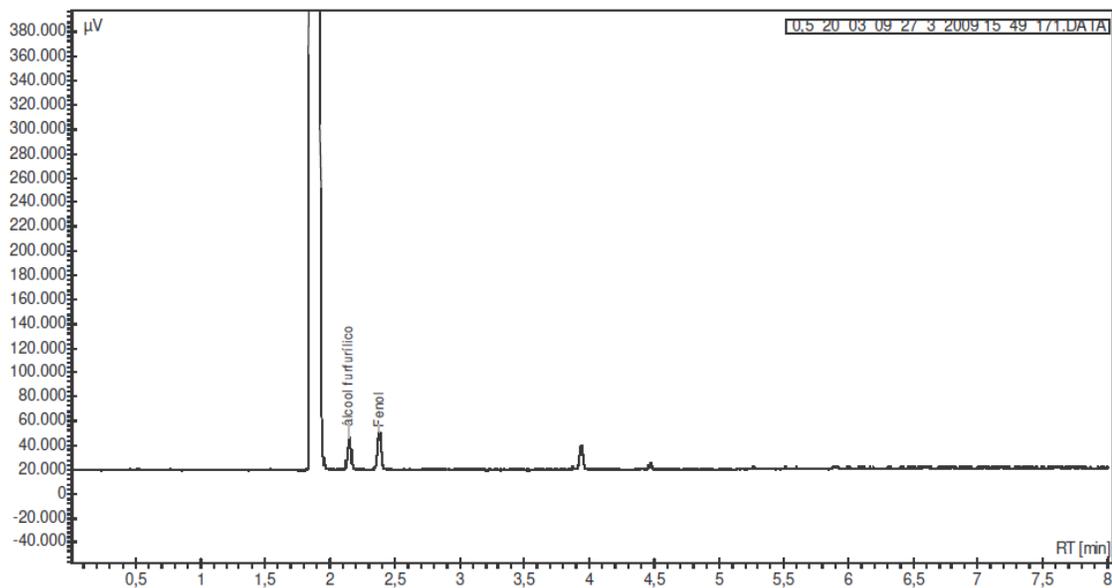


Figura 4.13. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina FF1.

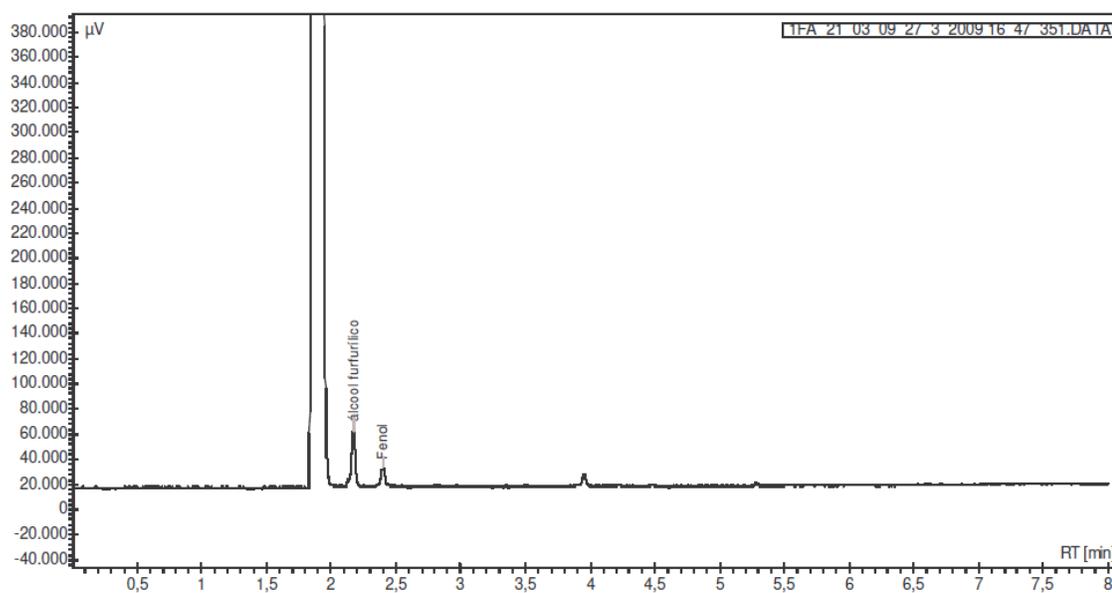


Figura 4.14. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina FF2.

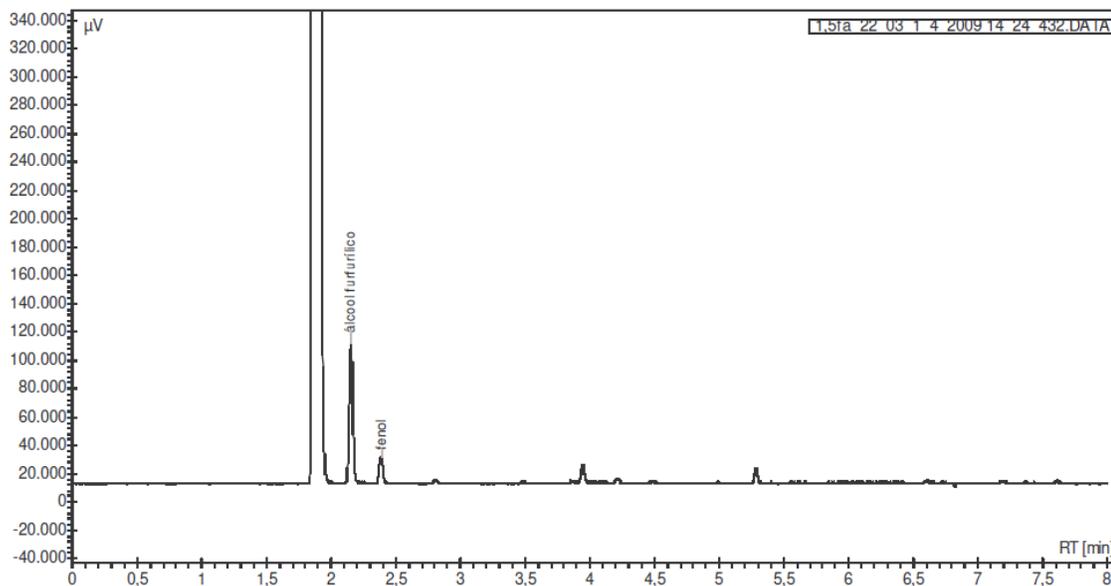


Figura 4.15. Cromatograma da amostra resultante da extração da resina FF3.

Observa-se que houve uma boa separação entre os picos referentes ao álcool furfurílico e o fenol. Nos cromatogramas das resinas fenol-furfurílica também houve o aparecimento de alguns picos não identificados e em pequena quantidade, nos tempos de retenção: 3,95; 4,5 e 5,3. Da mesma forma como ocorrido nas resinas furfurílicas, esses picos podem ser provenientes de oligômeros de baixa massa molar e da presença de água.

A presença de formaldeído não foi detectada devido à baixa temperatura de ebulição ( $-19,5^{\circ}\text{C}$ ) que este composto apresenta.

A Tabela 4.7 resume os resultados obtidos em porcentagem (m/m) do álcool furfurílico presente nas resinas furfurílicas e fenol-furfurílica e porcentagem (m/m) de fenol presente na resina fenol-furfurílica.

De acordo com a literatura (ZHANG, SOLOMON, 1997), a resina furfurílica contém cerca de 20% de monômeros e vários oligômeros com um comprimento médio de cadeia de 3 – 4 monômeros, estimado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os resultados experimentais mostram que a resina de referência possui uma porcentagem em massa de álcool furfurílico livre ( $\sim 23\%$  m/m) na faixa descrita na literatura.

Já, as resinas ácida e neutralizada apresentam valores mais baixos, 11,3 e 5,06% (m/m), respectivamente, de álcool furfurílico livre. No caso da amostra de resina denominada de neutra o menor valor é atribuído à lavagem com NaOH, procedimento este que favoreceu a retirada de monômeros livre de álcool furfurílico.

Tabela 4.7. Valores obtidos de álcool furfurílico e fenol residual contidos nas resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas.

| <b>Resina</b>          | <b>% Álcool Furfurílico (m/m)</b> | <b>% Fenol (m/m)</b> |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Furfurílica Referência | 23,1                              | -----                |
| Furfurílica Ácida      | 11,3                              | -----                |
| Furfurílica Neutra     | 5,06                              | -----                |
| FF1                    | 6,40                              | 2,51                 |
| FF2                    | 7,20                              | 2,70                 |
| FF3                    | 8,45                              | 2,71                 |

A presença de álcool furfurílico livre influencia principalmente na viscosidade final da resina deslocando a massa molar média para valores menores. O álcool furfurílico pode ser adicionado na resina após a polimerização do álcool furfurílico para ajustar a viscosidade da resina a valores que facilitem o processamento do carbono vítreo.

#### 4.5 Estabelecimento de Parâmetros de Cura da Resina

A escolha das temperaturas para estabelecer os parâmetros de cura em estufa das resinas furfurílica e fenol-furfurílica foi realizada com base nos valores de temperaturas de início e de final de cura obtidos por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial. Desta forma, realizou-se uma rampa de aquecimento de modo

a minimizar o surgimento de tensões térmicas entre as hastes da espuma de poliuretano e da resina curada, assim como, evitar a liberação rápida de voláteis, associada à degradação térmica do polímero, durante a sua conversão em carbono vítreo.

#### 4.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Após ser determinada a quantidade adequada de catalisador APTS para a cura da resina a partir do teste do catalisador, foram realizados os ensaios de DSC das resinas furfurílica e fenol-furfurílica.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam as curvas de DSC para as amostras de resinas furfurílicas de referência, ácida e neutra, respectivamente. Na Tabela 4.8 são apresentados os valores obtidos de temperaturas de pico, *onset*, *endset* e a variação de entalpia das resinas analisadas.

Tabela 4.8. Temperaturas de pico, *onset*, *endset* e variação de entalpia das resinas furfurílicas ácida, neutra e de referência.

| <b>Resina Furfurílica</b> | <b>Temperatura de Onset (°C)</b> | <b>Temperatura de Pico (°C)</b> | <b>Temperatura de Endset (°C)</b> | <b><math>\Delta H</math> (J/g)</b> |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Referência                | 54,5                             | 69,4                            | 97,9                              | -182                               |
| Ácida                     | 48,1                             | 78,9                            | 150,1                             | -163                               |
| Neutra                    | 52,6                             | 73,3                            | 130,6                             | -192                               |

As reações de cura são representadas por eventos exotérmicos. Já, a vaporização de água e de subprodutos de baixa massa molar, que geram perda de massa de componentes da amostra, são exemplos de eventos endotérmicos. De acordo com os resultados obtidos para a resina furfurílica, as temperaturas de *onset* variaram entre 48,1 a 54,5°C, sendo esta caracterizada por ser a temperatura de início de cura extrapolado da amostra, obtida pelas tangentes ao pico da curva e ao início do evento. A partir dos gráficos apresentados e da Tabela 4.8, verifica-se que a temperatura de

*onset* apresenta um decréscimo em torno de 12 e 3%, quando as amostras ácida e neutra são comparadas, respectivamente, com a curva de DSC da amostra de referência.

Entretanto, uma diferença mais significativa é observada quando as temperaturas de *endset* (temperatura de final de cura extrapolado obtida pelas tangentes ao pico da curva e ao final do evento de cura) são analisadas. Neste caso, é verificado um aumento de aproximadamente 53% e 33% na temperatura de final de cura, quando as amostras ácida e neutra, respectivamente, são comparadas com a amostra de referência. Em relação à entalpia de cura, a resina furfurílica ácida apresentou o menor valor (-163 J/g), seguido da resina de referência (-182 J/g) e neutra (-192 J/g). Valores mais altos de entalpias de cura encontram-se associados com a exotermia da reação, que pode refletir na velocidade de liberação de voláteis e aumentos súbitos de viscosidade da resina, que pode resultar em amostras com poros de maiores diâmetros e, conseqüentemente, maior porosidade total.

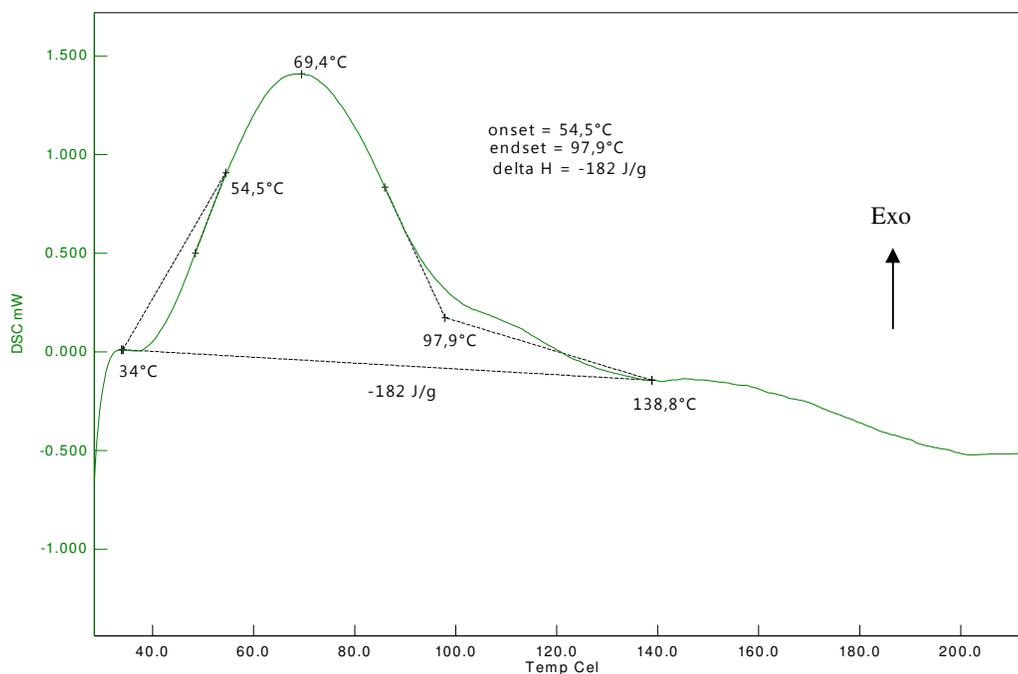


Figura 4.16. Curva de DSC da resina furfurílica de referência com 5% do catalisador APTS.

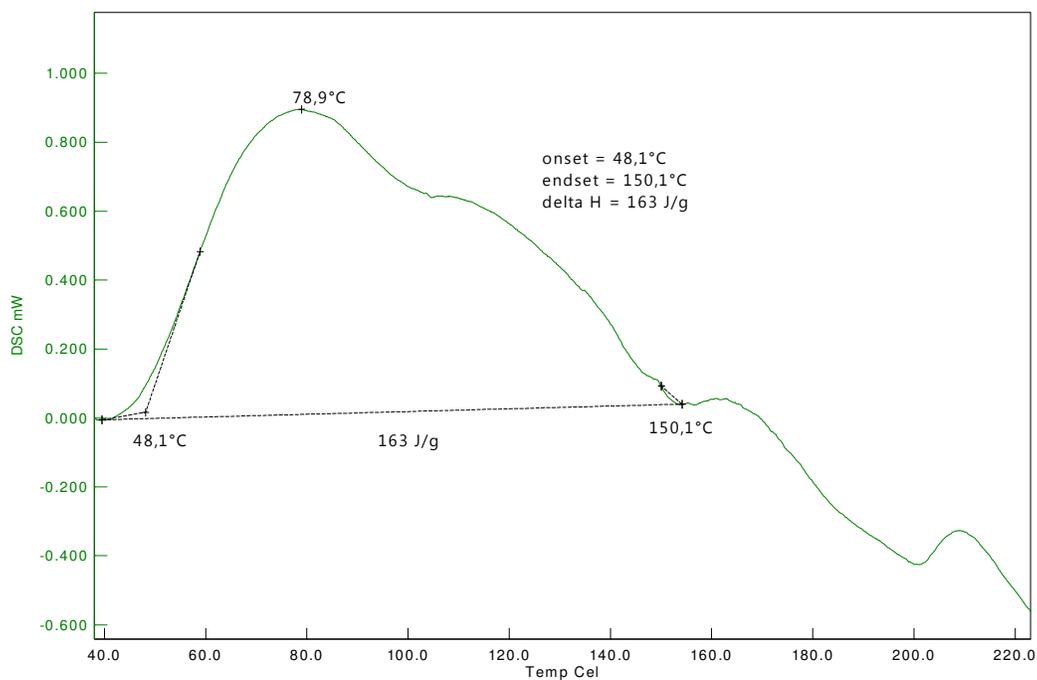


Figura 4.17. Curva de DSC da resina furfurólica ácida com 2% do catalisador APTS.

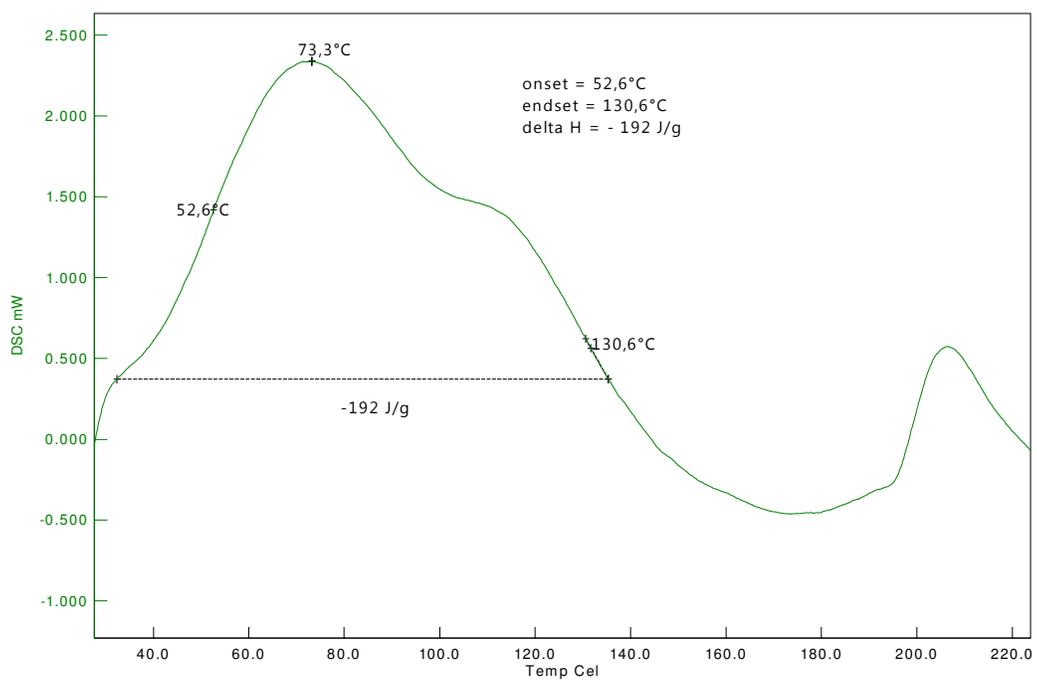


Figura 4.18. Curva de DSC da resina furfurólica neutra com 6% do catalisador APTS.

As análises térmicas por DSC das resinas fenol-furfurílicas, FF1, FF2 e FF3 (Figuras 4.19, 4.20 e 4.21) foram realizadas utilizando-se 9% de solução aquosa de APTS como catalisador. A Tabela 4.9 resume os valores de temperaturas de pico, *onset*, *endset* e a variação de entalpia das amostras de resinas fenol-furfurílica FF1, FF2 e FF3, aditadas com 9% de catalisador APTS.

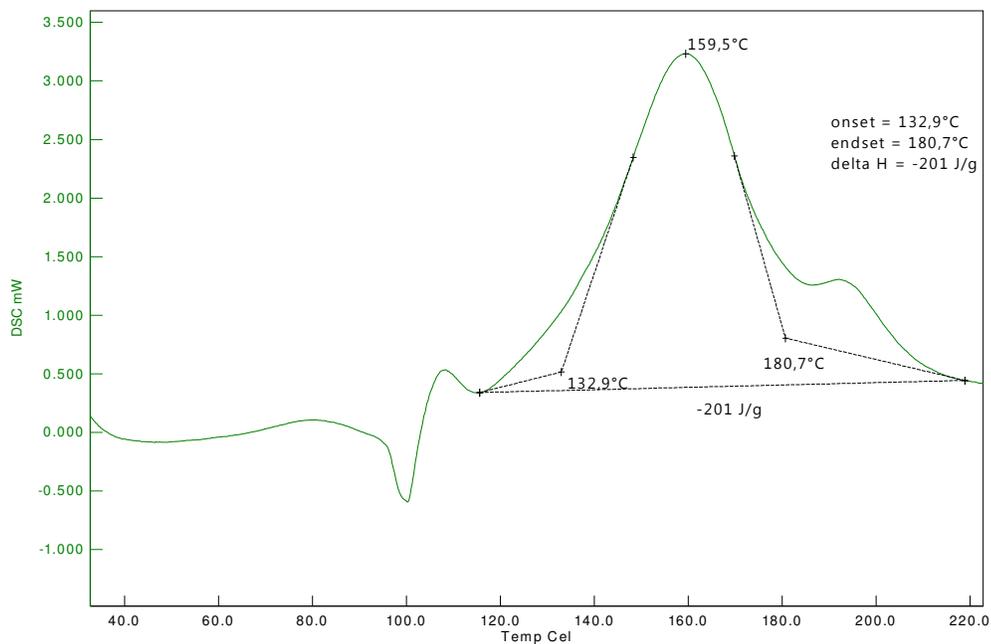


Figura 4.19. Curva de DSC da resina FF1, com 9% do catalisador APTS.

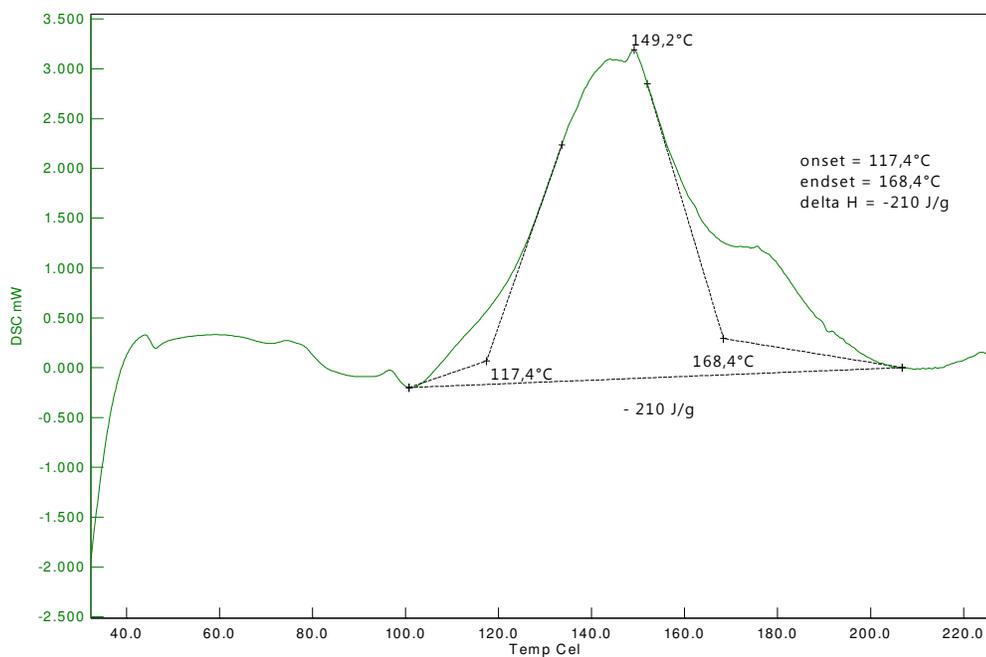


Figura 4.20. Curva de DSC da resina FF2, com 9% do catalisador APTS.

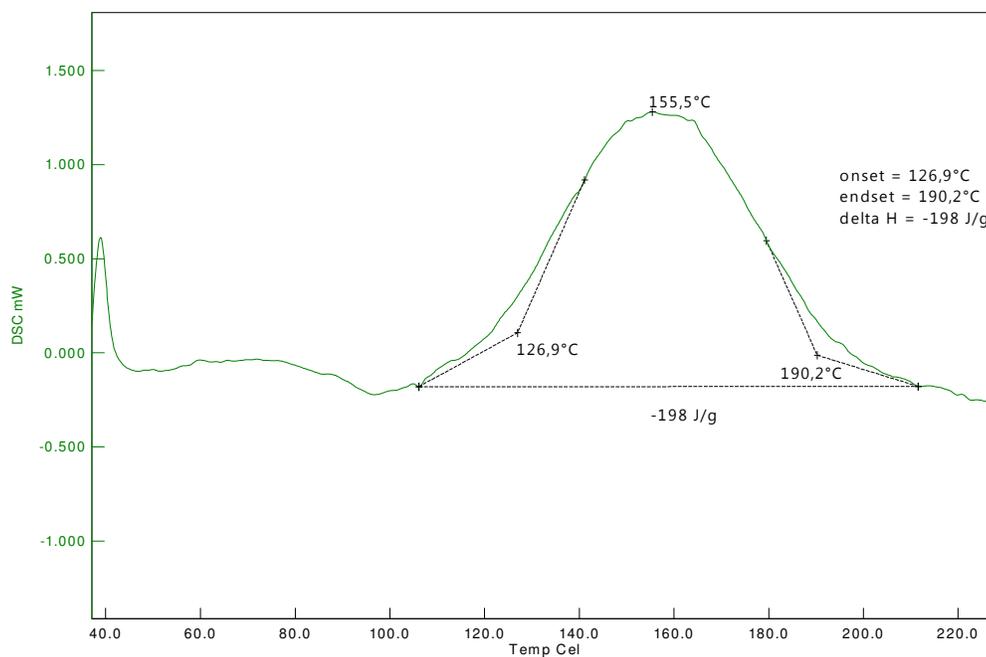


Figura 4.21. Curva de DSC da resina FF3, com 9% do catalisador APTS.

Tabela 4.9. Temperaturas de pico, *onset*, *endset* e variação de entalpia da resina fenol-furfurílica com diferentes proporções molares de álcool furfurílico, com 9% de catalisador.

| <b>Resina</b> | <b>Temperatura de Onset (°C)</b> | <b>Temperatura de pico (°C)</b> | <b>Temperatura de Endset (°C)</b> | <b><math>\Delta H</math> (J/g)</b> |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| FF1           | 132,9                            | 159,5                           | 180,7                             | -201                               |
| FF2           | 117,4                            | 149,2                           | 168,4                             | -210                               |
| FF3           | 126,9                            | 155,5                           | 190,2                             | -198                               |

A análise das Figuras 4.19 - 4.21 e da Tabela 4.9 mostra que o início da cura para esta classe de resinas foi deslocado para temperaturas mais altas (~117-133°C), como também, a temperatura de final de cura (~168-190°C). Verifica-se também que, a exotermia da cura das resinas fenol-furfurílica é maior ( $\Delta H$  variando de -198 a -210 J/g) que os valores apresentados pelas resinas furfurílicas ( $\Delta H$  variando de -163 a -192 J/g). Estes resultados de entalpia indicam que a reação de cura destas resinas deve ser conduzida de maneira mais lenta, de modo a minimizar danos, como porosidades e microtrincas e tensões térmicas no material curado.

A partir dos resultados encontrados de DSC para as resinas fenol-furfurílicas (Tabela 4.9) é observado uma redução na temperatura de *onset* em torno de 11% e 4%, quando as amostras FF2 e FF3 são comparadas, respectivamente, à curva de DSC da resina FF1. Em relação à temperatura final de cura, é verificado um decréscimo em torno de 7% e um aumento de 5%, quando as amostras FF2 e FF3 são comparadas, respectivamente, à amostra FF1. Esses resultados mostram que a cinética de cura para as três formulações estudadas não apresentam variações tão significativas quanto às temperaturas de *onset* e de final de cura, assim como as entalpias resultantes da cura, como as observadas para a resina furfurílica (Tabela 4.8). Resultados estes que sugerem um perfil de cura mais repetitivo, ou mesmo mais comportado, que os observados para as resinas furfurílicas.

A partir da análise dos dados das Tabelas 4.8 e 4.9, foram propostos os ciclos de cura das amostras das resinas em estudo. Assim, escolheram-se as temperaturas de

início de cura de 40°C para as resinas furfurílicas e de 100°C para as resinas fenol-furfurílicas, considerando-se tratar-se de valores de temperaturas próximos da região de *onset*, na qual há a ocorrência de uma maior densidade de ligações cruzadas do sistema e a cinética de reação ainda é considerada lenta (PAULA, 2004).

Como pontos intermediários deste processo foram adotados dois valores próximos à maior exotermia da reação, ou seja, 60 e 80°C para as resinas furfurílicas e 130 e 160°C para as resinas fenol-furfurílicas, respectivamente. Desta forma, realizou-se uma rampa de aquecimento evitando-se utilizar, em primeira instância, temperaturas próximas do final de cura, de modo a minimizar o surgimento de tensões térmicas entre as hastes da espuma de poliuretano e a resina curada, assim como, evitar a liberação rápida de voláteis associada ao aumento brusco da viscosidade da resina.

Visando garantir a cura completa e homogênea do material, a partir deste trabalho escolheu-se para a última fase do ciclo de cura, um valor próximo à temperatura de final de cura, ou seja, 100°C para as resinas furfurílicas e 180°C para as fenol-furfurílicas. A Tabela 4.10 apresenta este ciclo de tratamento térmico, com os períodos de tempo das rampas de aquecimento propostas e utilizadas para a cura em estufa das resinas furfurílica e fenol-furfurílica em estudo.

Posteriormente, para uniformizar o início do tratamento térmico de carbonização das amostras de espumas impregnadas com as resinas furfurílica e fenol-furfurílica, as amostras impregnadas com a resina furfurílica foram tratadas em estufa em temperaturas de até 180°C por 2 horas. Desta forma, o tratamento térmico de carbonização de todas as amostras de espumas impregnadas teve início na temperatura de 180°C, atingindo a temperatura final de 1000°C.

Tabela 4.10. Estabelecimento dos parâmetros de cura em estufa para a resina furfurílica e fenol-furfurílica.

| <b>Resina</b>     | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Tempo (h)</b> |
|-------------------|-------------------------|------------------|
| Furfurílica       | 40                      | 2                |
|                   | 60                      | 2                |
|                   | 80                      | 2                |
|                   | 100                     | 2                |
| Fenol-Furfurílica | 100                     | 2                |
|                   | 130                     | 2                |
|                   | 160                     | 2                |
|                   | 180                     | 2                |

#### 4.6 Teor de Carbono Fixo e Cinzas

Após a cura das amostras de resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas, estas foram caracterizadas, via ensaios gravimétricos (como apresentado no item 3.7.2 do Capítulo Materiais e Métodos), avaliando-se os teores de umidade, materiais voláteis e o resíduo de carbono fixo mais cinzas. Estes resultados encontram-se na Tabela 4.11.

Em relação à porcentagem de umidade, os resultados mostram que após a cura, as resinas furfurílicas sintetizadas apresentam os menores valores (4,69 – 4,71%) e as resinas fenol-furfurílicas, FF2 e FF3 os maiores teores de umidade (7,50 e 11,78%, respectivamente). Esses resultados diferem dos teores de umidade determinados para as resinas líquidas, obtidos por titulação Karl Fischer, onde a resina furfurílica neutra apresenta o maior teor de umidade (11,21%) e a resina furfurílica de referência o menor teor (3,97%) (Tabela 4.3). Essas diferenças nos teores de umidade, antes e após a cura, podem estar relacionadas com a perda de água durante o ciclo de cura das resinas catalisadas, assim como, com uma maior absorção de água pelas amostras após a sua pulverização a 60 mesh, como sugere a norma ASTM 3175-07, utilizada para os ensaios gravimétricos de determinação de materiais voláteis.

Tabela 4.11. Resultados dos teores de umidade, materiais voláteis e carbono fixo mais cinzas das resinas curadas.

| <b>Resina</b>    | <b>Umidade (%)</b> | <b>Voláteis (%)</b> | <b>Carbono fixo +<br/>Cinzas (%)</b> |
|------------------|--------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Furf. Referência | 6,34               | 52,12               | 41,54                                |
| Furf. Ácida      | 4,71               | 56,57               | 38,72                                |
| Furf. Neutra     | 4,69               | 68,00               | 27,31                                |
| FF1              | 5,58               | 53,94               | 40,48                                |
| FF2              | 7,50               | 47,48               | 45,02                                |
| FF3              | 11,78              | 49,22               | 39,00                                |

Com relação aos teores de materiais voláteis, a resina furfurílica neutra apresenta o maior teor (68,0%) e a resina FF2 o menor teor de voláteis (47,5%). Esses valores refletem diretamente nos valores de carbono fixo das amostras, que nesse caso, levam em conta os teores de cinzas embutidos nos resultados, pois os mesmos não foram determinados separadamente. Entre as resinas furfurílicas em estudo, observa-se que a resina de referência apresenta o maior teor de carbono fixo (41,6%), seguido das resinas ácida (38,72%) e neutra (27,31%). Dentre as resinas fenol-furfurílicas, a com maior teor de carbono é a resina FF2 (45,0%), seguido das resinas FF1 (40,5%) e FF3 (39,0%), respectivamente.

Com base nestes resultados, as resinas sintetizadas que apresentam as melhores características para a obtenção do carbono vítreo são as fenol-furfurílicas devido aos seus maiores teores de carbono fixo e, em especial, a resina FF2, que também possui o menor teor de voláteis, quando comparada com as demais amostras. A liberação de voláteis ocasiona perda de massa e, se não controlada de maneira adequada, pode introduzir, conseqüentemente, porosidade e defeitos no carbono vítreo final. Estes resultados são concordantes com a literatura, que menciona valores de carbono fixo em torno de 40% para precursores poliméricos similares, utilizados na obtenção de carbono vítreo (BOTELHO,1998; GAEFKE, 2004).

Comparando-se os valores de resíduo, (carbono fixo mais cinzas), apresentados na Tabela 4.11 com os valores apresentados na Tabela 4.4, verifica-se que existe uma concordância na tendência de ambas as tabelas, onde a família das resinas fenol-furfurílica também apresenta maiores valores de resíduo. Observa-se ainda que, a diferença entre o resíduo de carbono fixo da resina curada é um pouco maior que o apresentado para a amostra não curada, fato este evidenciado para a amostra de referência e FF2, que apresentaram um acréscimo mais significativo neste parâmetro após a cura (42% e 45%, respectivamente).

## 4.7 Avaliação das Espumas de Poliuretano Impregnadas e Curadas

### 4.7.1 Avaliação Morfológica

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam micrografias representativas das espumas de poliuretano impregnadas com as resinas furfurílica de referência, ácida e fenol-furfurílica (FF2), dopadas com 3% de cobre e polimerizadas. As imagens com o aumento de 20x mostram que o cobre não interferiu na impregnação das hastes das espumas, sendo esta homogênea em todos os casos. A análise destas figuras mostra também, que a impregnação não obstruiu os alvéolos da espuma. Observa-se em alguns casos a presença de bolhas nas hastes (Figura 4.25), formadas durante o processo de cura.

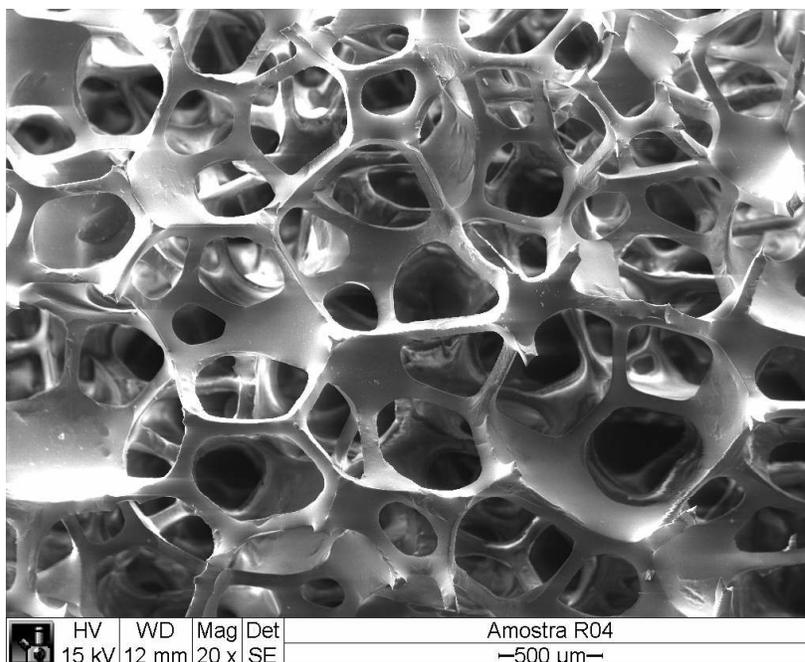


Figura 4.22. Vista representativa das amostras de espuma de poliuretano impregnadas com a resina furfurílica de referência, com 3% cobre, curada.

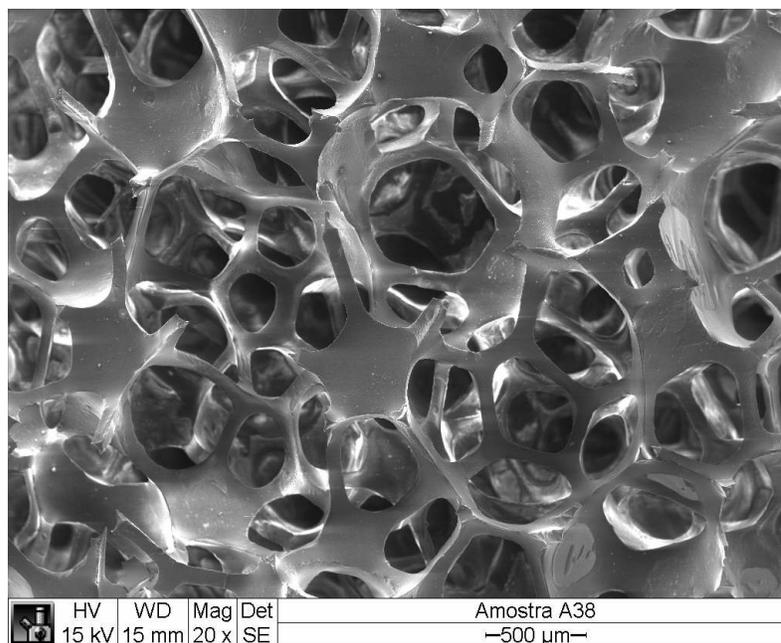


Figura 4.23. Vista representativa das amostras de espuma de poliuretano impregnadas com a resina furfurílica ácida, com 3% cobre, curada.

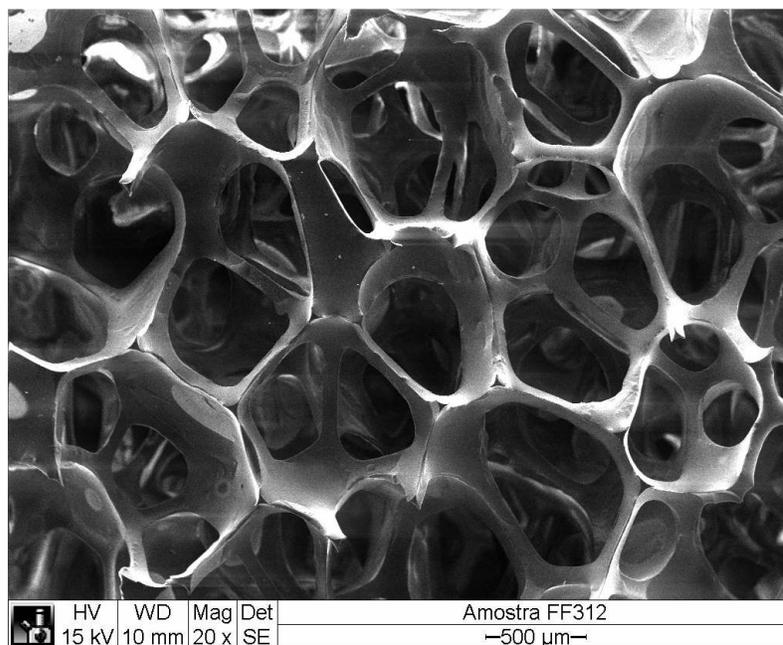


Figura 4.24. Vista representativa das amostras de espuma de poliuretano impregnadas com a resina FF2, com 3% cobre, curada.

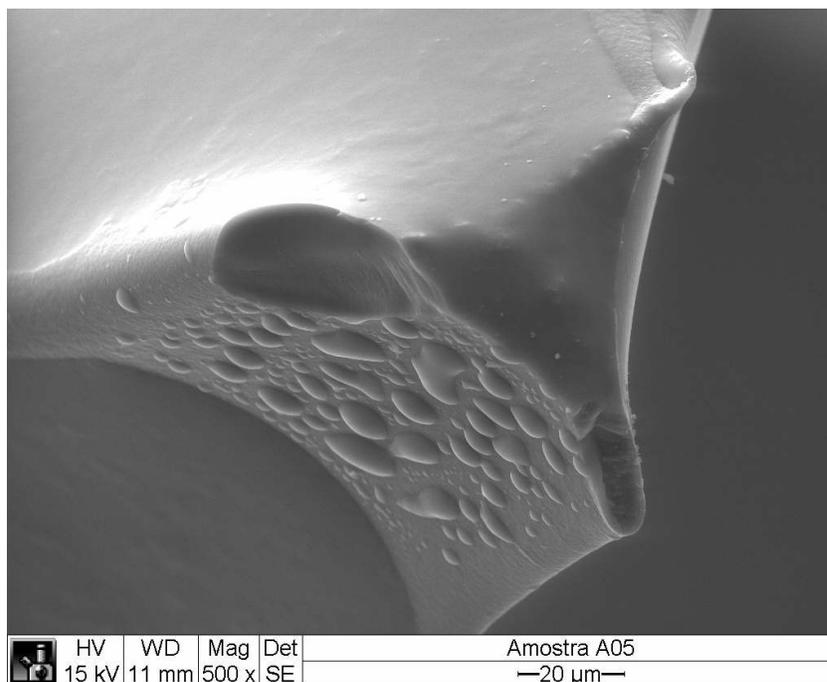


Figura 4.25. MEV da amostra de espuma de poliuretano impregnada com a resina furfúrica ácida, sem cobre, curada

#### 4.6.2 Limite de Resistência à Compressão

Os ensaios para avaliar os limites de resistência à compressão foram primeiramente realizados nas espumas de poliuretano impregnadas com as resinas sintetizadas e curadas, com a finalidade de auxiliar na escolha das formulações que apresentam os melhores resultados mecânicos. Formulações estas a serem selecionadas, *a posteriori*, para a obtenção das misturas de resinas furfurílica e fenol-furfurílica com cobre. O ensaio de compressão foi escolhido por ser o único que permite a obtenção de resultados repetitivos para materiais porosos. Os valores de resistência à compressão das espumas impregnadas com as resinas furfurílica e fenol-furfurílica encontram-se na Tabela 4.12.

Os resultados obtidos a partir deste ensaio mostram que dentre as resinas furfurílicas estudadas, as amostras denominadas de neutra e de referência são as que apresentam maiores valores de resistência à compressão. Entretanto o decréscimo do desempenho mecânico observado para a amostra preparada com a resina ácida, de aproximadamente 11%, pode ser considerado aceitável, quando os respectivos valores de desvio-padrão e a aplicação visada (eletrodos), são considerados.

Tabela 4.12. Valores de resistência à compressão das espumas de poliuretano impregnadas com resinas furfurílicas e fenol-furfurílicas curadas.

| <b>Resina</b>             | <b>Limite de Resistência à Compressão (MPa)</b> |
|---------------------------|---|
| Furfurílica de referência | 0,26 ± 0,01                                     |
| Furfurílica ácida         | 0,21 ± 0,01                                     |
| Furfurílica neutra        | 0,27 ± 0,02                                     |
| FF1                       | 0,37 ± 0,02                                     |
| FF2                       | 0,41 ± 0,01                                     |
| FF3                       | 0,38 ± 0,03                                     |

Quando comparadas às resinas furfurílicas, as resinas fenol-furfurílicas apresentam valores superiores (em até 60%) em relação às outras amostras, sendo que a resina FF2, é a que apresenta o maior valor de resistência à compressão.

Vale ressaltar que esta propriedade é influenciada pela distribuição da resina ao longo das hastes da espuma de poliuretano. Característica esta afetada pela viscosidade das resinas, que pode promover uma impregnação heterogênea das hastes da espuma, alterando diretamente a resistência à compressão do material. Valores mais baixos de viscosidade permitem um escoamento mais fácil da resina pelas hastes da espuma durante a fase de impregnação. Entretanto, este comportamento pode promover uma ancoragem mecânica mais heterogênea, com hastes mais pobres em resina e regiões de cruzamento das hastes mais ricas no impregnante.

Comparando-se os valores da Tabela 4.12 com os de viscosidade dinâmica das Tabelas 4.1 e 4.2 observa-se que a resina FF2, com exceção da resina furfurílica de referência, apresenta o maior valor de viscosidade dinâmica (2465 mPa.s). Este resultado sugere que este valor mostra-se mais adequado na impregnação das resinas de poliuretano.

#### 4.8 Critérios para a Seleção das Resinas a Serem Carbonizadas

Para selecionar uma resina furfurílica e uma resina fenol-furfurílica, dentre as sintetizadas, para o estudo de dopagem com cobre, todos os resultados experimentais obtidos foram comparados e apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14. A partir de uma avaliação criteriosa destes resultados, optou-se por trabalhar com a resina furfurílica ácida por ser de fácil obtenção, pois não necessita de lavagens com base diluída, além de possuir a maior porcentagem de carbono fixo após curada (38,7% - Tabela 4.11). Embora esta resina ácida apresente menores valores de resistência à compressão ( $0,21 \pm 0,01$  MPa), este resultado pode ser considerado relativamente próximo ao obtido para a resina neutra ( $0,27 \pm 0,02$  MPa).

Tabela 4.13. Resultados das caracterizações físico-química e mecânica das resinas furfurílicas estudadas.

| Parâmetros                            | Resina Furfurílica |             |             |
|---------------------------------------|--------------------|-------------|-------------|
|                                       | Referência         | Ácida       | Neutra      |
| <b>Umidade</b>                        | 3,97±0,03          | 4,04±0,18   | 11,21±0,04  |
| <b>pH da resina</b>                   | 7,0                | 1,0         | 6,0         |
| <b>% m/m APTS</b>                     | 5                  | 2           | 6           |
| <b>Viscosidade (mPa.s)</b>            | 3400               | 1545        | 1725        |
| <b>% m/m Álcool furfurílico livre</b> | 23,13              | 11,30       | 3,70        |
| <b>% Carbono fixo após a cura</b>     | 41,6               | 38,7        | 27,3        |
| <b>Resistência à compressão (MPa)</b> | 0,26 ± 0,01        | 0,21 ± 0,01 | 0,27 ± 0,02 |

Dentre as resinas fenol-furfurílicas estudadas, observa-se que, de uma maneira geral, todas apresentam bons resultados quanto ao teor de carbono fixo e à resistência à compressão. Porém, dentre estas se verifica que a amostra denominada de FF2 apresenta o menor teor de umidade, a maior resistência à compressão e o maior teor de carbono fixo, além de sua formulação ser mais economicamente viável, por conter maior proporção de fenol e formaldeído em sua composição. Deste modo, esta formulação foi também escolhida para os estudos de dopagem.

Desta forma, estas duas formulações de resinas, denominadas de ácida e FF2 foram selecionadas para os estudos de dopagem e carbonização, com o intuito de se obter os materiais a serem avaliados nos ensaios eletroquímicos.

Tabela 4.14. Resultados das caracterizações físico-química e mecânica das resinas fenol-furfurílicas estudadas.

| Parâmetros                            | Resina      |             |             |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                                       | FF1         | FF2         | FF3         |
| <b>Umidade</b>                        | 5,17±0,04   | 4,70±0,05   | 5,69±0,06   |
| <b>pH</b>                             | 7,0         | 7,0         | 7,0         |
| <b>% m/m APTS</b>                     | 9           | 9           | 9           |
| <b>Viscosidade (mPa.s)</b>            | 1650        | 2465        | 1800        |
| <b>% m/m Álcool furfurílico livre</b> | 6,40        | 7,20        | 8,45        |
| <b>% m/m Fenol residual</b>           | 2,51        | 2,70        | 2,71        |
| <b>% Carbono fixo após a cura</b>     | 40,5        | 45,0        | 39,0        |
| <b>Resistência à compressão (MPa)</b> | 0,37 ± 0,02 | 0,41 ± 0,01 | 0,38 ± 0,03 |

#### 4.9 Dopagem

Para definir as porcentagens em massa de colóide, contendo as partículas de cobre sintetizadas, para utilização nas dopagens, foram primeiramente produzidas placas com a resina furfurílica de referência com porcentagens de colóide entre 1 e 6% em massa. Por meio da microscopia óptica, estas placas de material polimérico dopado e curado foram avaliadas de forma visual para verificar a distribuição das partículas de cobre e possíveis alterações na matriz polimérica após a cura.

A Figura 4.26 apresenta as fotomicrografias representativas da resina furfurílica de referência dopada com o colóide, contendo as partículas de cobre, curada.

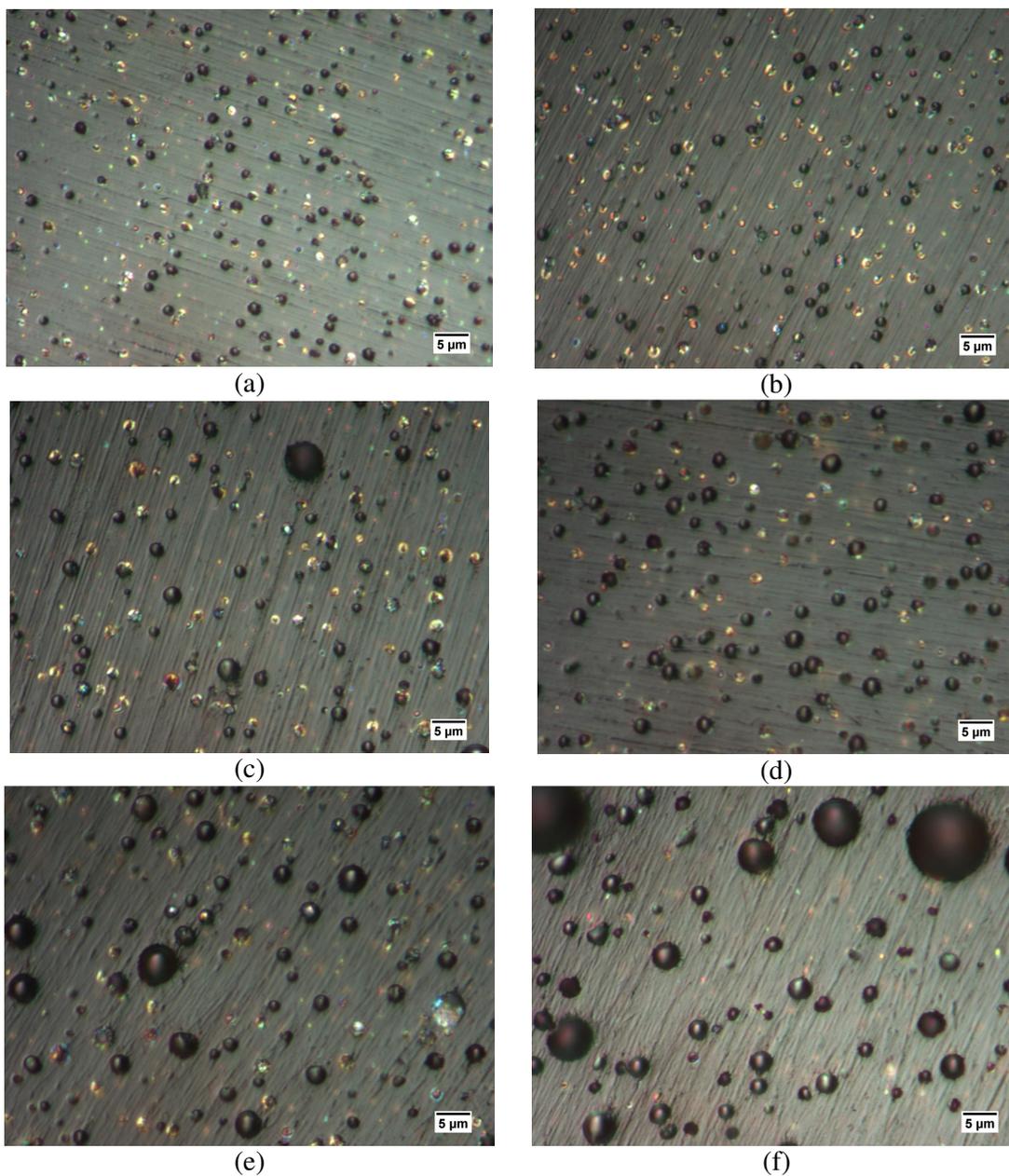


Figura 4.26. Microscopia óptica da resina furfúrica de referência aditada com as seguintes quantidades de colóide com partículas de cobre: (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 4%, (e) 5% e (f) 6%, em massa.

Estas micrografias mostram a presença das partículas de cobre em tonalidade amarela e, também, a presença destas partículas metálicas que não foram reduzidas, em azul. A partir do aumento na adição do colóide para 3% em massa, observa-se também um ligeiro acréscimo no tamanho dos poros presentes no material.

As Figuras 4.26-e e 4.26-f mostram que adições de 5 e 6% em massa de colóide tornam menos nítida a distribuição das partículas de cobre, além de aumentar significativamente o tamanho da porosidade presente no material.

A partir da comparação das micrografias optou-se por trabalhar com porcentagens de 1, 2 e 3 % em massa de colóide, pois estas concentrações geraram a menor porosidade e não alteraram de maneira significativa a textura do material, como pode ser observado na Figura 4.27, representativa de uma amostra sem cobre, com aumento de 1000 vezes.

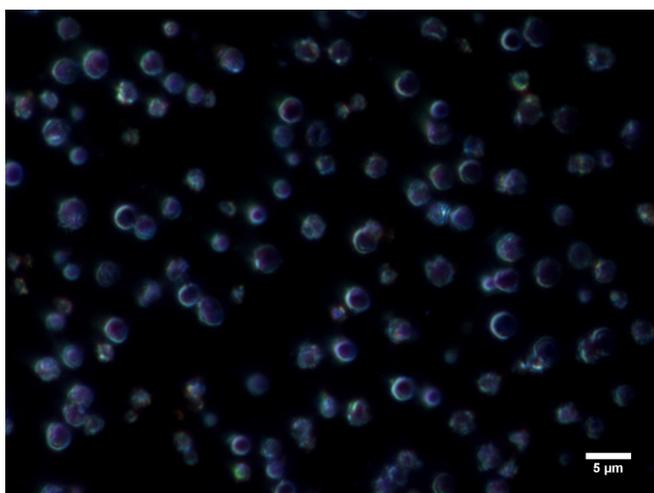


Figura 4.27. Microscopia óptica da resina furfurílica de referência sem cobre.

## 4.10 Caracterização do Carbono Vítreo Reticulado

### 4.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após o tratamento térmico de carbonização das espumas de poliuretano impregnadas com resinas furfurílica e fenol-furfurílica, com e sem partículas de cobre, as amostras de carbono vítreo obtidas foram inicialmente caracterizadas por análises

de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 são representativas, das amostras de carbono vítreo reticulado produzidas com as resinas furfurílica de referência, ácida e a fenol-furfurílica (FF2), dopadas com 3% de cobre. As imagens obtidas não apresentaram diferenças significativas entre as estruturas do CVR obtidas com as diferentes resinas e também com as diferentes porcentagens de cobre. A Figura 4.31, com aumento de 500 vezes, permite observar a estrutura compacta e robusta das hastes.

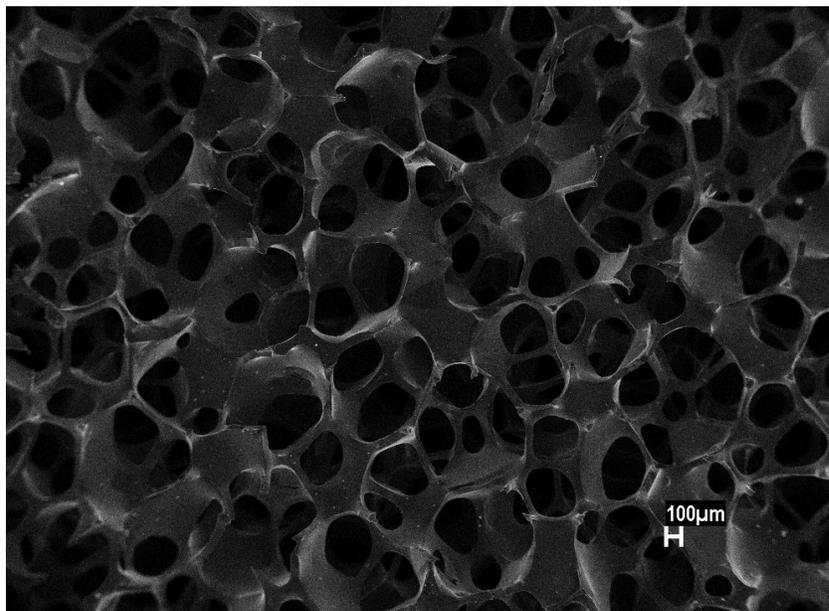


Figura 4.28. Vista representativa do CVR da resina furfurílica de referência com 3% de cobre.

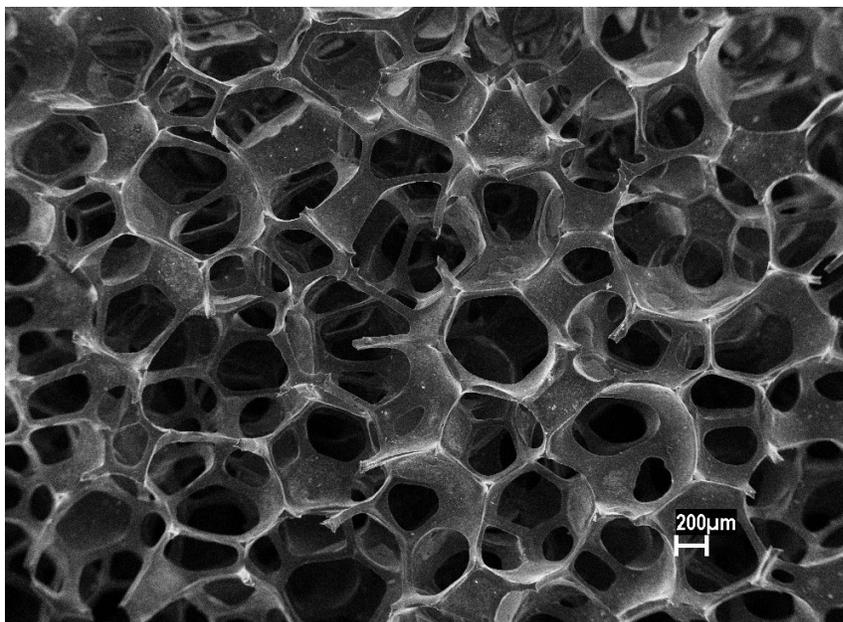


Figura 4.29. Vista representativa do CVR da resina furfúrica ácida com 3% de cobre.

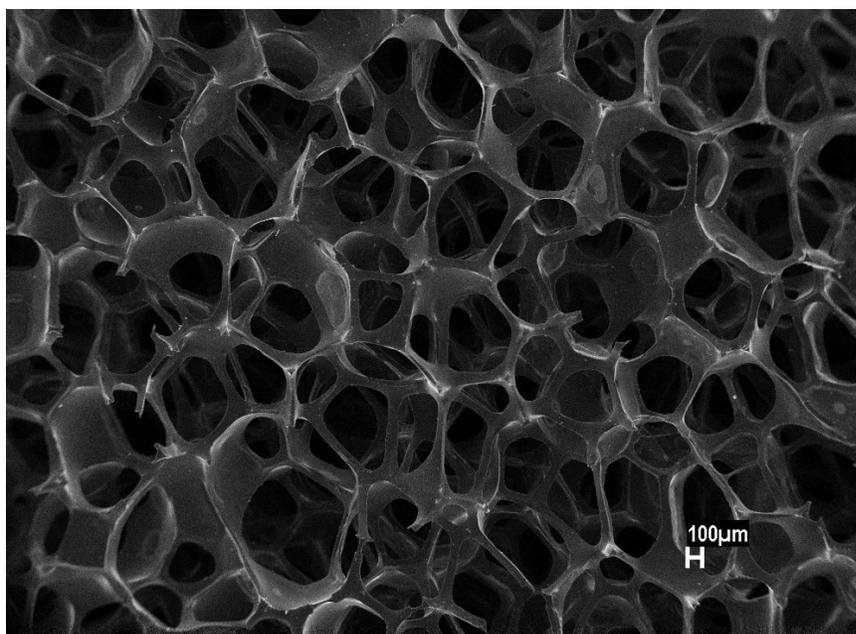


Figura 4.30. Vista representativa do CVR da resina FF2 com 3% de cobre.

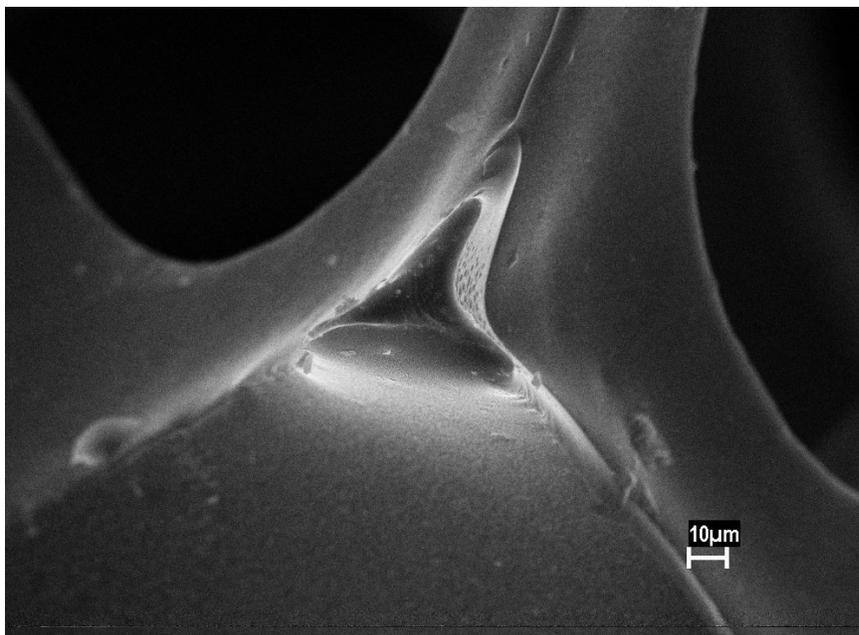


Figura 4.31. MEV do CVR da resina furfurílica de referência com 2% de cobre.

#### 4.10.2 Limite de Resistência à Compressão

Com o intuito de se conhecer os efeitos sobre o desempenho mecânico ocasionados pela dopagem com cobre no carbono vítreo, foram realizados os ensaios de resistência à compressão. Os valores de limite de resistência à compressão do carbono vítreo reticulado obtidos a partir das resinas furfurílicas (referência e ácida) e da resina fenol-furfurílica FF2, aditivadas com porcentagens de 1 a 3% de cobre, são apresentados na Tabela 4.15.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que as amostras de CVR produzidos com a resina furfurílica de referência apresentam uma perda no desempenho mecânico após dopadas com cobre, podendo este ser de até 25%. Este efeito indica que, provavelmente, o cobre está fragilizando as hastes do material carbonoso durante os processos de cura e de carbonização. Embora este efeito deletério seja atribuído ao dopante cobre, neste trabalho não é observado diferenças significativas quando utilizado diferentes quantidades de cobre (entre 1 e 3% em massa).

Entretanto, estas diferenças não são significativas quando avaliadas as resinas furfurílicas ácida sintetizadas e aditadas com cobre (1 a 3% em massa de cobre). Este

mesmo comportamento foi observado para a resina fenol-furfurílica, quando considerados seus valores de desvio padrão. Este fato indica a ocorrência de um mecanismo de cura diferenciado, associado a um processo de impregnação que não conduz a um aumento da fragilidade das hastes do carbono vítreo reticulado devido à presença das partículas de cobre. Esta diferença no mecanismo de cura também foi verificada nas análises de DSC, como apresentados anteriormente.

Quando comparado o desempenho mecânico entre as resinas furfurílica e fenol-furfurílica sintetizadas, é observado a superioridade do desempenho mecânico em compressão da resina furfurílica ácida. Além disso, a adição de 1% em massa de cobre auxiliou no aumento da resistência mecânica deste material. Adições mais elevadas de cobre (2 e 3%) não resultaram em aumentos lineares nos valores de resistência à compressão, mantendo os mesmos valores observados para o material não dopado.

Tabela 4.15. Resistência à compressão de amostras de CVR dopadas com diferentes concentrações de cobre.

| <b>CVR</b>                              | <b>Limite de Resistência à Compressão (MPa)</b> |
|---|---|
| Resina Furfurílica de Referência- 0% Cu | 0,38 ± 0,02                                     |
| Resina Furfurílica de Referência- 1% Cu | 0,29 ± 0,02                                     |
| Resina Furfurílica de Referência- 2% Cu | 0,31 ± 0,04                                     |
| Resina Furfurílica de Referência- 3% Cu | 0,29 ± 0,01                                     |
| Resina Furfurílica Ácida- 0% Cu         | 0,55 ± 0,02                                     |
| Resina Furfurílica Ácida- 1% Cu         | 0,63 ± 0,03                                     |
| Resina Furfurílica Ácida- 2% Cu         | 0,50 ± 0,06                                     |
| Resina Furfurílica Ácida- 3% Cu         | 0,50 ± 0,07                                     |
| Resina FF2- 0% Cu                       | 0,36 ± 0,07                                     |
| Resina FF2- 1% Cu                       | 0,30 ± 0,02                                     |
| Resina FF2- 2% Cu                       | 0,29 ± 0,03                                     |
| Resina FF2- 3% Cu                       | 0,32 ± 0,03                                     |

O desvio-padrão elevado em algumas amostras pode estar relacionado a algumas deformações presentes no carbono vítreo reticulado sofridas durante o processo de cura e carbonização. Outros problemas já citados que podem influenciar nos valores elevados do desvio são: distribuição heterogênea da resina ao longo das hastes e espessuras diferentes no material.

Os valores de resistência à compressão obtidos neste trabalho são similares aos valores disponíveis para o carbono vítreo reticulado encontrados na literatura (GAEFKE, 2004).

Com base nos resultados obtidos a partir deste trabalho, o CVR vem sendo utilizado para a aplicação como eletrodo. Durante o desenvolvimento desta dissertação, alguns resultados preliminares quanto à espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos e encontram-se apresentados no Apêndice A.

## CAPITULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 Conclusões

Diante dos resultados apresentados, podem-se destacar as seguintes conclusões:

- A síntese da resina fenol-furfurílica foi considerada de mais fácil obtenção devido à facilidade em neutralizar a resina e a possibilidade de utilizar temperaturas mais elevadas durante o processo de polimerização com o álcool furfurílico.
- A análise por FTIR mostrou que a resina furfurílica sintetizada apresenta bandas características semelhantes à resina furfurílica encontrada na literatura, confirmando o sucesso da síntese. Não foi encontrado o espectro de uma resina fenólica resol-furfurílica para efeito de comparação com as resinas fenol-furfurílicas sintetizadas, entretanto, uma comparação envolvendo estas resinas com uma resina fenólica novolaca-furfurílica, mostra que a maioria das bandas encontradas são concordantes.
- A partir do levantamento das propriedades físico-químicas das resinas furfurílica e fenol-furfurílica sintetizadas, conclui-se que dentre as resinas furfurílicas, a resina ácida apresentou melhores características devido a maior porcentagem de carbono fixo que resina a neutra após a cura (38,7%), menor entalpia de cura (-163 J/g) que está associada a reações de cura de mais fácil controle, além de ser de fácil obtenção. Dentre as resinas fenol-furfurílicas, destaca-se a resina FF2, que apresentou o maior teor de carbono fixo (45,0%), menor teor de voláteis e umidade e a maior resistência à compressão. Essas características estão relacionadas a menor porosidade e defeitos no material. As resinas fenol-furfurílicas também possuem a vantagem de serem mais economicamente viável, devido ao menor custo proporcionado pela presença do fenol e formaldeído em sua formulação.
- As melhores porcentagens em massa de colóide, contendo as partículas de cobre, para utilização nas dopagens foram de 1 a 3% em massa. Essas

porcentagens geraram a menor porosidade e não alteraram a textura do material. Adições maiores que 5% aumentam significativamente a porosidade.

- Após a carbonização, a resina furfurílica ácida apresentou a maior resistência à compressão (0,55 MPa) quando comparada com as demais e, nesse caso, a adição de 1% em massa de cobre na resina ácida, auxiliou no aumento da resistência mecânica do material (0,63 MPa). A partir das análises de resistência à compressão, também foi verificado que, na maioria dos casos, a adição de cobre provocou um ligeiro decréscimo dos valores de resistência à compressão, chegando a 25% em alguns casos.

## 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Síntese da resina furfurílica com diferentes catalisadores;
- Síntese da resina fenol-furfurílica com outras proporções de fenol/formaldeído/álcool furfurílico e com diferentes modos de preparo (ex.: síntese simultânea e mistura das resinas fenólica e furfurílica preparadas separadamente);
- Análise das resinas fenol-furfurílicas em RMN de forma a propor o mecanismo de reação das mesmas;
- Cálculo do rendimento da reação;
- Ensaio de DSC de resinas dopadas com cobre, para verificar as mudanças causadas nas temperaturas de início e final de cura e variação de entalpia;
- Dopagens com porcentagens de cobre em torno de 1%;
- Dopagem das resinas furfurílica e fenol-furfurílica com outros dopantes, tais como: paládio, boro e níquel;
- Planejamento de experimentos relacionando teor de umidade, teor de carbono fixo, viscosidade e limite de resistência à compressão;

- Análise de imagens para calcular o tamanho e a quantidade de poros nos materiais dopados e relacionar os resultados obtidos com os resultados de limite de resistência à compressão;
- Avaliação reológica e da distribuição do peso molecular das resinas sintetizadas e dopadas.

### 5.3 Produção Técnico-Científica Gerada (congressos)

- 1.Oishi, S. S.; Oliveira, L. P.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. **Síntese e avaliação físico-química da resina furfurílica dopada com cobre metálico.** 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT, Porto de Galinhas – PE, 2008.
- 2.Oishi, S. S.; Luvizotto, R. P.; Oliveira, L. P.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. **Avaliação morfológica da resina furfurílica dopada com cobre utilizada na produção de eletrodos de carbono vítreo monolítico.** 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT, Porto de Galinhas – PE, 2008.

### 5.4 Produção Técnico-Científica em Andamento (congressos)

- 1.Oishi, S. S.; Oliveira, L. P.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. **Otimização da Síntese e avaliação físico-química da resina fenol-furfurílica utilizada na produção de carbono vítreo reticulado.** 10° Congresso Brasileiro de Polímeros – ABPol, Foz do Iguaçu – PR, 2009.
- 2.Oishi, S. S.; Costa, M. L.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. **Avaliação da Cinética de Cura da Resina Fenol-Furfurílica utilizada na Produção de Carbono Vítreo Reticulado.** 10° Congresso Brasileiro de Polímeros – ABPol, Foz do Iguaçu – PR, 2009.

### 5.5 Produção Técnico-Científica em Andamento (Periódicos)

1. Oishi, S. S.; Paula, C. C.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. Weibull Evaluation on Mechanical Properties of Glassy-like Carbon Materials. **Journal of Materials Science – em andamento.**
2. Oishi, S. S.; Oliveira, L. P.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. Synthesis of Furfuryl alcohol Resin doped with copper for glassy like carbon production, **Journal of Applied Polymer Science – em andamento.**
3. Oishi, S. S.; Costa, M. L.; Rezende, M. C.; Botelho, E. C. Cure Kinetics Study of furfuryl-alcohol resin used in Glassy like Carbon Materials, **Journal of Applied Polymer Science – em andamento.**

## CAPITULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIANOVA, N. N. et al. Ion-induced electron emission of glassy carbons. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.256, p.515-519, 2007.

ARMBRUSTER, D. R. Phenol-formaldehyde-furfuryl alcohol resins. **United States Patent**. 4.722.991. 1988.

ATHANASSIOU, E. K.; GRASS, R. N.; STARK, W. J. Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications. **Nanotechnology**, v.17, p.1668-1673, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. 850p.

BARSBEG, S.; THYGESEN, L. G. Poly(furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol and in cymene studied by ATR-IR spectroscopy and density functional theory (B3LYP) prediction of vibrational bands. **Vibrational Spectroscopy**, v.49, p.52-63, 2008.

BENTO, M. S. Estudo cinético da pirólise de precursores de materiais carbonosos. 2004. 215 f. Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

BERTARIONE, S. et al. Furfuryl alcohol polymerization in H – Y confined spaces: reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates. **J. Phys. Chem. B**, v.112, p.2580-2589, 2008.

BERTHOLDO, R. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. 2001. 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2001.

BOTELHO, E. C. **Estudo Reológico de Resinas Fenólicas e Furfurílica na Obtenção de Materiais Carbonosos**. 1998. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física de Plasmas) - CTA/ITA, São José dos Campos, 1998.

BOTELHO, E. C.; SCHERBAKOFF, N.; REZENDE, M. C. Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl alcohol resin. **Carbon**, v.39, p.45-52, 2001.

BOUKAMP, B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, v.20, n.1, p.31-44, 1986.

BUIL, E.; DAHN, J. R. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.45, p.121-130, 1999.

BURKET, C. L. et al. Genesis of porosity in polyfurfuryl alcohol derived nanoporous carbon. **Carbon**, v.44, p.2957-2963, 2006.

CALLSTROM, M. R. et al. Doped glassy carbon materials (DGC): low-temperature synthesis, structure, and catalytic behavior. **J. Am. Chem. Soc.**, v.112, n.12, p.4954-4956, 1990.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova**, v.29, n.4, p.796-804, 2006.

CHOURA, M.; BELGACEM, N. M.; GANDINI, A. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. **Macromolecules**, v.29, p.3839-3850, 1996.

COSTA, L.; MONTELEIRA, L. R.; CAMINO, G.; WEIL, E. D.; PEARCE, E. M. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. **Polymer Degradation and Stability**, v.56, p.23-35, 1997.

DALMOLIN, C. Preparação e caracterização de eletrodos de polímeros condutores sobre carbono vítreo reticulado (RVC) para a aplicação em baterias secundárias. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2006.

FITZER, E.; SCHAEFER, W.; YAMADA, S. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. **Carbon**, v.7, p.643-648, 1969.

FITZER, E; SCHÄFER, W. The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins. **Carbon**, v.8, p.353-364, 1970.

FRIEDRICH, J. M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G. W.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.561, p.203-217, 2004.

GAEFKE, C. B. **Estudo da influência da diluição da resina furfúrica no processamento do carbono vítreo reticulado**. 2004. 137 f. Dissertação de Mestrado – CTA/ITA, São José dos Campos, 2004.

GAEFKE, C. B. et al. Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture. **Journal of Applied Polymer Science**, v.106, p.2274-2281, 2007.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furans in polymer chemistry. **Prog. Polym. Sci.**, v.22, p.1203-1379, 1997.

GANDINI, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, v.41, n.24, p.9491-9504, 2008.

GOLÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; TAKAHASHI, M. F. K.; FERREIRA, N. G. Electrochemical reversibility of reticulated vitreous carbon electrodes heat treated at different carbonization temperatures. **Materials Research**, v.9, n.2, p.147-152, 2006.

GOLÇALVES, E. S. **Morfologia, Estrutura e Eletroquímica de Carbono Vítreo Reticulado como Eletrodo Tridimensional Obtido em Diferentes Temperaturas**. 2007. 140 f. Tese de Doutorado. CTA/ITA, São José dos Campos, 2007.

GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, R.; ORTIZ, P. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. **Makromol. Chem.**, v.193, n.1, p.1-9, 1992a.

GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, R.; ORTIZ, P. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid, the formation of difurfuryl ether. **Makromol. Chem., Rapid Commun.**, v.13, p.517-523, 1992b.

GONZÁLEZ, R.; FIGUEROA, J. M.; GONZÁLEZ, H. Furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene chloride. **European Polymer Journal**, v.38, p.287-297, 2002.

GONZÁLEZ, R. et al. Kinetics of furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene chloride. **European Polymer Journal**, v.38, p.281-286, 2002.

GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; LARROQUE, S.; GRENIER, P.; LECA, J. P.; BEDEL, D. Phenolic resins: 1. Mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates towards formaldehyde in solution. **Polymer**, v. 35, n. 14, pt.1, p.3046 - 3054, 1994.

HARIKRISHNAN, G.; UMASANKAR PATRO, T.; KHAKHAR, D. V. Reticulated vitreous carbon from polyurethane foam-clay composites. **Carbon**, v.45, p.531-535, 2007.

HARRIS, P. J. F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v.30, p.235-253, 2005.

HAY-YUN, D. et al. Preparation of nano-copper modified glassy carbon electrode and its catalytic oxidation to glucose. **Chin J Anal Chem**, v.36, n.6, p.839-842, 2008.

HOSHI, K.; AKATSU, T.; TANABE, Y.; YASUDA, E. Curing properties of furfuryl alcohol condensate with carbonaceous fine particles under ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.8, p.89-92, 2001.

HUTTON, H. D. et al. Synthesis, Characterization, and Electrochemical activity of halogen-doped glassy carbon. **Chem. Mater.**, v.5, p.1110-1117, 1993.

INAGAKI, M.; TASCÓN, J. M. D. Pore formation and control in carbon materials. In: BANDOSZ, T. J. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. New York: Academic Press, 2006. v.7, cap.2, p.49-105.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric Carbons: carbon fibre, glass and char**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976.

KORAI, Y.; SAKAMOTO, K.; MOCHIDA, I.; HIRAI, O. Structural correlation between micro-texture of furan resin and its derived glass-like carbon. **Carbon**, v.42, p.219-238, 2004.

KNOP, L. A. P. **Phenolic resins**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.

KYOTANI, T. Control of pore structure in carbon. **Carbon**, v.38, p.269-286, 2000.

LANÇAS, F. M.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E. Desenvolvimento de um procedimento novo para dopagem e sua aplicação ao sistema  $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4 H_2O$  dopado com  $^{51}Cr(III)$ . **Química Nova**, v.10, n.3, p.171-175, 1987.

LEBACH, H. H. Furfuryl alcohol-phenol aldehyde resinous products and method of making the same. **United States Patent Office**, 2.471.631, 1949.

LENGHAUS, K. et al. Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. **Carbon**, v.40, p.743-749, 2002.

LENZ, R. W. **Organic chemistry of synthetic high polymers**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1967.

LI, G. et al. Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol. **Solid State Ionics**, v.89, p.327-331, 1996.

LIN, R. et al. Study on phenolic resins modified by copper nanoparticles. **Polymer Journal**, v.38, n.2, p.178-183, 2006.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, v.27, n.4, p.670-673, 2004

MARIWALA, R. K.; FOLEY, H. C. Evolution of ultramicroporous adsorptive structure in poly(furfuryl alcohol)-derived carbogenic molecular sieves. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, p.607-615, 1994.

MAY, M. A. et al. Carbon cluster ions from low- and high – temperature glassy carbon, highly oriented pyrolytic graphite, and polycrystalline graphite. **Chem. Mater.**, v.5, p. 648-651, 1993.

MORGAN, P. The forms of carbon. In\_\_\_\_. **Carbon fibers and their composites**. New York: Taylor & Francis Group, 2005. p.15-60.

MONTERO, A. L. et al. Ab initio modellin of crosslinking in polymers. A case of chains with furan rings. **Journal of Molecular Structure:Theochem**, v.770, p.99-106, 2006.

MYALSKI, J.; SLEZIONA, J. Glassy carbon particles as component to modification of tribological properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v.175, p.291-298, 2006.

OLIVA-TELES, M. T.; DELERUE-MATOS, C.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.537, p.47-51, 2005.

OYA, A.; OTANI, S. Influences of particle size of metal on catalytic graphitization of non-graphitizing carbons. **Carbon**, v.19, n.5, p.391-400, 1981.

PAULA, C. C. **Determinação de parâmetros de fabricação de carbono vítreo por meio da análise estatística de Weibull**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – ITA/CTA, São José dos Campos, 2004.

PESIN, L. A. Review structure and properties of glass-like carbon. **Journal of Materials Science**, v.37, p.1-28, 2002.

PESIN, L. A.; BAITINGER, E. M. A new structural model of glass-like carbon. **Carbon**, v.40, p.295-306, 2002.

POCARD, N. L. et al. Doped glassy carbon: a new material for electrocatalysis. **J. Mater. Chem.**, v.2, n.8, p.771-784,1992.

PRINCIPE, M.; ORTIZ, P.; MARTÍNEZ, R. An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid. **Polymer International**, v.48, p.637-641, 1999.

PRINCIPE, M.; MARTÍNEZ, R.; ORTIZ, P.; RIEUMONT, J. The polymerization of furfuryl alcohol with p-toluenesulfonic acid: photocross-linkable feature of the polymer. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.1, p.8-14, 2000.

RAMOS, J. C. **Polímeros quirais: polipirróis e politiofenos modificados com R-(-) ou S-(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- $\alpha$ -fenilglicina**. 2007. 96 f. Tese Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

REGHUNADHAN NAIR, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, v.29, p.401-498, 2004.

RESENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica**. 1991. 289 f. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

RICCARDI, C. C. et al. Modelling of phenolic resin polymerisation. **Polymer**, v.43, p.1631-1639, 2002.

RODRIGUES, M. G. et al. Nanoindentation mechanical properties characterization of glassy polymeric carbon treated with ion beam. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.191, p.524-529, 2002.

SAKINTUNA, B.; YÜRÜM, Y. Templated porous carbons: a review article. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.44, p.2893-2902, 2005.

SANTOS, D. P. et al. Poly(glutamic acid) nanofibre modified glassy carbon electrode: Characterization by atomic force microscopy, voltammetry and electrochemical impedance. **Electrochimica Acta**, v.53, p.3991-4000, 2008.

SCHARFF, P. New carbon materials for research and technology. **Carbon**, v.36, n.5-6, p.481-486, 1998.

SHINDO, A.; IZUMINO, K. Structural variation during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfural-furfuryl alcohol resins. **Carbon**, v.32, n.7, p.1233-1243, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387p.

SKOVROINSKI, E. Aplicação de géis de polifosfatos à construção de dispositivos eletroquímicos. 2008. 130 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2008.

SKOWRONSKI, J. M.; KNOFCZYNSKI, K.; INAGAKI, M. Changes in electrochemical insertion of lithium into glass-like carbon affected by catalytic graphitization at 1000 °C. **Solid State Ionics**, v.178, p.137-144, 2007.

SOBERA, M.; HETPER, J. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins. **Journal of Chromatography A**, v.993, p.131-135, 2003.

SPROUSE, J. F; HANSEN, D. L. **Sprouse collection of infrared spectra. Book I: Polymers**. Sprouse Scientific Systems Inc.: Pennsylvania, 1987.

STHEL, M.; RIEUMONT, R.; MARTINEZ, R. Testing a furfuryl alcohol resin as a negative photoresist. **Polymer Testing**, v.18, p.47-50, 1999.

STOZHKO, N. Y.; MALAKHOVA, N. A.; FYODOROV, M. V.; BRAININA, K. Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. **J Solid State Electrochem**, v.12, p.1185-1204, 2008.

TAKAI, K. et al. Effect of heat-treatment on magnetic properties of non-graphitic disordered carbon. **Diamond and Related Materials**, v.13, p.1469-1473, 2004.

TRICK, K. A.; SALIBA, T. E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. **Carbon**, v.33, n.11, p.1509-1515, 1995.

WANG, H.; YAO, J. Use of poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructured carbons and nanocomposites. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.45, p.6393-6404, 2006.

WANG, X. et al. Graphitization of glassy carbon prepared under high temperatures and high pressures. **Carbon**, v.41, p.179-198, 2003.

WANG, Z. et al. Chemical and crystalline structure characterizations of polyfurfuryl alcohol pyrolyzed at 600 °C. **Carbon**, v.36, n.1-2, p.51-59, 1998.

WEISWEILER, W.; SUBRAMANIAN, N.; TERWIESCH, B. Catalytic influence of metal melts on the graphitization of monolithic glasslike carbon. **Carbon**, v.9, p.755-761, 1971.

WEWERKA, E. M.; IMPRESCIA, R. J. The use of organometallic additives to promote graphitization of carbons derived from furfuryl alcohol resins. **Carbon**, v. 11, p.289-297, 1973.

WUSKELL, J. P. Process form preparing phenol-formaldehyde-furfuryl alcohol terpolymers. **United States Patent**. 4.255.554. 1981.

YASUDA, E. et al. Carbon alloys – multi-functionalization. **Materials Science and Engineering B**, v.148, p.7-12, 2008.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. The reaction of furfuryl alcohol resins with hexamethylenetetramine: A <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N high-resolution solid-state NMR study. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.35, p.2233-2243, 1997.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. Chemistry of novolac/furfuryl alcohol resins cured with hexamethylenetetramine: a solid-state NMR study. **Chem. Mater.**, v.10, p. 1833-1840, 1998.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. Carbonization reactions in novolac resins, hexamethylenetetramine, and furfuryl alcohol mixtures. **Chem. Mater.**, v.11, p.384-391, 1999.

ZIMMERMAN, R.; ILA, D.; POKER, D. B.; WITHROW, S. P. Permeability control of GPC drug delivery system. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.127/128, p.1023-1026, 1997.

ZIMMERMAN, R. et al. Enhanced tissue adhesion by increased porosity and surface roughness of carbon based biomaterials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.191, p.825-829, 2002.

ZIMMERMAN, R. et al. Ion implantation inhibits cell attachment to glassy polymeric carbon. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.261, p.760-762, 2007.

## APÊNDICE A – Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método relativamente novo e que tem demonstrado ser importante para a caracterização de propriedades elétricas de materiais e de suas interfaces eletrodo/solução, sendo estas informações de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número significativo de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Os materiais analisados podem ser condutores iônicos ou eletrônicos, mistos eletrônicos-iônicos, semicondutores e até mesmo isolantes (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Em particular, a EIE é uma técnica excelente e já bem estabelecida para a caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele necessário para que a medida seja realizada. Em outras palavras, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal de corrente alternada (*ac*), realizada em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas eletroquímicas tradicionais seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A impedância tem uma componente real e uma imaginária, podendo ser expressa em função da frequência  $\omega$ , como apresentado na Equação 1:

$$Z(\omega) = Z_{re} + j Z_{im} \quad \text{Equação (1)}$$

onde:

$Z(\omega)$  = impedância em função da frequência

$Z_{re}$  = componente real da impedância

$j Z_{im}$  = componente imaginária da impedância

Ao se construir um gráfico da parte imaginária (eixo y) em função da parte real (eixo x) da impedância, obtém-se um diagrama conhecido como gráfico de Nyquist, ilustrado na Figura A1. A parte real representa os efeitos resistivos e a parte imaginária, os efeitos capacitivos do sistema.

Um gráfico de Nyquist pode ser considerado como sendo uma impressão digital de um determinado material, estando relacionado ao comportamento específico desse material e suas interfaces. Uma maneira de analisar a espectroscopia de impedância eletroquímica é utilizar circuitos elétricos equivalentes, que contenham elementos elétricos, como, por exemplo, resistores, capacitores e indutores.

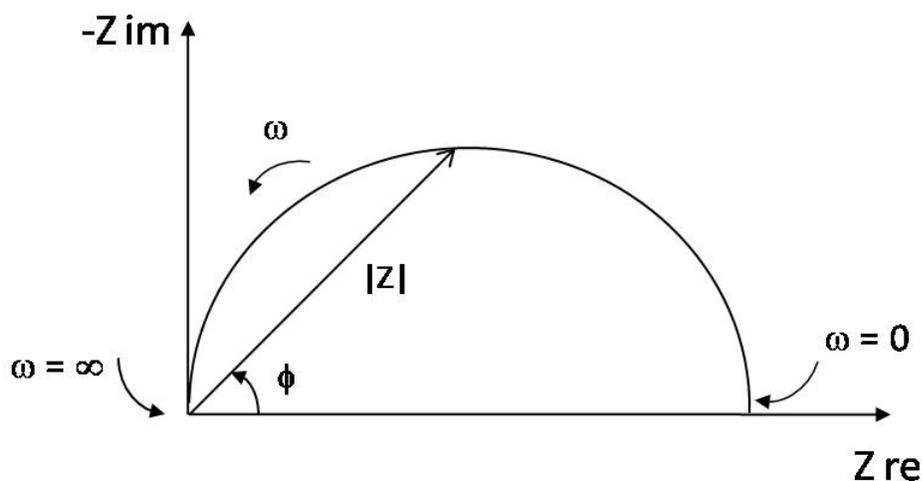


Figura A1. Gráfico de Nyquist (SKOVROINSKI, 2008).

Os elementos utilizados em um circuito elétrico equivalente devem ter uma base eletroquímica adequada ao sistema analisado para poderem ser associados aos processos que ocorrem tanto nas interfaces quanto no material. O gráfico da Figura A1 pode ser modelado por um circuito do tipo RC, representado na Figura A2, em que R é a resistência e C a capacitância (SKOVROINSKI, 2008).

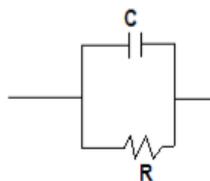


Figura A2. Circuito RC que ajusta o diagrama de Nyquist da Figura A1.

Os elementos mais comumente utilizados para a modelagem de um circuito equivalente encontram-se listados na Tabela A1.

A utilização de circuitos equivalentes para ajuste de diagramas de impedância pode gerar ambiguidade, pois diferentes circuitos podem ajustar um mesmo diagrama de impedância, dependendo dos parâmetros que se utilizam para o ajuste, ou seja, dos valores que podem ser atribuídos aos elementos do circuito equivalente. Outra forma de correlacionar os dados obtidos na EIE é utilizar as funções relacionadas com a impedância, que são a admitância, já mencionada acima, a função módulo e a constante dielétrica complexa (SKOVROINSKI, 2008).

Tabela A1. Alguns elementos utilizados na modelagem da EIE (SKOVROINSKI, 2008).

| <b>Elemento</b>                         | <b>Símbolo</b> | <b>Descrição da impedância</b> |
|---|----------------|--------------------------------|
| <b>Resistência</b>                      | $R$            | $R$                            |
| <b>Capacitância</b>                     | $C$            | $-j/\omega C$                  |
| <b>Indutância</b>                       | $L$            | $j\omega L$                    |
| <b>Impedância de Warbug</b>             | $W$            | $1/Y_0(j\omega)^{1/2}$         |
| <b>Elemento de fase constante (CPE)</b> | $Q$            | $(j\omega)^{-n}/Y_0$           |

$\omega$  = frequência angular ( $2\pi f$ );  $Y_0$  = constante de admitância;  $n$  = expoente empírico do elemento de fase constante

### Avaliação por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema, quando um número significativo de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. O sistema eletroquímico não deve se alterar com o tempo, pelo menos no período de tempo necessário para que a medida seja efetuada.

Para a realização desta análise, as espumas de poliuretano impregnadas com resina furfurílica e fenol-furfurílica carbonizadas foram cortadas no formato circular com o diâmetro de, aproximadamente, 14,5 mm. As análises eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 302N, com modo de impedância FRA, amplitude de tensão de 0,1V e frequências de 1000 a 1 Hz, pertencente à Divisão de Materiais/IAE/CTA. As reações foram realizadas em solução 0,1 mol/L de KCl, utilizando-se uma célula eletroquímica de Ag/AgCl com contra-eletródo de platina.

### Resultados e Discussão das Análises por EIE

A caracterização eletroquímica do carbono vítreo reticulado, permitiu a análise do comportamento do CVR dopado e não dopado e a obtenção de dados para o cálculo da resistividade linear. Os espectros de EIE foram obtidos nos potenciais de equilíbrio de cada sistema, medidos previamente.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um programa para o estudo de eletrodos que aplica teorias desenvolvidas por Boukamp (1986) relacionadas ao estudo de eletrodos bidimensionais com poros microscópicos, onde os efeitos de queda ôhmica e gradiente de potencial típicos de sistemas tridimensionais, como o CVR, são ignorados. Atualmente, existem diversos grupos que buscam desenvolver uma teoria consolidada que se aplique mais universalmente a eletrodos porosos. No entanto, podem-se obter bons resultados mesmo com as limitações dos modelos obtidos.

A Figura A3 apresenta os gráficos da Frequência *versus*  $Z'$  ( $\Omega$ ) (resistência do sistema) para o CVR das resinas furfurílicas de referência, ácida e a resina FF2, respectivamente.

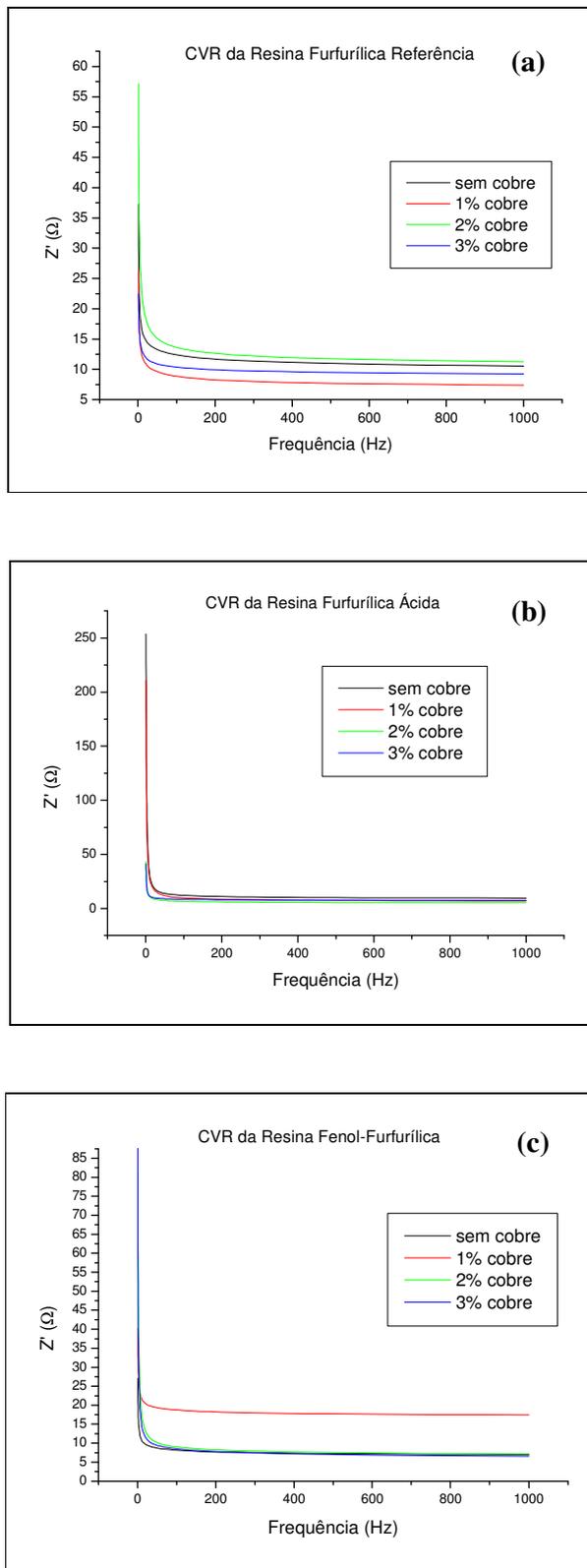


Figura A3. Gráficos de  $Z'$  ( $\Omega$ ) em função da frequência (Hz) para: a) CVR da resina furfurílica referência; b) CVR da resina furfurílica ácida e c) CVR da resina FF2.

Na Figura A3-a, a resina furfurílica de referência com 2% de cobre apresenta resistência mais elevada mesmo em frequências mais altas. Para a mesma resina, a dopagem com 1 % de cobre foi a que possuiu o menor valor de resistência. Já na Figura A3-b, os valores de resistividade foram semelhantes para todas as porcentagens de cobre presente na resina furfurílica ácida.

O gráfico de  $Z'$  em função da frequência para a resina FF2 (Figura A3-c) mostra maior resistividade para a dopagem com 1% de cobre sendo que as demais curvas ficaram praticamente sobrepostas.

A Figura A4 apresenta os diagramas de Nyquist (plano complexo) das amostras de CVR das resinas furfurílicas de referência, ácida e a resina FF2, respectivamente.

Nos eletrodos porosos tanto a região de controle cinético quanto a região de controle por transporte de massa são esperadas para a representação de Nyquist. Na região de controle por transporte de massa, em frequências intermediárias, há o aparecimento de uma região de Warburg devido à difusão semi-infinita de espécies no eletrodo sendo esta definida por uma linha reta com ângulo de inclinação de  $45^\circ$  (DALMOLIN, 2006). Porém, no decorrer da análise dos diagramas de Nyquist, ao serem propostos diversos modelos de decomposição do eletrodo em circuitos capacitivo-resistivo, o elemento difusivo não se mostrou ajustável ao sistema utilizado. Este comportamento pode ocorrer em consequência das limitações do método. Em contraponto, na Figura A4-a, observa-se que todas as curvas apresentaram um comportamento que tende ao difusivo. Na Figura A4-b, a resina furfurílica ácida sem cobre apresentou um comportamento mais próximo do capacitivo, ou seja, é a que tem a maior possibilidade de formar um capacitor (armazenador de cargas). Na Figura A4-c, o carbono vítreo reticulado com a resina FF2 sem cobre e com 2 % de cobre foi o que apresentou um comportamento mais difusivo, ou seja, foi o que mais se aproximou do ângulo de  $45^\circ$ .

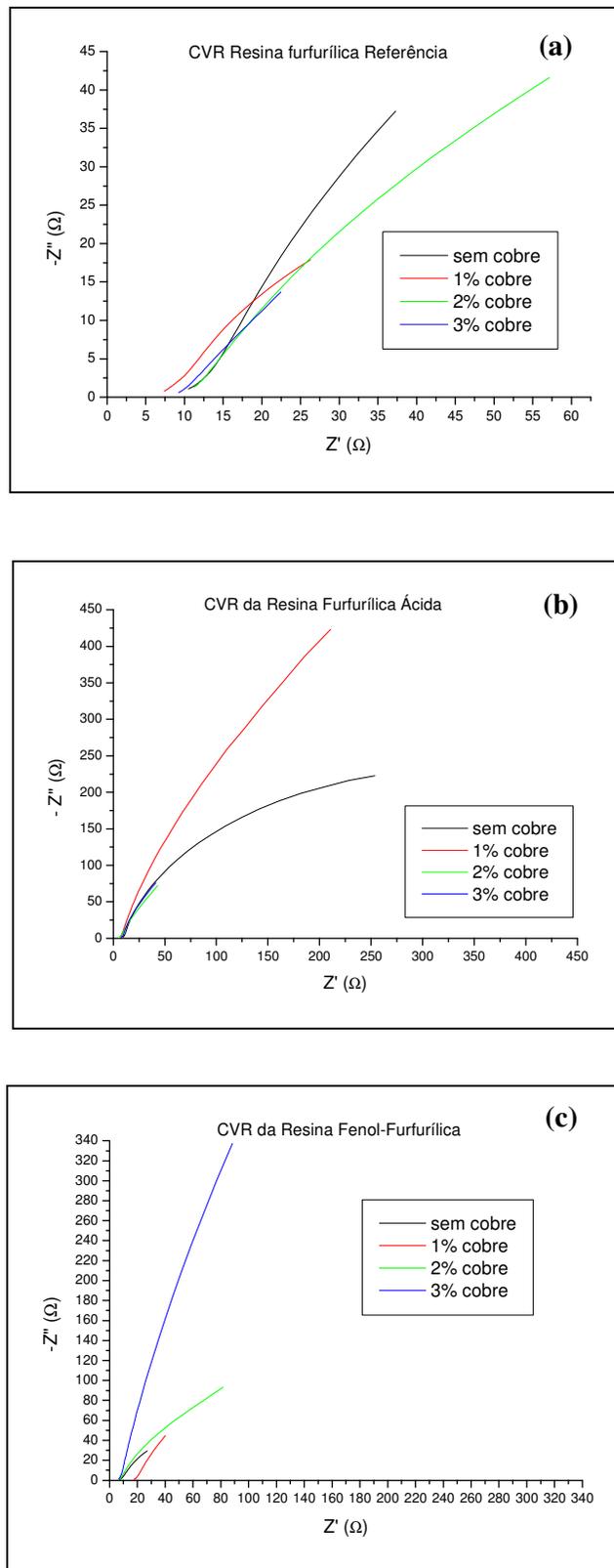


Figura A4. Gráfico do plano complexo para: a) CVR da resina furfurílica referência; b) CVR da resina furfurílica ácida e c) CVR da resina FF2.

A Tabela A2 apresenta os valores dos parâmetros do circuito obtidos a partir dos gráficos do plano complexo por meio do software do programa de ajuste de curva (módulo FRA2), o qual é baseado nas teorias desenvolvidas por Boukamp (1986). Deve-se observar que estes valores não foram normalizados pela área dos eletrodos. Deste modo, os valores de resistência diminuem com a área do eletrodo, enquanto que o oposto ocorre com os valores de capacitância.

Tabela A2. Valores dos parâmetros do circuito obtidos a partir dos gráficos do plano complexo.

| <b>CVR</b>                             | <b>Rs (ohm)</b> | <b>Rp (ohm)</b> | <b>CPE (F)</b>        | <b>n</b> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------------|----------|
| Resina Furfurílica de Referência-0% Cu | 12,06           | 270,30          | $6,95 \times 10^{-4}$ | 0,72     |
| Resina Furfurílica de Referência-1% Cu | 8,35            | 89,75           | $8,08 \times 10^{-4}$ | 0,65     |
| Resina Furfurílica de Referência-2% Cu | 10,69           | 249,47          | $1,08 \times 10^{-4}$ | 0,59     |
| Resina Furfurílica de Referência-3% Cu | 9,10            | 526,80          | $5,47 \times 10^{-4}$ | 0,52     |
| Resina Furfurílica Ácida-0% Cu         | 7,84            | 611,46          | $8,50 \times 10^{-5}$ | 0,82     |
| Resina Furfurílica Ácida-1% Cu         | 3,75            | 284,20          | $7,27 \times 10^{-5}$ | 0,81     |
| Resina Furfurílica Ácida-2% Cu         | 5,92            | 704,25          | $4,76 \times 10^{-4}$ | 0,76     |
| Resina Furfurílica Ácida-3% Cu         | 8,20            | 460,23          | $7,67 \times 10^{-4}$ | 0,85     |
| Resina FF2-0% Cu                       | 8,41            | 150,00          | $1,45 \times 10^{-3}$ | 0,78     |
| Resina FF2-1% Cu                       | 18,55           | 487,00          | $9,82 \times 10^{-4}$ | 0,77     |
| Resina FF2-2% Cu                       | 6,30            | 500,49          | $1,38 \times 10^{-4}$ | 0,71     |
| Resina FF2-3% Cu                       | 7,48            | 492,00          | $2,23 \times 10^{-4}$ | 0,89     |

Rs = resistência da solução, Rp = resistência do eletrodo, CPE = elementos de fase constante, n = fator dimensional.

Os valores apresentados na Tabela A2 são coerentes com os gráficos de  $Z'$  em função da frequência, no qual se observa que para a resina furfurílica de referência, a adição de 1% de cobre teve a menor resistência do eletrodo. A partir dos resultados apresentados nesta Tabela pode ser observado que adições maiores de cobre influenciaram negativamente na condutividade do material, entretanto, tornaram o eletrodo mais hidrofílico, como pode ser observado pela diminuição do valor de “n”. Quando  $n = 0,5$ , o eletrodo de trabalho é considerado poroso; se  $0,5 < n < 1$ , o eletrodo

é rugoso, dessa forma, a sensibilidade do método permite inferir, ainda que aproximadamente, sobre o grau de penetração da solução de eletrólito nos poros do eletrodo. Observa-se que para os demais casos os eletrodos são considerados rugosos, significando que a solução não penetra no eletrodo. Este comportamento encontra-se associado à molhabilidade (afinidade entre as características físico-químicas da solução e da superfície do carbono) e à consequentes efeitos de capilaridade. O CVR obtido a partir da resina furfurílica ácida também obteve menor resistência com a adição de 1% de cobre. O CVR processado a partir da resina fenol-furfurílica sem cobre apresenta menor resistência e maior capacitância, comparado com o mesmo material na presença de 1 a 3% de cobre. Deste modo, a partir dos resultados de impedância obtidos para a resina fenol-furfurílica a dopagem não foi vantajosa para este sistema de resina.

Os valores de  $R_s$  (resistência da solução) foram baixos devido a forma como os eletrodos foram dispostos na célula eletroquímica, ou seja, o mais próximo possível mas de forma a não se tocarem. O conjunto de valores é coerente porque resguarda sua ordem de grandeza, uma vez que a solução usada (KCl 0,1M) foi a mesma em todos os casos.

## Conclusão

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica mostram comportamentos eletroquímicos diferentes entre as resinas estudadas, de forma que a dopagem variou o comportamento resistivo do CVR dependendo da resina utilizada. O CVR das resinas furfurílicas de referência e ácida apresentaram menor resistência com a adição de 1% de cobre. Adições maiores de cobre nestas resinas influenciaram negativamente na condutividade do material, entretanto, o eletrodo da resina furfurílica de referência tornou-se mais hidrofílico com o aumento na concentração de cobre. Para a resina FF2 a dopagem não foi vantajosa, já que menor resistência e maior capacitância foram obtidas no eletrodo sem a presença de cobre.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)