

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus Guaratinguetá

Guaratinguetá
2012

NATALIA ZUFFO DE MIRANDA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FENOL-FURFURÍLICA
PARA A OBTENÇÃO DE CARBONO VÍTREO MONOLÍTICO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Prof^a. Sílvia Sizuka Oishi

Guaratinguetá
2012

M672s Miranda, Natalia Zuffo de
Síntese e caracterização da resina fenol-furfurílica para a obtenção de carbono vítreo monolítico / Natalia Zuffo de Miranda – Guaratinguetá : [s.n], 2012.
60 f. : il.
Bibliografia: f. 56-60

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Silvia Sizuka Oishi

1. Polímeros 2. Carbono I. Título


CDU 541.6

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FENOL-FURFURÍLICA
PARA A OBTENÇÃO DE CARBONO VÍTREO MONOLÍTICO

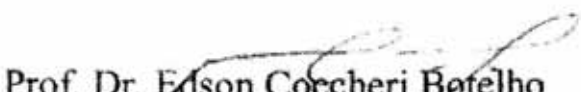
NATALIA ZUFFO DE MIRANDA

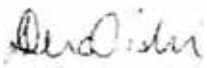
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA
DE GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

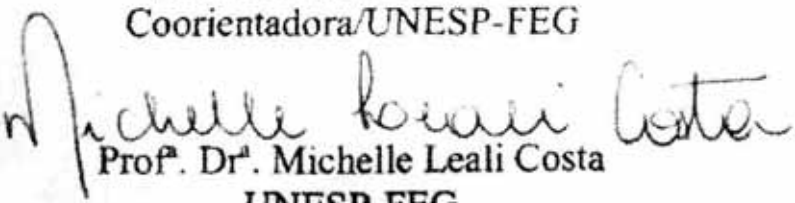
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Edson Coccheri Botelho
Orientador/UNESP-FEG


Prof.ª Silvia Sizuka Oishi
Coorientadora/UNESP-FEG


Prof.ª Dr.ª Michelle Leali Costa
UNESP-FEG

DADOS CURRICULARES

NATALIA ZUFFO DE MIRANDA

NASCIMENTO 23.08.1988 – PIRASSUNUNGA/SP

FILIAÇÃO Luiz Carlos Branco de Miranda
Lenice Aparecida Zuffo de Miranda

2008/2012 Curso de Graduação
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”

DEDICATÓRIA

à memória de meu pai, Luiz Carlos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter iluminado meu caminho e guiado meus passos, agradeço pela minha saúde, pela minha capacidade, pela minha família e por meus amigos.

À minha querida mãe *Lenice*, pelos inúmeros sacrifícios feitos por mim para que eu pudesse concluir este trabalho e aos meus irmãos *Fábio Zuffo de Miranda*, *Renato Zuffo de Miranda* e *Dinorá Zuffo de Miranda* pelo incentivo, ensinamentos e companheirismo ao longo desse caminho.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho*, pela oportunidade de trabalhar nesse projeto, orientação, incentivo, amizade e apoio para conclusão desse trabalho.

À minha coorientadora, *Sílvia Sizuka Oishi*, pela valiosa orientação, paciência, auxílio e preciosos conhecimentos passados.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, pelo suporte técnico, em especial ao técnico *Domingos Hasmann Neto*.

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

Ao professor da Divisão de Materiais/IAE/CTA, Emerson Sarmiento Gonçalves pela oportunidade. Ao professor *Fábio Dondeo*, Divisão de Materiais do IEAv.

Ao meu namorado, *Marco Aurélio Barros Micelli* por estar ao meu lado em todos os momentos, pelo incentivo, compreensão e paciência.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro.

À todas minhas companheiras de república, Rep. Tcheca, pela valiosa amizade, incentivo e paciência, em especial à *Mariane*, *Francielle*, *Laura* e *Patrícia*. Às amigas de sala, em especial à *Sabrina* e *Giovana*.

À todos meus companheiros ritmistas da bateria da faculdade, Lobateria.

A todos envolvidos direta ou indiretamente na conclusão desse trabalho.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade:

- CNPq -através do contrato nº 180976/2010-9.

EPÍGRAFE

“Devemos aprender durante toda a vida , sem
imaginar que a sabedoria vem com a velhice.”

Platão

MIRANDA, N. Z., **Síntese e Caracterização da resina fenol-furfurílica para a obtenção de carbono vítreo monolítico** 2012. 60 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá 2012.

RESUMO

O carbono vítreo monolítico é um material carbonoso, isotrópico, não grafitizável, obtido por meio da carbonização de resinas termorrígidas, a pelo menos 1000°C. As boas propriedades físico-químicas tornam este material aplicável em diversas áreas como no setor aeroespacial, na medicina, na eletrônica, química, dentre outras. Tem sido comumente processado a partir da utilização de resinas fenólica e furfurílica. Essas resinas possuem elevada densidade de ligações cruzadas e alto teor de carbono fixo, sendo, portanto, amplamente aplicadas na área aeroespacial. 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. . O principal objetivo desse trabalho é a obtenção de uma resina fenol-furfurílica com elevado teor de carbono fixo aliada à baixa porosidade do material. Diferentes rotas de síntese foram adotadas juntamente com técnicas de análise térmica, FTIR e análise de imagens. A resina obtida através de processo de síntese parcial apresentou as características buscadas neste trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: resina fenol-furfurílica; materiais carbonosos; carbono vítreo monolítico.

MIRANDA, N. Z., **Synthesis and Characterization of phenol-furfuryl resin for obtaining glassy-like carbon monolithic**. 2012. 60 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá 2012.

ABSTRACT

The monolithic glassy carbon is a carbonaceous material, isotropic, non graphitizable obtained by means of carbonization of resins up to 1000 °C. The good physicochemical properties make this material applied in several areas such as aerospace, medicine, electronics, chemistry, among others. It has generally been processed from the use of phenolic and furfuryl alcohol resins. These resins have high crosslink density and high fixed carbon content and are therefore widely applied in aerospace. The combination phenol / furfuryl alcohol resins search for obtaining the most suitable process for the glass-like carbon processing with phenolic resins currently available and of lower cost and easier to synthesize than the furfuryl alcohol resin. The main objective of this work is to obtain a phenol-furfuryl resin with high fixed carbon content combined with low porosity of the material. Different synthesis routes have been adopted along with thermal analysis techniques, FTIR and image analysis. The resin obtained through partial synthesis process presented the characteristics sought in this work.

KEY-WORDS: phenol-furfuryl resin; carbonaceous material; glassy-like carbon monolithic.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Fluxograma das atividades..... | 19 |
| Figura 2 - Formas alotrópicas do carbono (MORGAN, 2005) | 20 |
| Figura 3 - Estrutura turbostrática do carbono vítreo, segundo Jenkins e Kawamura (JENKINS; KAWAMURA, 1976)..... | 21 |
| Figura 4 - Modelo da cadeia e fibras da estrutura do carbono vítreo: (1) Fibrilas grafiticas, (2) cadeias de carvão, (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)..... | 22 |
| Figura 5 - Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não-grafitizável baseado no fulereno (PESIN, 2002)..... | 22 |
| Figura 6 - Modelo para a evolução da estrutura durante a pirólise do poli(álcool furfurílico) (MARIWALA;FOLEY, 1994; WANG; YAO, 2006)..... | 23 |
| Figura 7- Etapas de formação da resina fenólica (BOTELHO, E. C., 1998)..... | 26 |
| Figura 8 - Modelo de Dunlop-Peters para catálise ácida do álcool furfurílico (OISHI, S. S., 2009)..... | 27 |
| Figura 9 - Estruturas químicas da resina novolaca, álcool furfurílico, HMTA e os dímeros: orto-orto; orto-para; e para-para (ZHANG; SOLOMON, 1998)..... | 29 |
| Figura 10 - Estruturas químicas de possíveis produtos formados na reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico (ZHANG;SOLOMON, 1998)..... | 30 |
| Figura 11 - Curva TG e DTG para a resina fenólica a taxa de aquecimento 10°C/min (LI, W., 2008)..... | 32 |
| Figura 12 - Curva TG e DTG para a resina furfurílica a taxa de aquecimento 3°C/min (MA, C.C.M., 1995)..... | 33 |
| Figura 13- Apresentação de uma curva DSC..... | 34 |
| Figura 14 - Curva DSC para resina furfurílica (BOTELHO, E.C.; SCHERBAKOFF, N., 2001)..... | 34 |
| Figura 15 - Curva FTIR para resina furfurílica encontrada na literatura (BOTELHO, E.C., 2001)..... | 35 |
| Figura 16 - Curva FTIR para resina fenólica resol encontrada na literatura (BOTELHO, E.C., 2001)..... | 36 |
| Figura 17- Condução da reação..... | 37 |
| Figura 18 - Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 19 - Fuso SC4-27 e tubo (chamber) de alumínio do viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+Pro..... | 39 |
| Figura 20 - Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab..... | 40 |
| Figura 21 - Curvas de TG e suas derivadas para as amostras de resinas: a) FF1:1 e b) FFF1:2:1..... | 46 |
| Figura 22 - Curvas DSC para as resinas fenol-furfurílica: a) FF1:1 e b) FF1:2:1..... | 48 |
| Figura 23- Espectros FTIR das resinas fenólica e furfurílica utilizadas como referência e das resinas fenol-furfurílica FF 1:1 e FF 1:2:1..... | 50 |
| Figura 24 - FTIR da resina fenol-furfurílica FF 1:1 líquida e após sofrer cura..... | |
| Figura 25 - FTIR da resina fenol-furfurílica FF 1:2:1 líquida e após sofrer cura..... | 51 |
| Figura 26 - (esq.) Micrografia 50x e (dir.) porosidade baseada no diâmetro de Feret para resina FF 1:1..... | 52 |
| Figura 27 – (esq.) Micrografia 50x e (dir.) porosidade baseada no diâmetro de Feret para resina FF 1:2:1..... | 52 |
| Figura 28 - Micrografia 50x da resina FF 1:1 ao longo da seção transversal..... | 53 |
| Figura 29 – (esq.) Micrografia 50x e (dir.) porosidade baseada no diâmetro de Feret para a resina FF 1:1 homogeneizada com a ponteira ultrassônica..... | 53 |
| Figura 30 - Micrografia 50x da secção transversal da resina FF 1:1 homegeneizada com a ponteira ultrassônica..... | 54 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Características do CVM obtido a partir de resinas furfurílicas (1) e fenólicas (2)..... | 25 |
| Tabela 2- Características físico-químicas a temperatura ambiente. | 44 |
| Tabela 3- Características físico-químicas após carbonização. | 45 |
| Tabela 4- Comparação do teor de carbono fixo por TG e pela norma ASTM das resinas fenol-furfurílicas. | 47 |
| Tabela 5- Dados por DSC das resinas fenol-furfurílica estudadas. | 48 |
| Tabela 6- Estabelecimento do ciclo de cura para a resina FF1:1 e FF1:2:1..... | 49 |
| Tabela 7- Tamanho Médio dos Poros. | 54 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| DADOS CURRICULARES..... | 5 |
| DEDICATÓRIA..... | 6 |
| AGRADECIMENTOS..... | 7 |
| EPIGRAFE..... | 9 |
| RESUMO..... | 10 |
| ABSTRACT..... | 11 |
| LISTA DE FIGURAS..... | 12 |
| LISTA DE TABELAS..... | 14 |
| SUMÁRIO..... | 15 |
| 1. Introdução..... | 17 |
| 1.1. Considerações Iniciais..... | 17 |
| 1.2. Objetivos..... | 18 |
| 1.3. Metodologia..... | 18 |
| 2. Revisão Bibliográfica..... | 19 |
| 2.1. Materiais Carbonosos..... | 19 |
| 2.2. Carbono Vítreo..... | 20 |
| 2.3. Resinas Fenólicas e Furfurílicas..... | 26 |
| 2.3.1. Resinas fenólicas..... | 26 |
| 2.3.2. Resina furfurílica..... | 26 |
| 2.3.3. Resina fenol-furfurílica..... | 27 |
| 2.4. Análise Térmica..... | 30 |
| 2.4.1. Termogravimetria (TGA)..... | 31 |
| 2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 33 |
| 2.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... | 34 |
| 3. Procedimento Experimental..... | 36 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.1. | Síntese da resina fenol-furfurílica..... | 36 |
| 3.2. | Viscosidade | 38 |
| 3.3. | Teor de umidade | 39 |
| 3.4. | Teor de carbono fixo | 41 |
| 3.5. | Análise Térmica..... | 43 |
| 3.6. | FTIR..... | 44 |
| 3.7. | Microscopia ótica..... | 44 |
| 4. | Resultados e Discussões | 44 |
| 4.1. | Caracterização físico-química | 44 |
| 4.2. | Análise térmica | 45 |
| 4.2.1. | Análise termogravimétrica (TGA)..... | 45 |
| 4.2.2. | Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 47 |
| 4.3. | Espectroscopia de infravermelho (FTIR)..... | 49 |
| 4.4. | Análise de Imagens | 52 |
| 5. | Conclusões e Considerações finais | 55 |
| | REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 56 |

1. Introdução

1.1. Considerações Iniciais

Dentre os diversos tipos de resinas termorrígidas atualmente disponíveis, as mais utilizadas 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% em massa 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 quando curadas, valores moderados de resistências à tração e compressão e baixa resistência química após a cura (REGHUNADHAN, 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).

Entretanto, as resinas fenólica e furfurílica podem ser combinadas de forma a obter 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. Esta combinação pode ser realizada de várias maneiras: 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).

O carbono vítreo monolítico (material com a presença de micro e mesoporos), apresenta algumas dificuldades em relação ao seu processamento, dentre essas se destacam as limitações quanto à espessura do artefato a ser carbonizado, que deve ser menor que 7 mm, para permitir a difusão lenta dos produtos voláteis gerados durante o processo de cura da resina precursora. A segunda limitação refere-se ao encolhimento e perda de massa do material ocorridos durante o processo de carbonização (principalmente entre 200-600°C) (BOTELHO, 2001; MORGAN, 2005). Dessa forma, a taxa de aquecimento é levada a um valor crítico para evitar tensões e descontinuidades no material final. De modo a contornar os problemas de processamento citados, este trabalho visa a síntese de resinas com elevado teor de carbono, a otimização dos ciclos

térmicos de cura e carbonização e o estudo da microestrutura provenientes dos diferentes tipos de resinas sintetizadas e diferentes tratamentos térmicos.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma rota de síntese da resina fenol-furfurílica, assim como caracterizá-la a partir de técnicas de caracterização físico-química, as quais teor de carbono fixo, teor de umidade, viscosimetria, FTIR e análise térmica, visando a obtenção de uma resina mais adequada para o processamento do carbono vítreo monolítico.

1.3. Metodologia

A seguir serão detalhadas as descrições dos capítulos que compõem este trabalho.

No capítulo 1, tem-se a introdução dos assuntos a serem tratados, com uma visão geral do trabalho. Também será mostrado os objetivos gerais e específicos atingidos com este trabalho, além do fluxograma de atividades seguido.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica do assunto e técnicas utilizadas.

No capítulo 3 tem-se a parte de procedimento experimental, as metodologias para a realização dos ensaios, ilustrando e descrevendo os principais passos.

No capítulo 4 é mostrado o desenvolvimento do trabalho, com todas as informações detalhadas e resultados obtidos na caracterização físico-química, análise térmica e espectroscopia de infravermelho. Neste capítulo são apresentados também resultados obtidos com as análises de imagens. Neste capítulo também são apresentadas propostas de alterações de parâmetros para a modificação e melhoria dos resultados.

No capítulo 5 são feitas as considerações e conclusões finais deste trabalho, apresentando a discussão dos resultados, possíveis melhorias e a importância do trabalho para o estudo em questão.

Ao final são indicadas as referências bibliográficas.

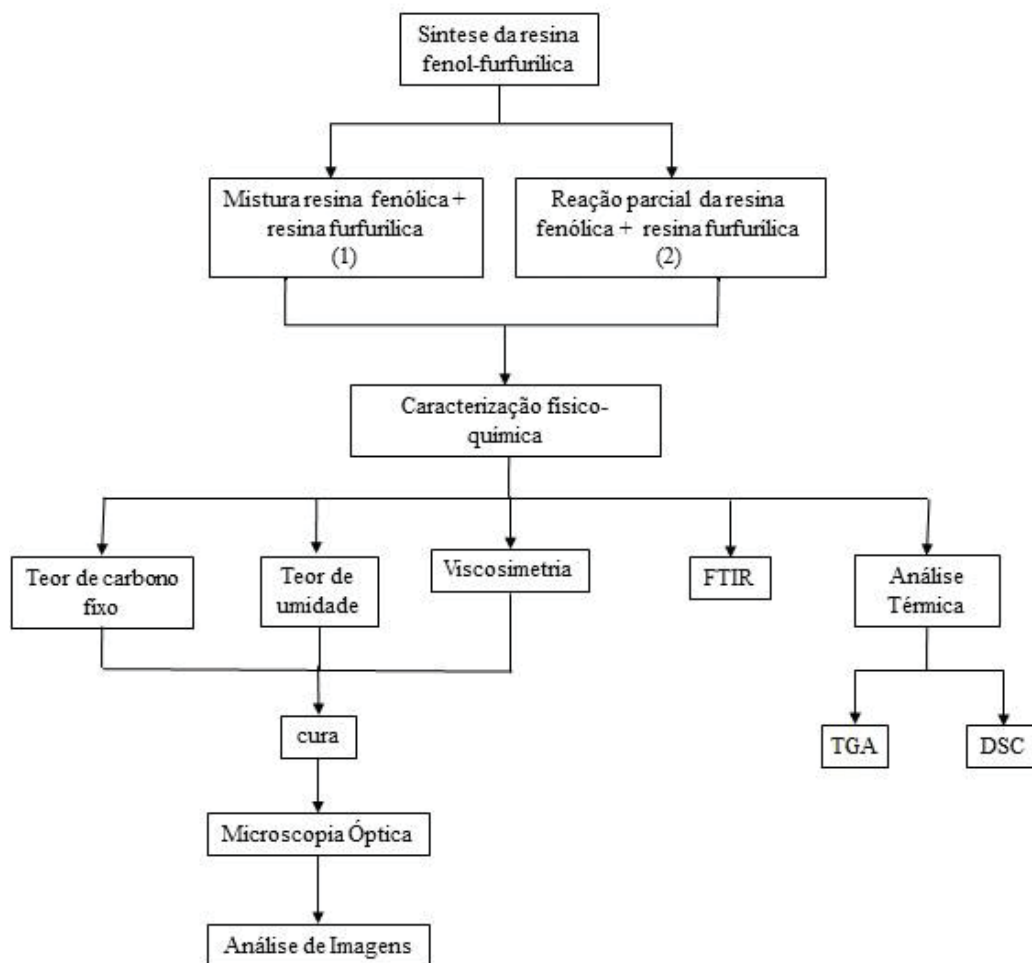


Figura 1 - Fluxograma das atividades.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais carbonosos

Os materiais carbonosos são constituídos essencialmente do elemento carbono, o qual tem como característica marcante o fato de se ligar indefinidamente com outros átomos de carbono. Estes podem ter três diferentes orbitais híbridos (sp , sp^2 e sp^3) dando origem a uma enorme quantidade de combinações e vasta variedade de materiais definidos e identificados como família do carbono (OISHI, 2009).

Precursos poliméricos quando tratados a temperaturas de pelo menos 1000°C em atmosfera inerte podem gerar materiais carbonosos. Seu processamento é considerado de alta tecnologia, pois são altamente utilizados em áreas estratégicas como aeronáutica e aeroespacial. Deste suas aplicações há obtenção de gargantas de tuberias de foguetes e freios aeronáuticos, quanto na área biomédica em implantes intra-corpóreos, como válvulas cardíacas e pontas de eletrodos de marcapasso. Para

proporcionar máximo desempenho destes componentes uma série de requisitos são exigidos demandando um rígido controle das condições de processamento, definindo microestrutura e propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do material (BOTELHO, 1998).

O carbono pode ser encontrado sob diversas formas, possuindo assim vasta diversidade de propriedades eletrônica e estrutural. Dentre suas formas encontradas podemos classificá-las em fases cristalinas, grafite e diamante. Variações em sua estrutura podem ser encontradas devido suas ligações simples, duplas e triplas carbono/carbono, pois sofrem inúmeras modificações em função da temperatura e dos sólidos desordenados metaestáveis (WANG, 2003).

As formas alotrópicas possíveis do carbono são representadas na Figura 2 (MORGAN, 2005).

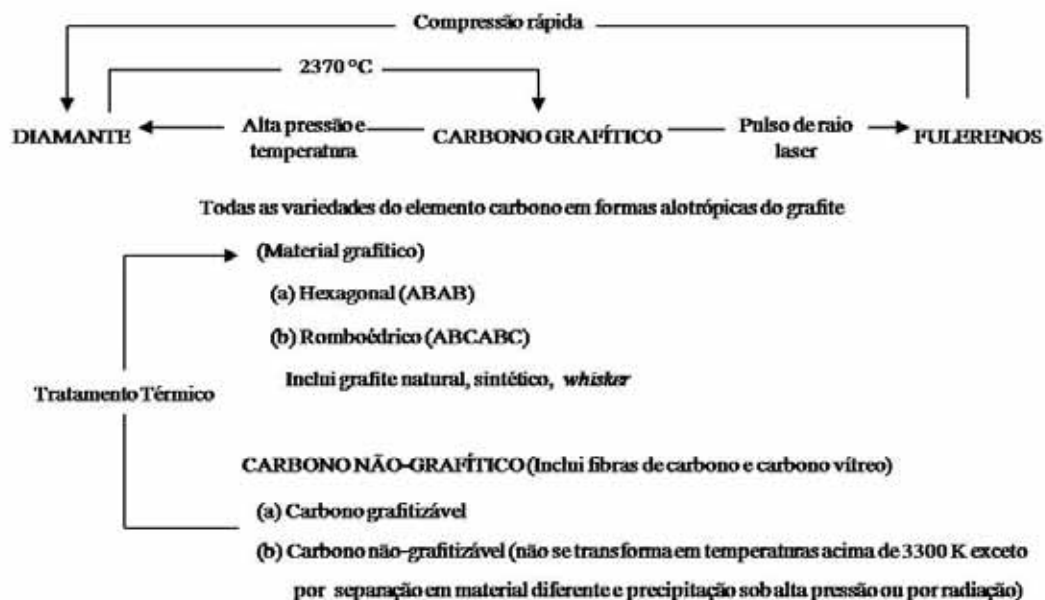


Figura 2 - Formas alotrópicas do carbono (MORGAN, 2005)

2.2. Carbono Vítreo

O carbono vítreo monolítico possui como principais características a baixa porosidade, baixa densidade e alto teor de carbono fixo sendo bastante aplicado na área aeroespacial (OISHI, 2009).

O carbono vítreo monolítico possui elevada anisotropia de suas propriedades físicas e estruturais e com permeabilidade muito baixa para líquidos e gases. As superfícies originais e de fratura têm uma aparência pseudovítrea, ou conchoidal (REINOSO, 1989).

O carbono vítreo pode ser obtido através de pirólise de resinas, tais como resina fenólica, resina furfurílica e celulose. Dentre as propriedades físicas do carbono vítreo podemos citar: baixa densidade, inércia química, porosidade interna, estabilidade térmica, impermeabilidade a gases e líquidos, condutividade elétrica e propriedades isotrópicas permitindo assim sua aplicação nas indústrias aeroespaciais, médica, mecânica, química e semicondutores industriais. Sua densidade pode variar de 1,46g/cm a 1,50g/cm (2,27g/cm para grafite de cristal unitário), independentemente da temperatura do tratamento térmico, o que indica a existência de poros termicamente estáveis na matriz. A microestrutura do carbono vítreo revela volume significativo de poros devido sua baixa densidade. A estabilidade a alta temperatura é apresentada como uma forte resistência a grafitização e crescimento do cristalito (LIM, 2004; OISHI, 2009).

Existem pelo menos três modelos que foram introduzidos para explicar a estrutura do carbono vítreo. O modelo mostrado na Figura 3, proposto em 1972 por Jenkins e Kawamura é chamado modelo *ribbonstacking*, no qual o carbono vítreo apresenta-se na forma de uma célula globular (LIM, 2004; OISHI, 2009).

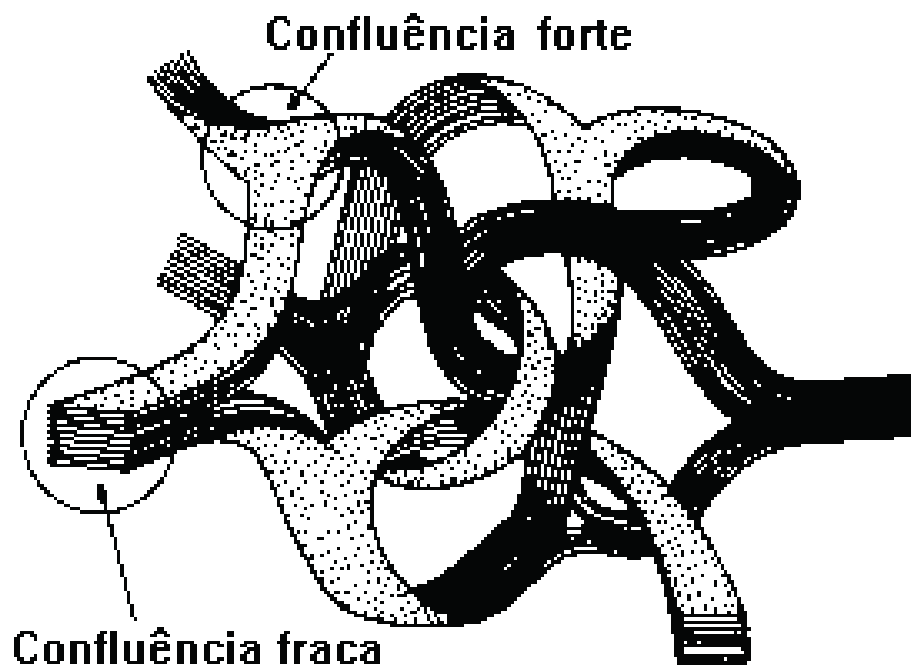


Figura 3 - Estrutura turbostrática do carbono vítreo, segundo Jenkins e Kawamura (JENKINS; KAWAMURA, 1976).

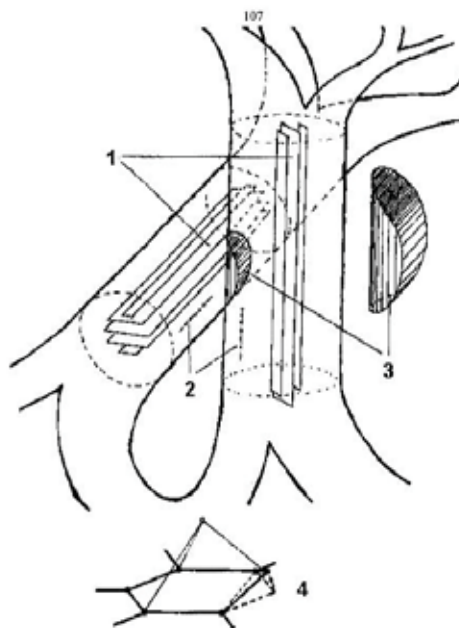


Figura 4 - Modelo da cadeia e fibras da estrutura do carbono vítreo: (1) Fibrilas grafíticas, (2) cadeias de carbeto, (3) região de cadeias não colineares coexistentes, (4) um esquema do deslocamento do átomo periférico fora da camada plana como resultado da interação com um átomo intersticial (PESIN;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

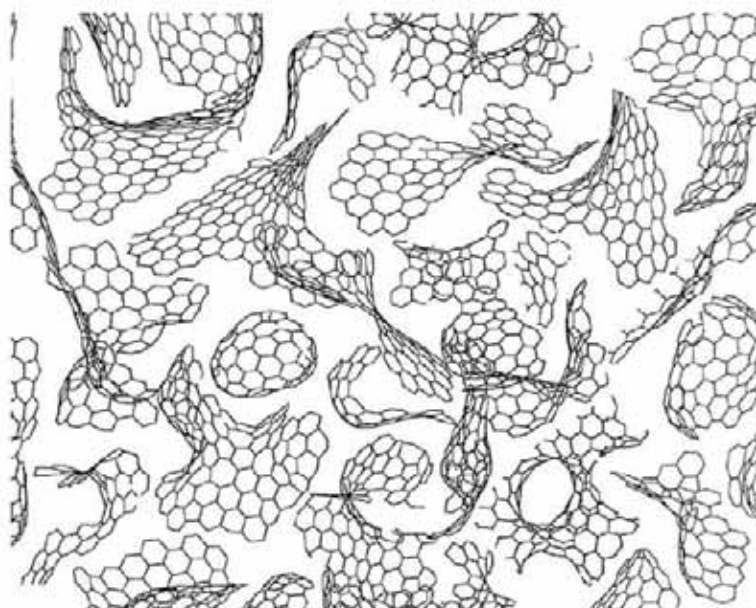


Figura 5 - Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não-grafitizável baseado no fulereno (PESIN, 2002).

Entretanto, estes três modelos não são suficientes na explicação da existência do carbono vítreo. Sendo assim, novos modelos estruturais do carbono vítreo são sugeridos. Há alguns relatos sobre a pirólise de resina furânica para fabricação do

carbono vítreo, mas informações disponíveis na literatura não são suficientes para compreender o processo de condensação dos átomos de carbono durante a pirólise. Este fato abre um largo campo para desenvolvimento de novas pesquisas para aplicações tecnológicas do material. Os modelos propostos não são completos devido à falta de ensaios experimentais voltados para validação desses conceitos (LIM, 2004; OISHI, 2009).

A presença de poros nos materiais tem efeito significativo em muitas características importantes, dentre elas massa específica e área superficial. Propriedades como módulo de elasticidade e resistência mecânica são afetadas diretamente pela presença significativa de poros no material, tornando essas propriedades inferiores quando comparadas com as propriedades do material isento de poros (GAEFKE, 2004).

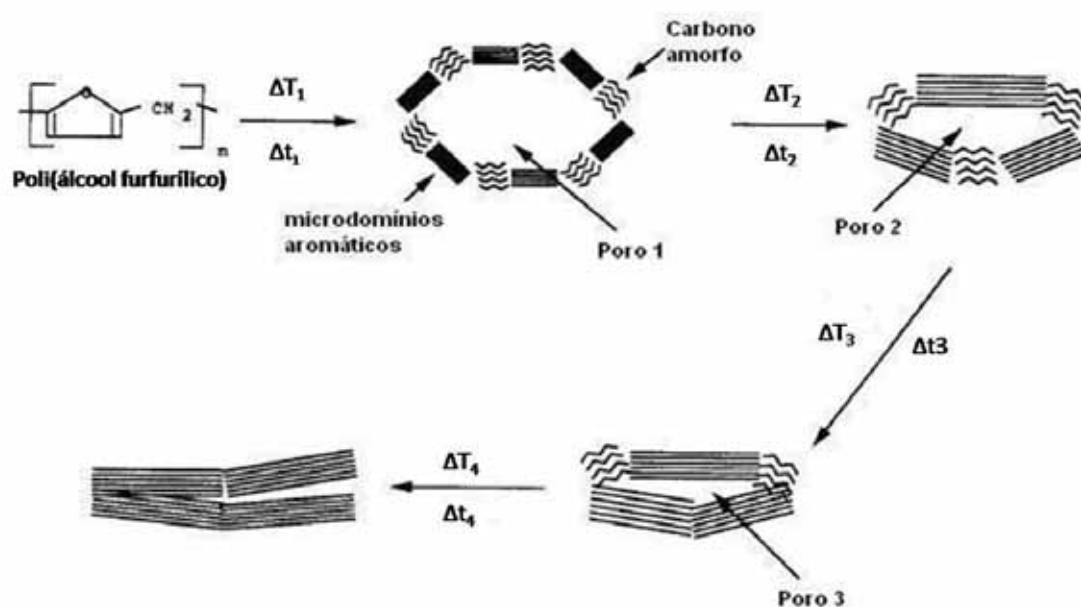


Figura 6 - Modelo para a evolução da estrutura durante a pirólise do poli(álcool furfurílico) (MARIWALA;FOLEY, 1994; WANG; YAO, 2006).

A Figura 6 mostra a formação dos microporos e as mudanças associadas a eles, em função da temperatura e do tempo de processamento do carbono vítreo obtido a partir de uma resina furfurílica comercial. Na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500°C encontra-se a formação de carbono amorfo de estrutura caótica, tamanho de poros relativamente grandes (Poro 1) e microdomínios aromáticos. Quando submetidos a temperaturas mais elevadas ou tratamento térmico extenso, os microdomínios aromáticos tornam-se maiores apresentando uma estrutura mais

ordenada a curto alcance (Poro 2). No entanto, em longo alcance, a estrutura se mantém amorfa. Com a continuação do processo de carbonização os microdomínios continuam crescendo e torna-se uma estrutura mais ordenada (Poro 3). Com o empacotamento dos microdomínios, ocorre a diminuição do tamanho médio dos poros (MARIWALA, 1994; WANG, 2006).

A carbonização de resinas fenólicas causa elevação na microporosidade, com ocorrência de maior número de microporos abertos quando em temperatura entre 700 e 800°C e conseqüentemente, ocorre uma queda da quantidade desses poros para temperaturas superiores a essa faixa. Informações acerca da formação e desenvolvimento de microporos em resinas carbonizadas são limitadas (LENGHAUS, 2002).

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

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

Tabela 1 - Características do CVM obtido a partir de resinas furfurílicas (1) e fenólicas (2).

| Características | CVM (1) | CVM (2) |
|--|---------|---------|
| Volume de poros (%) | 1-6 | 8-41 |
| Massa específica aparente (g/cm ³) | 1,45 | 0,90 |
| Massa específica real (g/cm ³) | 1,55 | 1,53 |
| Resist. elétrica ($\mu\Omega.m$) | 60 | 134 |
| Resistência à flexão (MPa)* | 170 | 39 |
| Encolhimento linear(%) | 22 | 19 |
| $d^{002}(\text{Å})^{**}$ | 4,6 | 4,6 |
| $L_c (\text{Å})^{**}$ | 10,7 | 8,4 |

*Determinado pelo método dos quatro pontos.

** Parâmetros estruturais obtidos por difração R-X.

Este carbono se caracteriza pela predominância de micro e mesoporos fechados e, principalmente devido ao processo de preparação da resina. Observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão sugerem a existência de uma distribuição uniforme de microporos (menores que 2nm) no cerne do material carbonoso vítreo. Essas observações explicam a baixa permeabilidade a gases deste material. Os poros maiores que 50nm, denominados macroporo, também são encontrados nesse material. São formados durante a fabricação, como consequência da presença de vazios no precursor polimérico, bem como a liberação de gases aprisionados e liberados após a carbonização. Porém, a presença destas descontinuidades pode ser controlada pelo processamento adequado dos precursores poliméricos (FERRARI, 1998).

Como exemplo de uma de suas principais aplicações, na área médica, por sua compatibilidade favorável com o sangue e aos tecidos moles, esse tipo de material carbonoso vem sendo utilizado comercialmente como válvulas cardíacas (FERRARI, 1998).

2.3. Resinas Fenólicas e Furfurílicas

2.3.1. Resinas fenólicas

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).

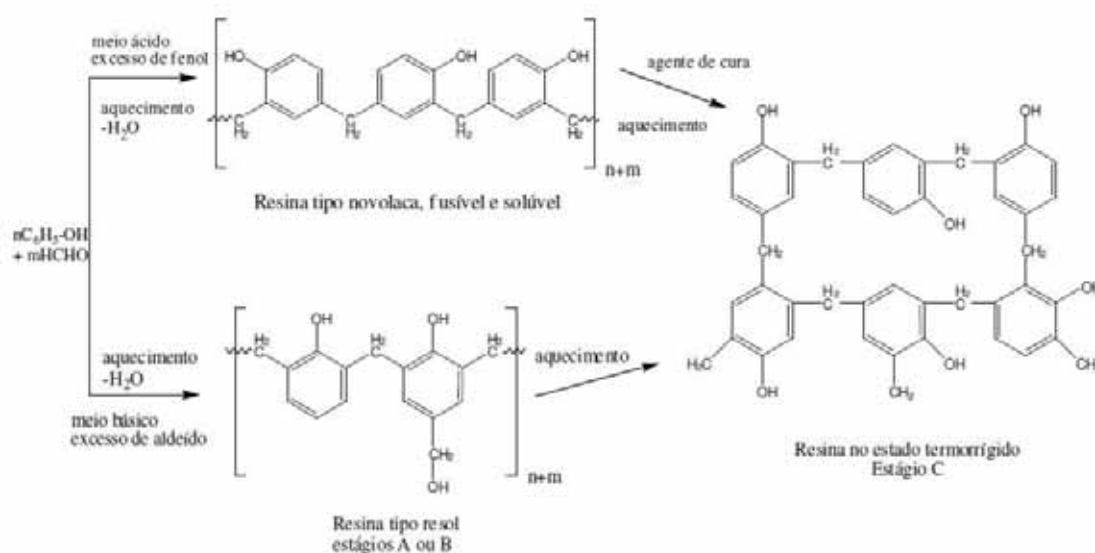


Figura 7- Etapas de formação da resina fenólica (BOTELHO, E. C., 1998).

2.3.2. 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. 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 (OISHI, 2009).

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 (OISHI, 2009).

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 (OISHI, 2009).

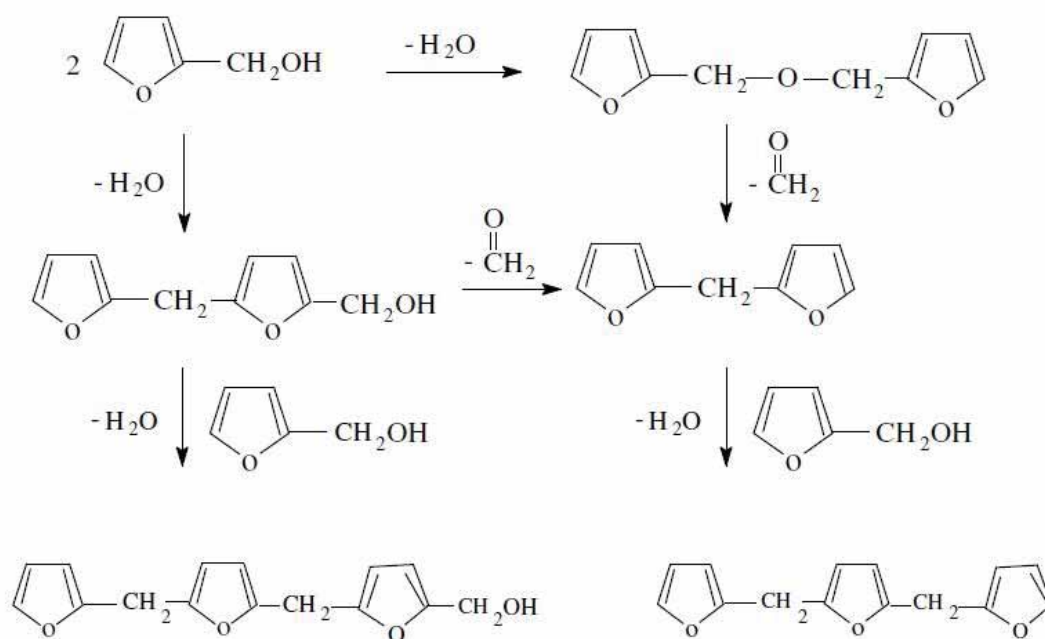


Figura 8 - Modelo de Dunlop-Peters para catálise ácida do álcool furfurílico (OISHI, S. S., 2009).

2.3.3. Resina fenol-furfurílica

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 (WUSKELL, 1981).

Armbruster (1988) realizou a síntese do terpolímero em água com um catalisador de sal metálico multivalente solúvel nesse solvente (OISHI, 2009).

Poucos estudos têm sido dirigidos ao processo químico que ocorre quando uma mistura de resina fenólica e furfurílica são curadas, também há poucas informações sobre a carbonização desse tipo de resina fenol-furfurílica. 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 (ZHANG, 1999).

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 (resíduos de carbono resultante de tratamento térmico livre de oxigênio). Essas resinas têm sido também empregadas como matrizes poliméricas precursoras na obtenção de composto carbono-carbono, materiais nanoestruturados e materiais refratários nas indústrias de alumínio e aço (ZHANG, 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, 1997; ZHANG, 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 Ressonância Magnética

Nuclear (RMN) de ^{13}C indicam que ocorrem ligações entre a novolaca e o álcool furfurílico, vias pontes metilênicas. Na Figura 9 são apresentadas as estruturas químicas dos compostos citados e na Figura 10 são apresentadas as estruturas químicas de possíveis produtos formados a partir da reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico (ZHANG, 1998).

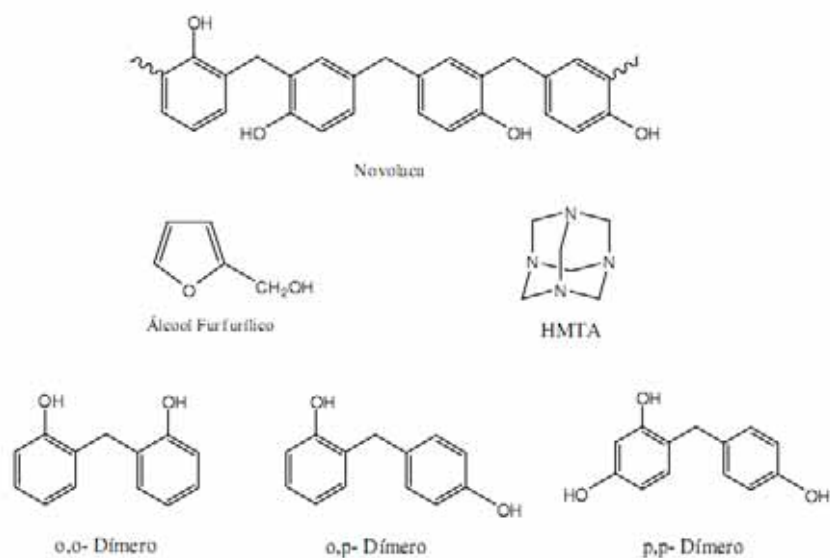


Figura 9 - Estruturas químicas da resina novolaca, álcool furfurílico, HMTA e os dímeros: orto-orto; orto-para; e para-para (ZHANG, 1998).

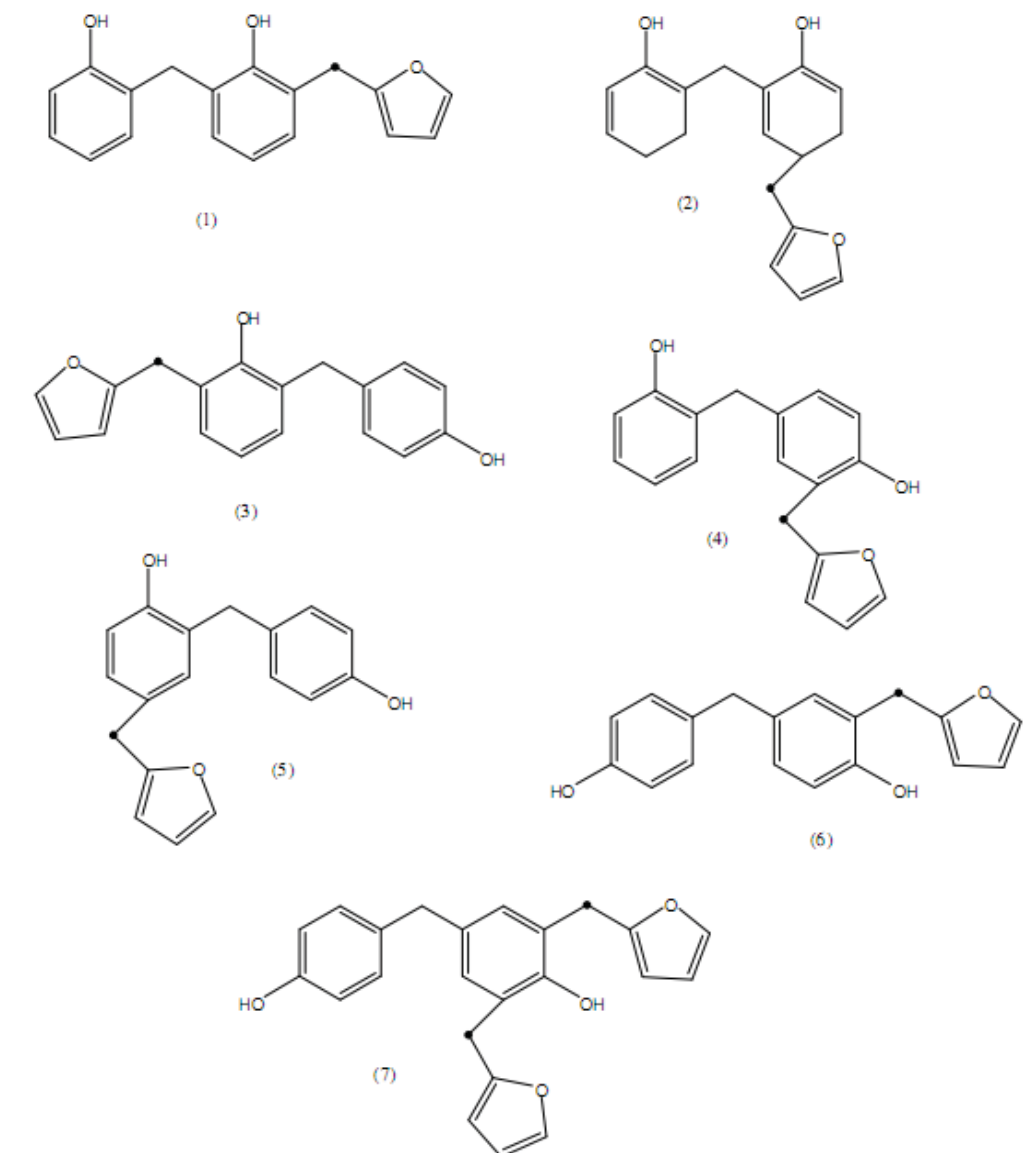


Figura 10 - Estruturas químicas de possíveis produtos formados na reação entre dímeros/HMTA/álcool furfúrico (ZHANG, 1998).

2.4. Análise Térmica

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de diversos estudos. É difícil encontrar uma área da ciência e tecnologia em que as técnicas de análise térmica não foram ou não podem ser aplicadas. Deve ser notado que, em muitos casos, o uso de uma única técnica de análise térmica não é suficiente pra fornecer informações sobre um dado sistema. Informações adicionais são exigidas e podem ser conseguidas, associando os resultados obtidos entre

duas ou mais técnicas termoanalíticas. Por exemplo, é muito comum se completar dados gerados pela técnica de DTA ou DSC com os dados de TGA (LUCAS, 2001).

Em muitas situações, para solução de problemas, é necessário associar os resultados de análise térmica aos resultados obtidos por outras técnicas convencionais físico-químicas e analíticas. Por exemplo, o emprego da técnica de FTIR pode ser útil na separação, detecção e análise de produtos voláteis gerados durante o processo de decomposição térmica. O FTIR também pode ser utilizado para solucionar problemas de caracterização de materiais, assim como identificar produtos com o objetivo de se definir procedimentos de incineração de resíduos industriais (CANEVAROLO, 2004).

No presente trabalho as técnicas de FTIR e de análises térmica utilizadas não estão diretamente associadas, pois os produtos residuais gerados pela termogravimetria não foram analisados por FTIR.

2.4.1. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura que começam a se decompor, acompanhar processos de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc (CANEVAROLO, 2004).

A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min (LUCAS, 2001).

Para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados experimentos mediante uma termobalança (associação forno + balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc. As curvas geradas fornecem informações acerca da estabilidade térmica da amostra, da

composição e da estabilidade de compostos intermediários e do produto final. Ao longo do processo térmico a amostra libera um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc; ou pode interagir com o gás da atmosfera do forno resultando em processo de ganho de massa, tais como absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos, etc (CANEVAROLO, 2004).

Polímeros quando submetidos a um tratamento térmico podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar com liberação de produtos voláteis (LUCAS, 2001).

As Figuras 11 e 12 mostram exemplos de curvas geradas de TG e sua derivada encontradas na literatura das resinas precursoras.

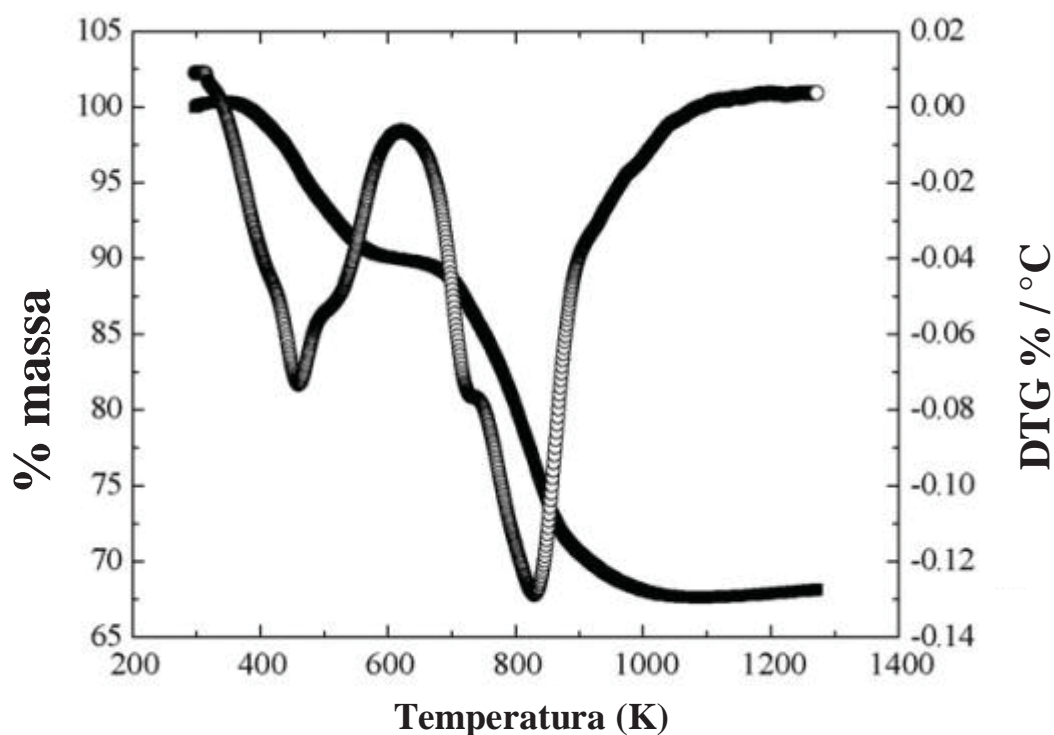


Figura 11 - Curva TG e DTG para a resina fenólica a taxa de aquecimento 10°C/min (LI, W., 2008).

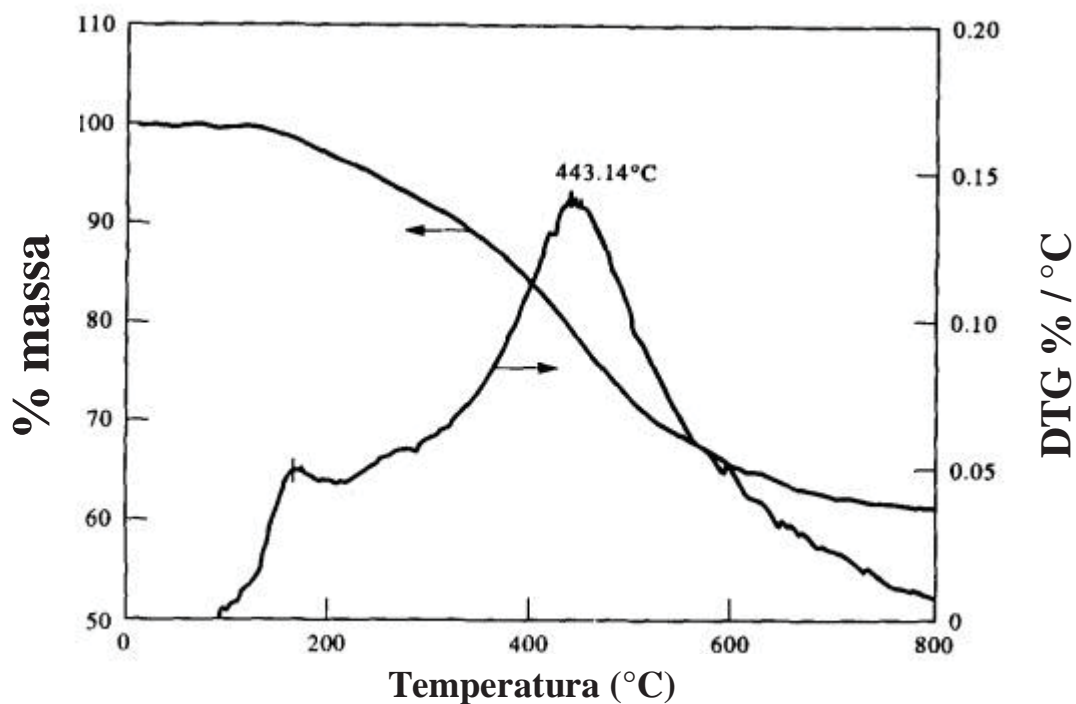


Figura 12 - Curva TG e DTG para a resina furfúrica a taxa de aquecimento 3°C/min (MA, C.C.M., 1995)

2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas obtidas através desta técnica representam a quantidade de energia elétrica fornecida ao sistema. As áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. A calibração do instrumento irá permitir a determinação quantitativa da capacidade calorífica de uma amostra. Isto é obtido por meio de uma análise em que a amostra é uma substância padrão, isto é, tem-se os valores da temperatura de fusão e do calor de fusão bem determinados e padronizados (LUCAS, 2001).

A Figura 13 mostra a representação correta de uma curva de DSC de fluxo de calor, em função da temperatura. A Figura 14 demonstra o comportamento da curva DSC para a resina furfúrica encontrada na literatura.

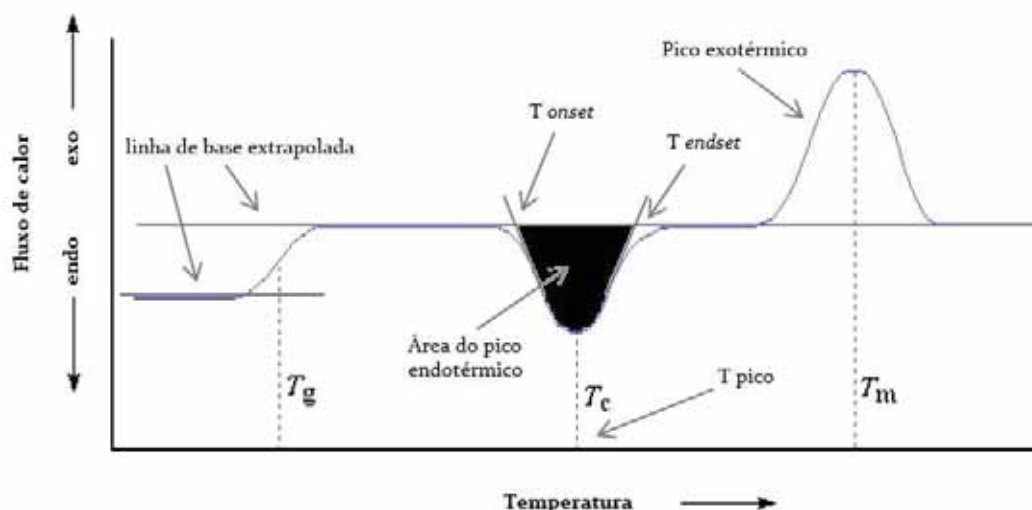


Figura 13- Apresentação de uma curva DSC.

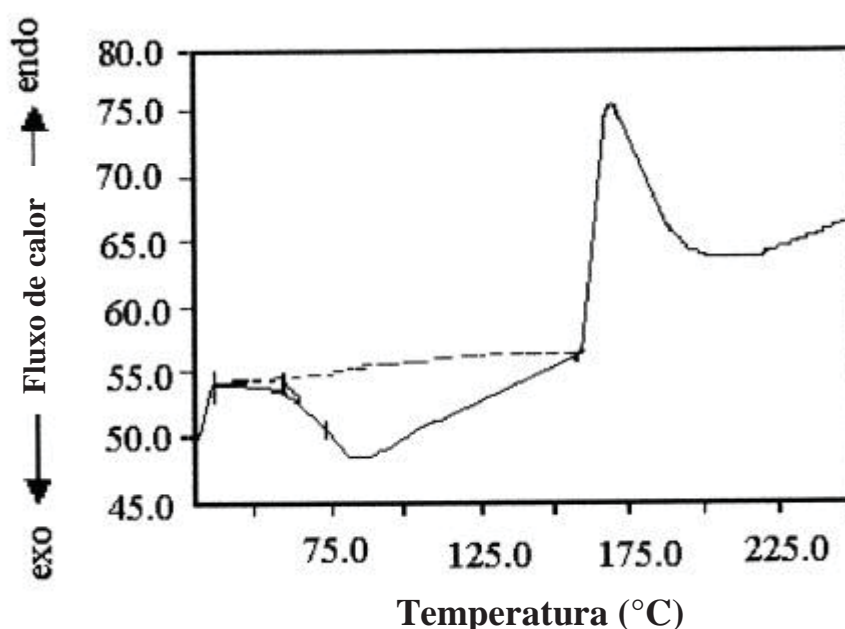


Figura 14 - Curva DSC para resina furfurílica (BOTELHO, E.C.; SCHERBAKOFF, N., 2001).

2.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional torna-se uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula (CANEVAROLO, 2004).

Em polímeros, que contêm número elevado de átomos, conhecendo-se apenas o espectro IR, é inviável efetuar o cálculo de coordenadas normais. Assim, a interpretação

espectral é feita empiricamente, comparando-se as frequências vibracionais observadas com as frequências fundamentais dos grupos funcionais característicos, com base nas frequências do monômero, do oligômero e de substâncias homólogas. A utilização de informações de técnicas complementares como difração de raios-X, análise térmica, ressonância nuclear magnética, espectros de absorção no visível e ultravioleta, também podem contribuir para consistência da atribuição espectral (LUCAS, 2001).

Uma ajuda valiosa na interpretação espectral é a observação atenta do espectro quanto às características da banda referentes à: intensidade relativa, à largura, à forma, ao deslocamento, ao desdobramento e à frequência da banda. Estes parâmetros são importantes e podem dar indicações sobre mudanças estruturais, sobre efeitos de conjugação com grupos adjacentes, os efeitos de ligação de hidrogênio e os acoplamentos com outras vibrações normais na amostra (CANEVAROLO, 2004). Nas Figuras 15 e 16 são mostradas os espectros de FTIR encontradas na literatura para as resinas precursoras.

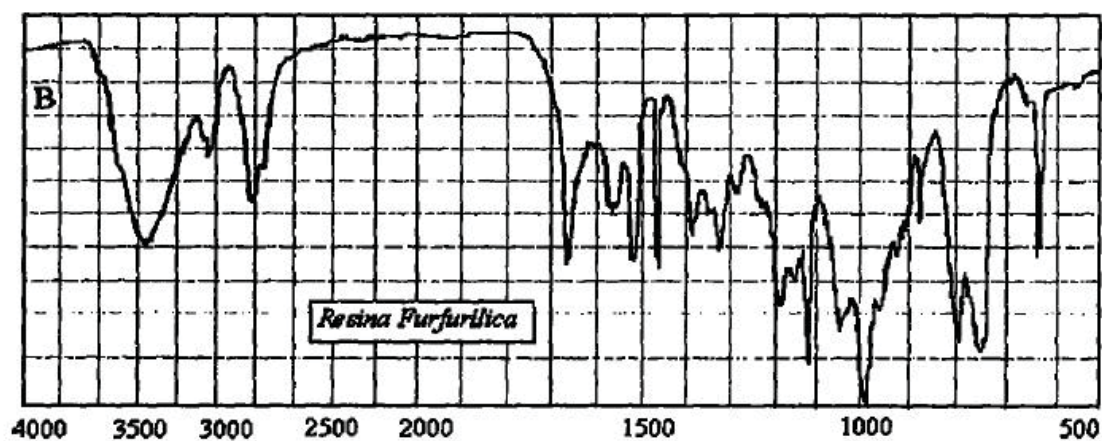


Figura 15 - Curva FTIR para resina furfurílica encontrada na literatura (BOTELHO, 2001).

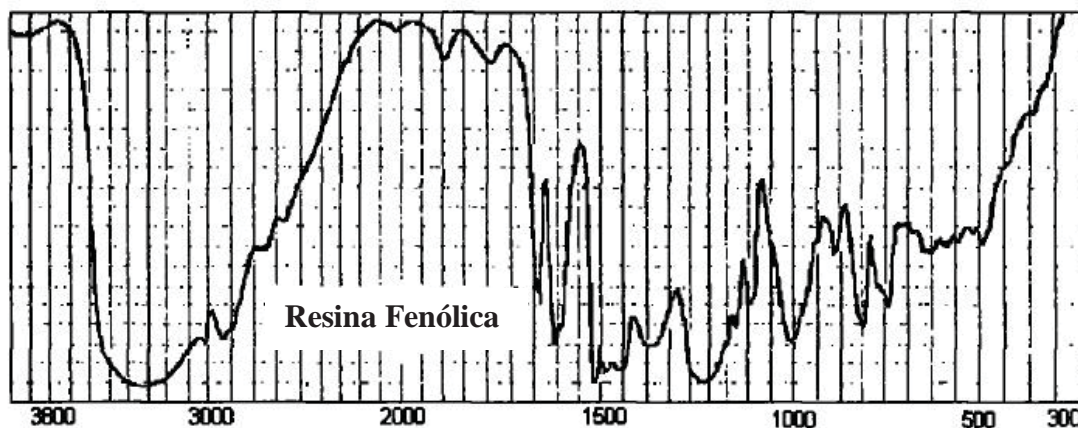


Figura 16 - Curva FTIR para resina fenólica resol encontrada na literatura (BOTELHO, 2001).

3. Procedimento Experimental

3.1. Síntese da resina fenol-furfurílica

A rota escolhida para a síntese da resina fenol-furfurílica é 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 (NaOH). 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 é conduzida em um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético. Usa-se 3,0 g de solução hidróxido de sódio como catalisador na proporção de 3,0 g de NaOH/60g de fenol. Procede-se a reação do fenol com formaldeído na temperatura de 90-95°C, durante 30 minutos em banho de glicerina. Em seguida, a reação é resfriada até temperatura ambiente e, então, adiciona-se o álcool furfurílico. A mistura é então aquecida até 50°C e deixada sob agitação até atingir viscosidade dinâmica em torno de 1000 mPa.s. Em seguida, a resina é resfriada e neutralizada com ácido sulfúrico diluído (0,6mL de H₂SO₄/18ml de água) até que o pH da resina esteja em torno de 6-7. O pH é medido no sobrenadante retirado após a decantação do polímero recém-sintetizado.

Anteriormente eram sintetizados três tipos de resinas fenol-furfurílica, variando-se a proporção molar de álcool furfurílico e mantendo-se constante a razão

fenol:formaldeído:álcool furfurílico. Tendo em vista resultados obtidos de trabalhos anteriores, a síntese da resina fenol-furfurílica segue atualmente a proporção molar 1:2:1. Esta tem sido utilizada por fornecer melhores resultados.

A água presente nas amostras de resinas fenol-furfurílica é eliminada através da realização da destilação à pressão reduzida, à temperatura de, aproximadamente, 60°C. Para este procedimento, utiliza-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 é repetido até que a umidade esteja em torno de 5%. Em trabalhos anteriores essa eliminação era feita de forma parcial, adicionando-se metanol anidro na proporção de 30 mL de metanol/100g de resina antes de ser realizada a destilação, porém através de testes experimentais consegue-se inibir a utilização do metanol.

A síntese parcial foi conduzida em um balão de três bocas equipado com condensador de refluxo, agitador magnético em banho de glicerina e termômetros inseridos no banho e na reação, de acordo com a Figura 17.



Figura 17- Condução da reação.

Parte da resina FF 1:1 foi levada ao misturador ultrassônico Ultrasonic High Intensity, modelo Sonics Vibra Cell 500watt. em dois tempos de 4 minutos com pulsação 20on/5off e amplitude 30%.

3.2. Viscosidade

A determinação da viscosidade dinâmica das amostras de resinas é realizada à temperatura ambiente, utiliza-se um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro (Figura 18), adaptado com o fuso SC4-27 e com o tubo (chamber) de alumínio (Figura 19), 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 é de, aproximadamente, 10 mL. A velocidade de rotação do fuso é 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 18 - Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.

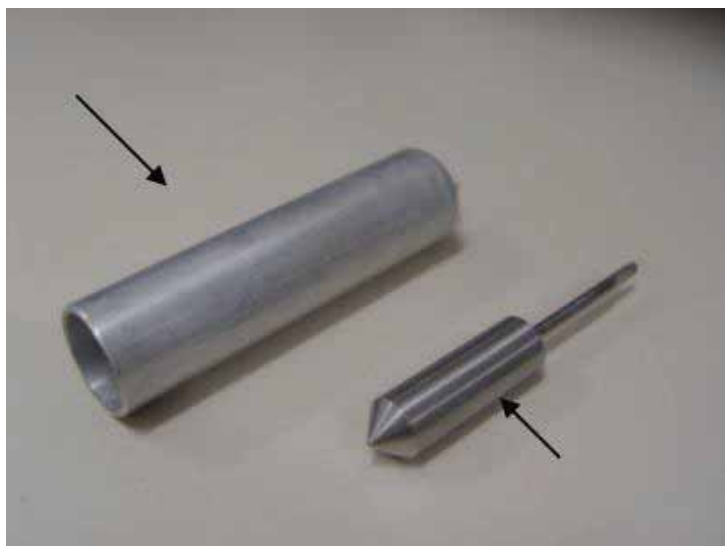
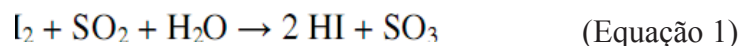


Figura 19 - Fusos SC4-27 e tubo (chamber) de alumínio do viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+Pro.

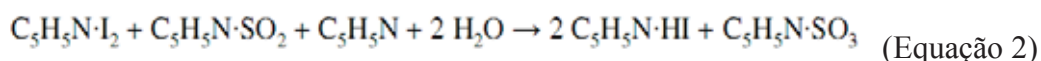
3.3. Teor de umidade

A reação de Karl Fischer se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água, conforme Equação 1. 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_2 e sim a água.

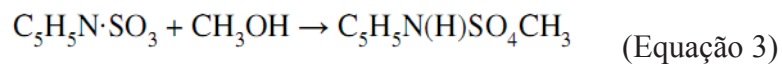


Esta reação pode ser usada para a determinação de água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos produzidos forem neutralizados por uma base. No início a piridina é utilizada como base, mas devido à sua toxicidade, esta tem sido substituída pelo imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$).

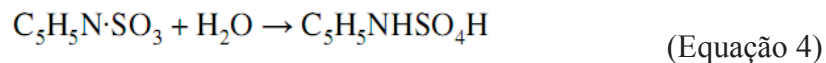
A reação é realizada em meio anidro (geralmente em metanol) e para que a reação se complete é necessário deslocar o equilíbrio para direita, neutralizando o ácido formado, conforme Equação 2.



O excesso de metanol favorece a formação do radical sulfato de metil alcalino segundo a Equação 3:



A falta de metanol no meio reacional pode levar à reação paralela abaixo, conforme Equação 4, gerando um consumo de água e, conseqüentemente, introduzindo erros na análise.



O teor de umidade das resinas é determinado por meio de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab (Figura 20), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para este procedimento, utiliza-se um reagente Karl Fischer sem piridina (5mg H₂O/mL) e álcool metílico anidro.



Figura 20 - Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.

3.4. Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo é determinado via ensaio gravimétrico de acordo com a norma ASTM D3172-07a. As amostras de resina são curadas em uma estufa a 60°C por 15 horas, 80°C por 2 horas e 100°C por 2 horas. Após a cura, as amostras são trituradas em um moinho de bolas e passadas por uma peneira de 60 mesh. O cálculo do teor de carbono fixo a partir desta análise é realizado subtraindo-se do valor de 100, as porcentagens de umidade, materiais voláteis (MV) e cinzas, previamente determinadas, conforme apresentado na Equação 5.

$$C_{\text{fixo}} = 100 - \text{Cinzas} - MV - \%H_2O \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: C_{fixo} – teor de carbono fixo em %

Cinzas – teor de cinzas em %

MV – teor de materiais voláteis, em %

$\%H_2O$ – teor de umidade em %

A determinação do teor de umidade é baseada na norma ASTM D3173-08. Nesta metodologia utiliza-se uma massa de aproximadamente 1,0g de amostra de resina curada, pesada em cadinhos de porcelana. Em seguida os cadinhos são inseridos em uma estufa pré-aquecida a 104-110°C por 1 hora. Após esta primeira etapa o material é resfriado em um dessecador e pesado sendo o teor de umidade calculado a partir da Equação 6.

$$\% H_2O = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: A = massa da amostra utilizada (g)

B = massa da amostra resultante após o aquecimento (g)

O método para a determinação do teor de cinzas é baseado na norma ASTM D 3174-04. Uma alternativa deste método consiste na utilização de uma amostra seca do teste de determinação de umidade (ASTM D3173). Este método consiste no aquecimento gradual de 1,0 g de resina curada em um forno mufla a uma taxa na qual a temperatura atinja 450 a 500°C após 1 hora. Em seguida as amostras são aquecidas até que a temperatura de 700 a 750°C seja atingida no final da segunda hora do processamento, sendo a amostra deixada nesta temperatura por mais 2 horas. O cadinho com o resíduo é então removido da mufla, resfriado em um dessecador e pesado. O teor de cinzas é calculado pela Equação 7.

$$\% \text{ cinzas} = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

onde: A = massa do cadinho com o resíduo (g)

B = massa do cadinho vazio (g)

C = massa da amostra utilizada (g)

O teor de materiais voláteis é determinado baseando-se na norma ASTM D 3175-07. Este método consiste na queima de, aproximadamente, 1,0 g da amostra, em um forno mufla a $950 \pm 20^\circ\text{C}$, durante sete minutos, utilizando um cadinho de 10 mL com tampa. O material é resfriado com a tampa e pesado assim que estiver frio. A perda de massa é calculada pela Equação 8 e o teor de materiais voláteis é, então, calculado pela Equação 9.

$$\text{Perda de massa \%} = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: A = massa da amostra utilizada (g)

B = massa da amostra após a queima (g)

$$\% \text{ Materiais Voláteis} = C - D \quad (\text{Equação 9})$$

Onde: C = perda de massa %

D = Umidade %

3.5. Análise Térmica

Foram realizadas as análises de termogravimetria com o intuito de avaliar o teor de voláteis e resíduos nas amostras, assim como identificar a temperatura de início de degradação para as diferentes resinas fenol-furfurílica.

Os ensaios termogravimétricos foram executados no equipamento da Seiko, modelo TGA/DTA 6200, que se encontra no laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para todas as análises utilizou-se uma massa de aproximadamente 10mg da resina em panelinhas de platina, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo constante de nitrogênio (100 mL/min). Trabalhou-se na faixa de temperatura entre 30-1000°C. As curvas de TGA foram coletadas e analisadas no próximo tópico.

Para os ensaios de calorimetria diferencial exploratória foi utilizado o equipamento da Seiko, modelo 6220, que se encontra no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para todas as análises utilizou-se massa de aproximadamente 5mg, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. A faixa de temperatura de trabalho foi de 30-250 °C e fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min). Os resultados foram coletados e discutidos no próximo tópico.

3.6. FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Instruments, modelo Spectrum 100, pelo uso da técnica de Refletância Total Atenuada (ATR). O equipamento utilizado se encontra no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá.

3.7. Microscopia óptica

Após cura da resina fenol-furfúrica a amostra foi lixada com lixas d'água de gramaturas 400, 600 e 1200. Em seguida a amostra foi polida com suspensão de alumina de 0,5 μm . As análises das superfícies embutidas foram realizadas em um microscópio óptico Nikon modelo EPIHOT 200 com câmara de vídeo para captura de imagens digitais. O programa Image J foi utilizado para as análises de imagens.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização físico-química

A Tabela 2 apresenta os resultados para as resinas fenol-furfúrica e fenol-formaldeído-furfúrica.

Tabela 2- Características físico-químicas a temperatura ambiente.

| Resina | Viscosidade (mPa.s) | pH |
|----------|---------------------|------|
| FF 1:1 | 1591 | 7,12 |
| FF 1:2:1 | 7750 | 5,35 |

O teor de carbono fixo, Tabela 3, foi determinado via ensaio gravimétrico de acordo com a norma ASTM D 3172-07a, utilizando a Equação 5.

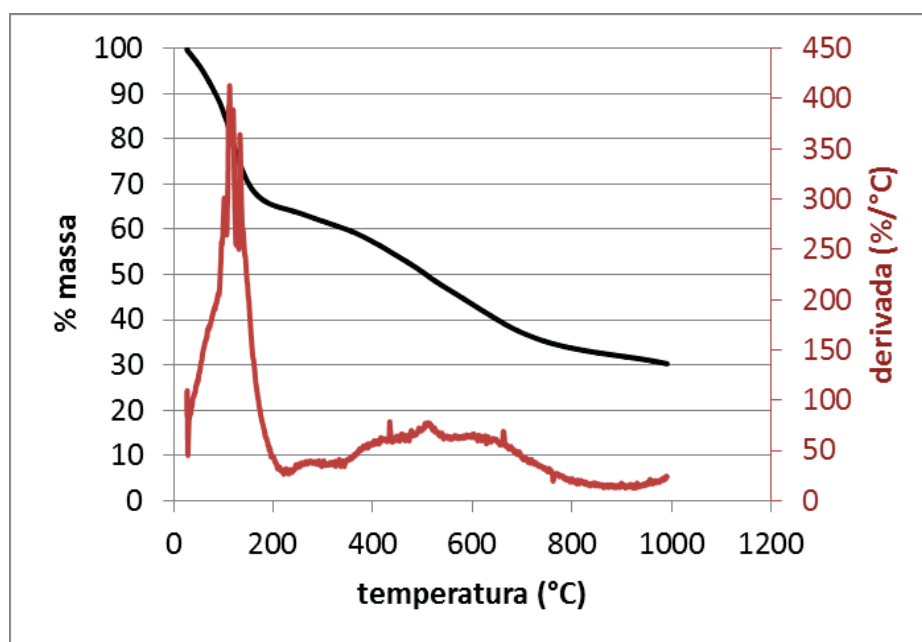
Tabela 3- Características físico-químicas após carbonização.

| Resina | %Umidade | %Cinzas | %MV | %Cf |
|----------|-------------|-----------|------------|------------|
| FF 1:1 | 3,22 ± 0,06 | 6,1 ± 0,3 | 50,6 ± 0,2 | 40,1 ± 0,4 |
| FF 1:2:1 | 4,70 ± 0,06 | 6,9 ± 0,2 | 47,9 ± 0,1 | 40,5 ± 0,2 |

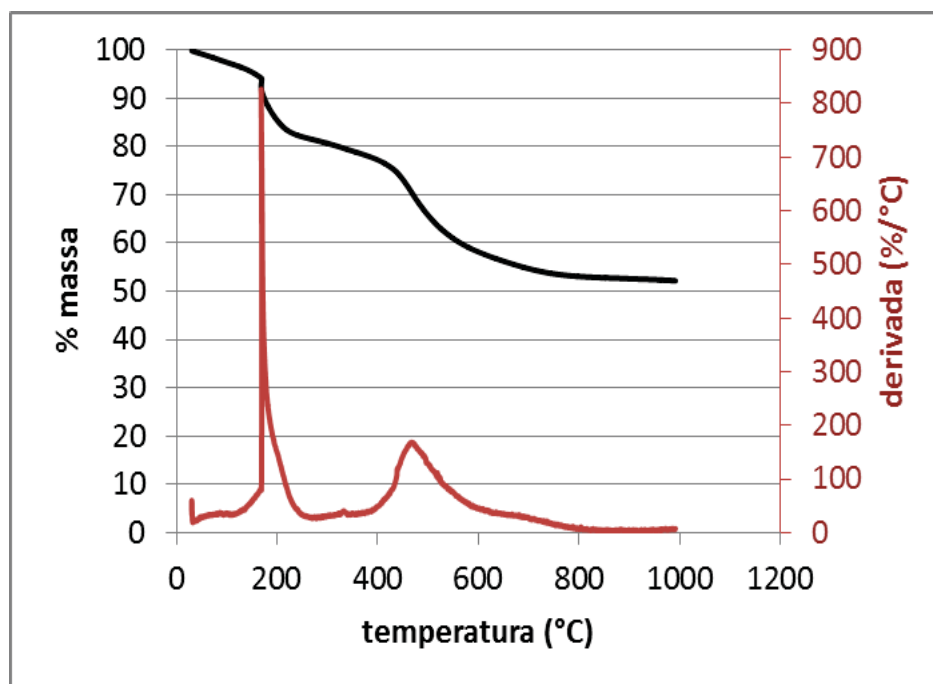
4.2. Análise térmica

4.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 21 apresenta as curvas características das análises de TGA da resina fenol-furfurílica obtida pela mistura da resina fenólica e furfurílica na proporção em massa de 1:1 (FF 1:1), e da resina fenol-formaldeído-furfurílica sintetizada obtida na proporção molar 1:2:1 (FF 1:2:1).



(a)



(b)

Figura 21 - Curvas de TGA e suas derivadas para as amostras de resinas: a) FF1:1 e b) FFF1:2:1.

Observa-se a ocorrência de dois picos de perda de massa bem definidos nas duas resinas analisadas. O primeiro pico em torno de 100 a 200 °C na resina FF 1:1 e em torno de 200 °C na resina FF 1:2:1, está relacionado com a saída de água da resina. O segundo pico entre 300 e 800 °C na resina FF 1:1 e entre 400 e 600 °C na resina FF 1:2:1 está relacionado com a liberação de CH_4 , CO , CO_2 , H_2 e água.

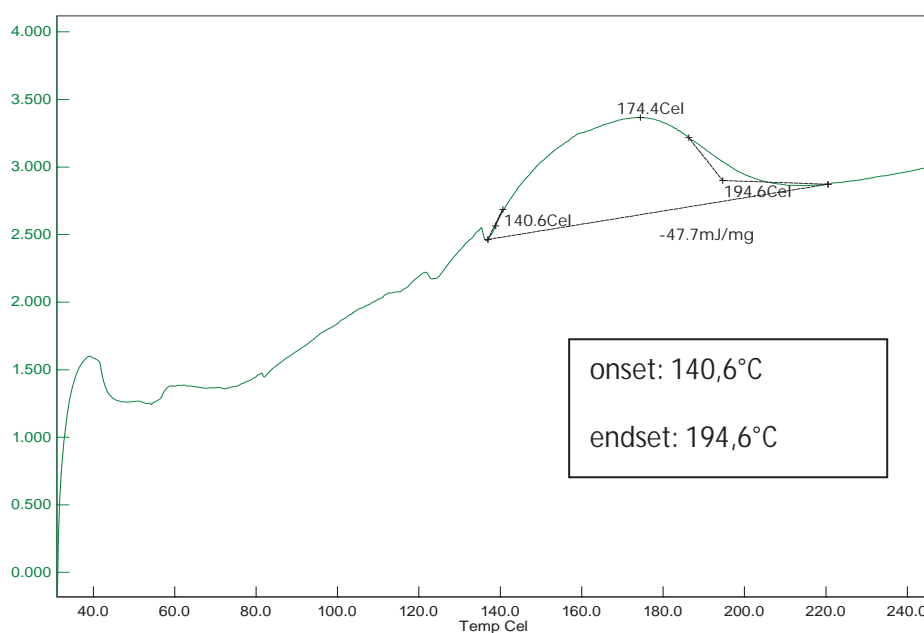
A queda de massa mais acentuada na resina FF 1:1 influenciou no teor de carbono fixo que ficou em 31,4 %, enquanto que a resina FF 1:2:1 obteve um teor de 52,5% como mostra a Tabela 4. Os valores obtidos pela norma ASTM ficaram divergentes já que é um valor intermediário aos valores obtidos por TGA (40%), e que não mostraram variação entre as duas resinas analisadas.

Tabela 4- Comparação do teor de carbono fixo por TGA e pela norma ASTM das resinas fenol-furfúricas.

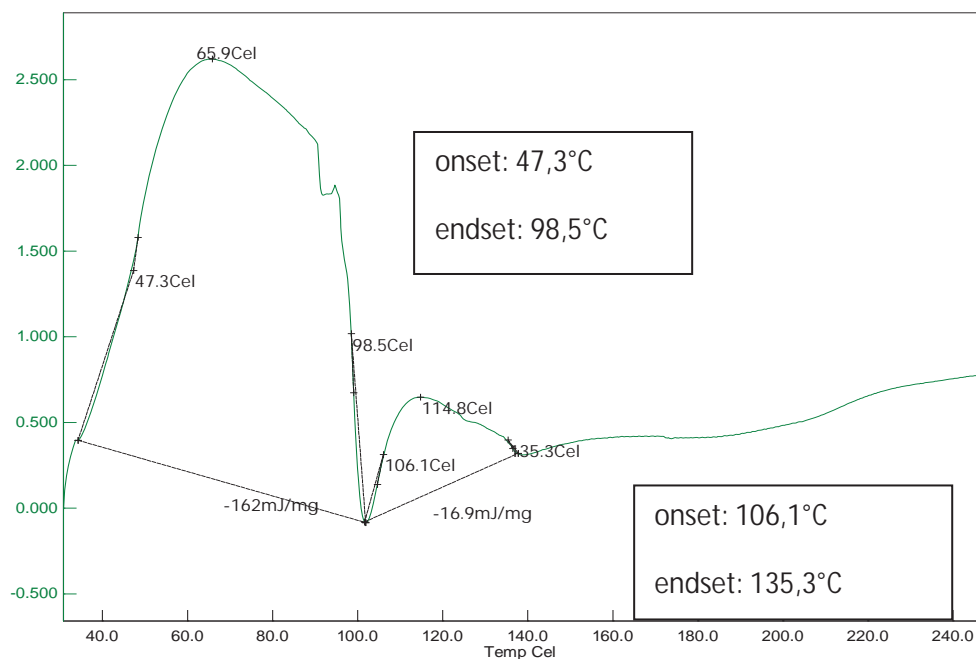
| Resina | Teor de carbono fixo por TGA (%) | Teor de carbono fixo pela norma ASTM |
|----------|----------------------------------|--------------------------------------|
| FF 1:1 | 31,4 | 40,1 |
| FF 1:2:1 | 52,5 | 40,5 |

4.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 22 apresenta as curvas de DSC das amostras FF 1:1 e FF 1:2:1. É possível observar que as temperaturas de início de cura das resinas apresentadas são bem distintas o que leva a necessidade de realizar ciclos de cura diferentes para as duas amostras. Devido a cura da resina FF 1:2:1 ocorrer em uma ampla faixa de temperatura houve sobreposição de eventos exotérmicos (cura) e endotérmicos (evaporação da água) como pode ser visto na Figura 22b. Desse modo foi considerado um único evento com início de cura em 47,3 °C, final de cura em 135,3 °C e entalpia de 178,9 mJ/mg.



(a)



(b)

Figura 22 - Curvas DSC para as resinas fenol-furfurilica: a) FF1:1 e b) FF1:2:1.

A Tabela 5 apresenta os valores de temperatura de *onset*, *pico*, *endset* e variação de entalpia das resinas analisadas. Observa-se que a exotermia da cura da resina FF1:2:1 ($\Delta H = 178,9$ J/g) é maior que o apresentado pela resina FF 1:1 ($\Delta H = 47,7$ J/g). Estes resultados de entalpia indicam que a reação de cura da resina FF 1:2:1 deve ser conduzida de maneira mais lenta, de modo a minimizar danos como porosidades e microtrincas e tensões térmicas no material curado.

Tabela 5- Dados por DSC das resinas fenol-furfurilica estudadas.

| | FF 1:1 | FF 1:2:1 |
|---------------------|--------|----------|
| <i>Tonset</i> (°C) | 140,6 | 47,3 |
| <i>Tpico</i> (°C) | 174,4 | ---- |
| <i>Tendset</i> (°C) | 194,6 | 135,3 |
| ΔH (J/g) | - 47,7 | -178,9 |

A partir destes valores foi estabelecido o ciclo de cura apropriado para cada resina, visto que a reação de síntese da resina FF 1:2:1 demonstrou exotermia muito elevada e exigindo maior tempo de reação e tempo suficiente para a liberação de voláteis em cada temperatura, como mostra a Tabela 6. A partir da temperatura de *onset* e *endset* foi escolhida a temperatura de início e final de cura. Escolheu-se também uma temperatura intermediária próxima a temperatura de pico. Devido a maior exotermia da resina FF 1:2:1 e por esta não apresentar uma temperatura de pico definida, optou-se pela inclusão de mais patamares de temperatura para que a cura fosse realizada de forma lenta.

Tabela 6- Estabelecimento do ciclo de cura para a resina FF1:1 e FF1:2:1.

| Resina | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|-------------------|------------------|-----------|
| FF1:1 | 100 | 2 |
| | 140 | 2 |
| | 180 | 2 |
| | 200 | 2 |
| Fenol-Furfurílica | 40 | 2 |
| | 60 | 2 |
| | 80 | 2 |
| | 100 | 2 |
| | 120 | 2 |
| | 140 | 2 |

4.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Na Figura 23 são mostrados os espectros das resinas fenol-furfurílicas líquidas comparadas com as bandas reveladas pelas resinas furfurílica e fenólica. A banda 2920 cm^{-1} observada no espectro da resina fenólica demonstrou-se atenuada para as demais resinas; são os grupamentos de hidrocarbonetos saturados, indicando o estiramento assimétrico de C-H. A banda observada para a resina fenólica em 1220 cm^{-1} refere-se a vibrações de grupos C-C-OH e são também observadas nas resinas fenol-furfurílica. Encontramos picos coincidentes para as quatro resinas em torno de 1000 cm^{-1} relativo a estiramentos dos grupos C-O do anel furano ou C-O-H do álcool. O pico acentuado em

890 cm^{-1} observado para a resina fenólica volta a aparecer apenas na resina FF 1:2:1 e em menor intensidade. Este pico pode ser atribuído a posição 1,2,4-anel benzeno substituído. Na banda em torno de 715 cm^{-1} , ligações C-H assimétricas do anel furano, o pico intenso encontrado para a resina furfurílica de referência é atenuado para ambas resinas fenol-furfurílica.

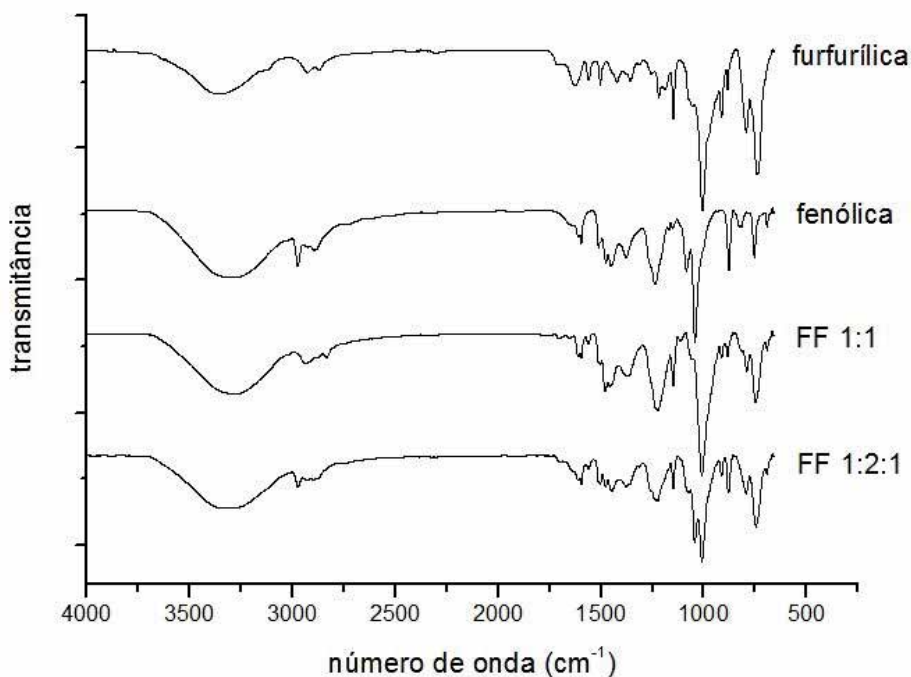


Figura 23- Espectros FTIR das resinas fenólica e furfurílica utilizadas como referência e das resinas fenol-furfurílica FF 1:1 e FF 1:2:1.

Na Figura 24 os espectros revelam o comportamento vibracional da resina fenol-furfurílica líquida (FF 1:1) e após sofrer processo de cura (FF 1:1 curada). Em geral, observou-se certa atenuação do espectro após cura. Em 780 cm^{-1} ligações do tipo C-H de fora do plano do anel furano são reveladas em ambas resinas. Os estiramentos mais relevantes, em 1000 cm^{-1} , referem-se aos estiramentos dos grupos C-O do anel furano ou C-O-H do álcool. Estiramento de grupos $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ são revelados pelos picos entre $1215-1180\text{ cm}^{-1}$. Entre $1515-1610\text{ cm}^{-1}$ revelam-se os estiramentos de ligações do tipo C=O. Em 3120 cm^{-1} o pico estreito para o espectro da resina FF 1:1 no estado líquido é menos acentuado quando a resina encontra-se curada; este pico é referente ao segmento alifático C-H.

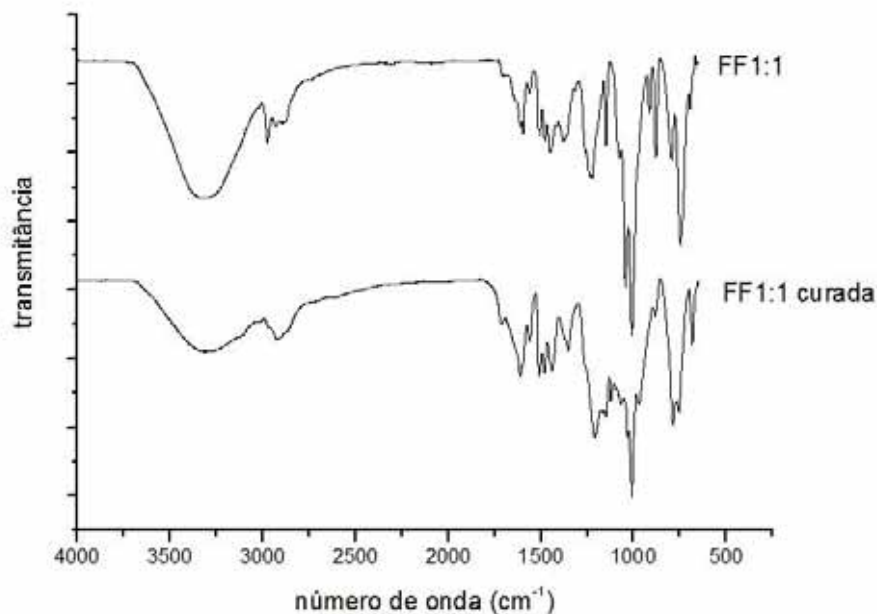


Figura 24 - FTIR da resina fenol-furfurilica FF 1:1 líquida e após sofrer cura.

O comportamento observado na Figura 24 (resina FF1:1) se repete na Figura 25. Picos referentes a estiramentos de ligações C=C (1515 cm^{-1}) são atenuados após a resina FF1:2:1 sofrer cura. Observa-se também para bandas em torno de 1200 cm^{-1} atenuação do pico para a resina curada; esta banda é referente a estiramentos =C-O-C.

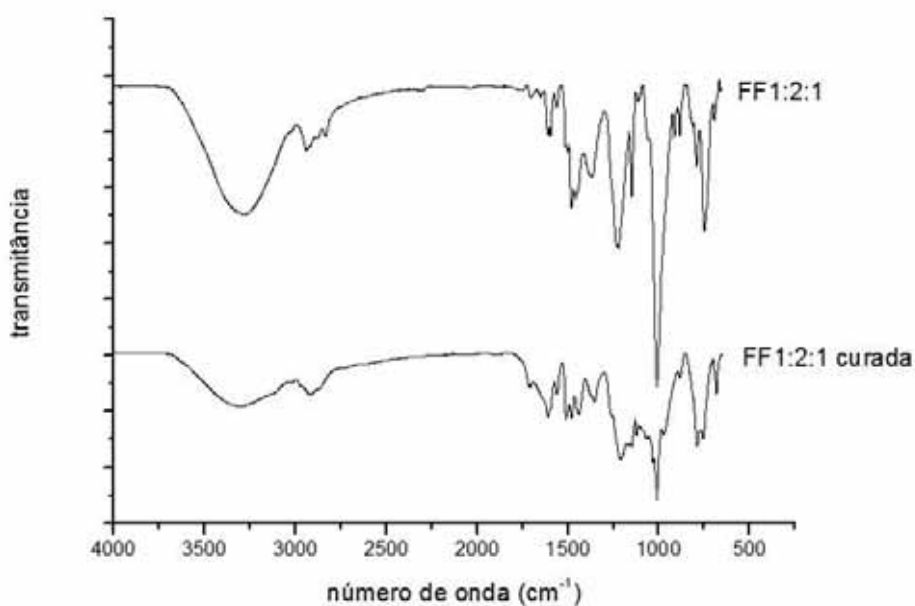


Figura 25 - FTIR da resina fenol-furfurilica FF 1:2:1 líquida e após sofrer cura.

4.4. Análise de Imagens

Ao longo da coleta de imagens, observou-se diferença de concentração de poros ao longo da secção transversal da resina FF 1:1, conforme indicado na Figura 26. A Figura 27 revela presença de poros maiores em menor quantidade para a resina obtida por síntese parcial (FF 1:2:1)

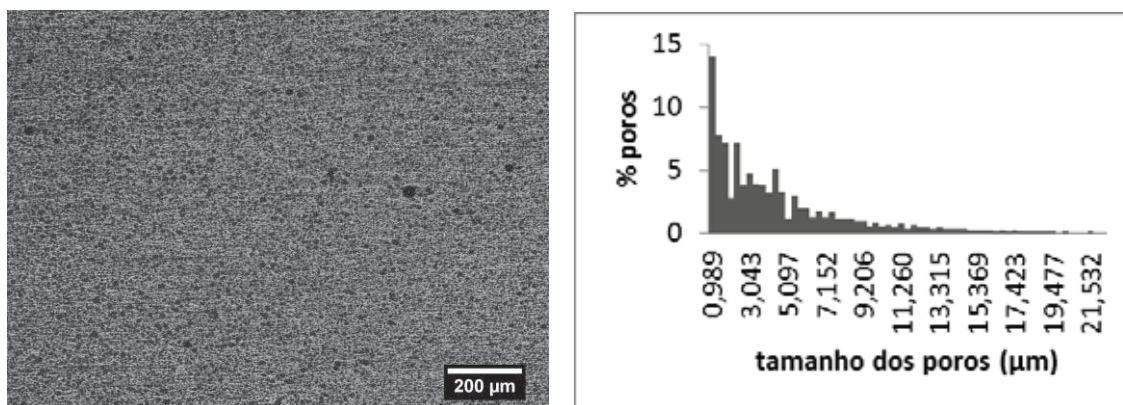


Figura 26 - (esq.) Micrografia 50x e (dir.) porosidade baseada no diâmetro de Feret para resina FF 1:1.

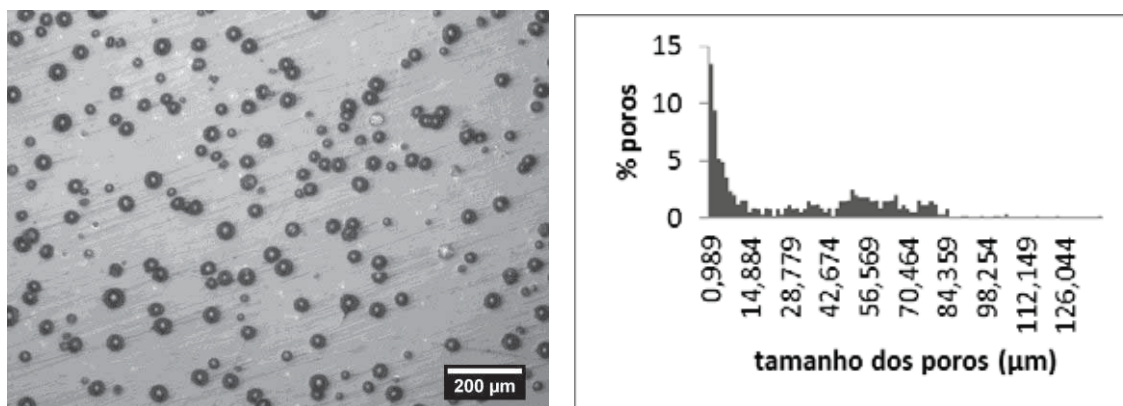


Figura 27 - (esq.) Micrografia 50x e (dir.) porosidade baseada no diâmetro de Feret para resina FF 1:2:1.

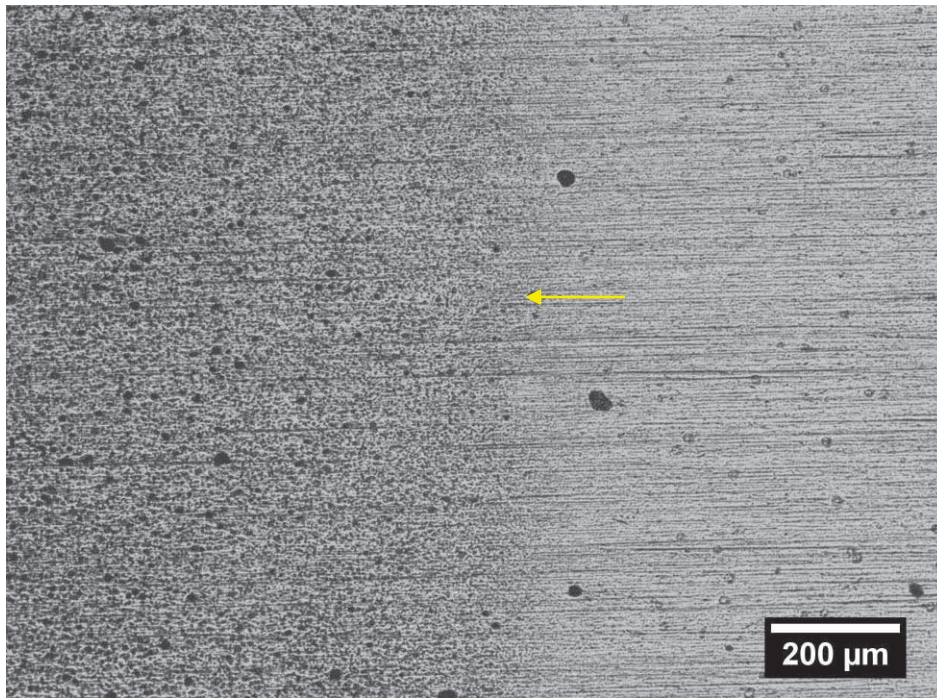


Figura 28 - Micrografia 50x da resina FF 1:1 ao longo da seção transversal.

Com o intuito de melhorar a mistura, utilizou-se a ponteira ultrassônica. A análise de porosidade foi realizada e comparada com as outras amostras.

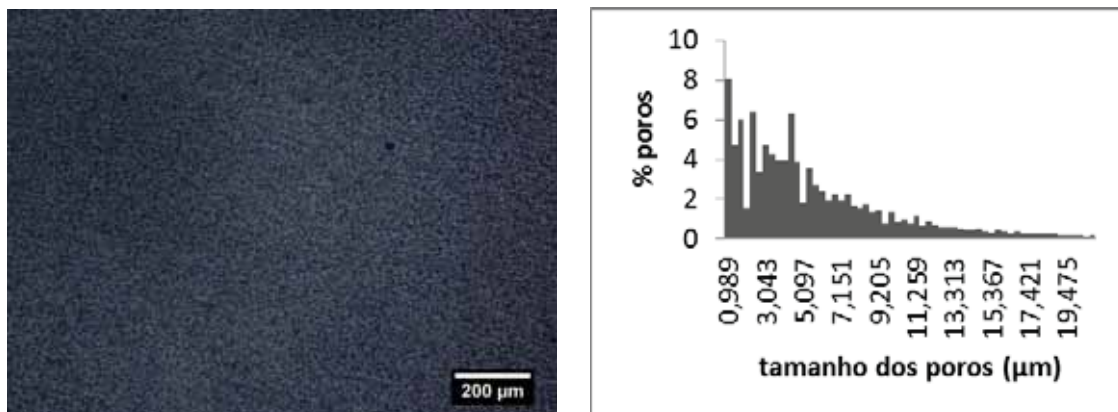


Figura 29 – (esq.) Micrografia 50x e (dir.) porosidade baseada no diâmetro de Feret para a resina FF 1:1 homogeneizada com a ponteira ultrassônica.



Figura 30 - Micrografia 50x da secção transversal da resina FF 1:1 homogeneizada com a ponteira ultrassônica.

De acordo com a Figura 30, a diferença de concentração de poros também é vista para a resina homogeneizada com a ponteira.

Tabela 7- Tamanho Médio dos Poros.

| Resina | POROSIDADE (%) | TMP (μm) |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| FF 1:2:1 | $4,111 \pm 2,000$ | $31,563 \pm 4,795$ |
| FF 1:1 | $14,530 \pm 5,648$ | $4,682 \pm 0,591$ |
| FF 1:1 Homogeneizada c/ ponteira | $16,504 \pm 8,285$ | $5,572 \pm 1,094$ |

5. Conclusões e Considerações finais

Os valores do teor de carbono fixo nas resinas FF 1:1 e FF 1:2:1 apresentaram-se próximos e de acordo com os valores de resinas fenólicas e furfurílicas encontradas na literatura. A resina FF 1:2:1 revelou tamanho médio de poros muito superior, porém com porosidade abaixo da resina FF 1:1. A homogeneização da resina FF 1:1 com ponteira ultrassônica não se mostrou efetiva, pois o problema de separação de fases entre a resina fenólica e furfurílica persistiu. Além disto, não houve grandes variações na porosidade e tamanho médio de poros.

A técnica de análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial foi essencial para o monitoramento da cura das resinas trabalhadas. Assim, com a identificação das temperaturas de *onset*, de pico e *endset* das amostras foi possível a escolha de melhores condições e uma rota para o processo de cura das resinas. Pela análise de TG foi possível conhecer o perfil de perda de massa das resinas de modo a utilizar estes resultados no processamento do carbono vítreo.

A espectroscopia FTIR foi útil para identificação das estruturas químicas das resinas fenol-furfurílicas estudadas comparando-se os espectros das resinas fenólica e furfurílica que deram origem a resina FF1:1 e que foram também utilizadas como referência para a resina FF1:2:1. Para ambas, os picos relativos a ligações carbonosas se mantiveram significativos. Além disto, esta técnica foi altamente auxiliadora na identificação das principais ligações mantidas ou atenuadas nos espectros das resinas fenol-furfurílicas curadas em relação às resinas não curadas.

Assim, o presente trabalho foi auxiliador para diferenciarmos os dois métodos utilizados para obtenção da resina fenol-furfurílica visando alto teor de carbono fixo e baixa porosidade. A reação via síntese parcial mostrou-se mais eficiente em relação à síntese via mistura física, mesmo que exija ciclo de cura maior. A resina obtida através desta rota (FF 1:2:1) apresentou alto teor de carbono fixo e menor porosidade.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASTM D3172-07a **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**, 2007.

ASTM D5373-08 **Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal**, 2008.

ASTM D3174 - 04 **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal**, 2004.

BERTARIONE, S., BONINO, F. **Micro-FTIR and Micro-Raman Studies of a Carbon Film Prepared from Furfuryl Alcohol Polymerization**, 2009.

BIZZANI, S. **Report "Formaldehyde"**. In Chemical Economics Handbook (CEH). SRI Consulting, a Division of Access Intelligence, Menlo Park, CA, January 2004. (Internet: <http://ceh.sric.sri.com/>).

BORTOLI, J. A.; BRUNS, R. E. Consequências da análise incorreta de experimentos blocados. **Química Nova**, v.30, n.2, p.436-440, 2007

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 resin**, Pergamon, 2001.

CANEVAROLO JR. S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 2004.

DOMINGUEZ, J.C.; ALONSO, M.V. **Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis**, Elsevier 2010.

DOMINGUEZ, J.C.; ALONSO, M.V.; OLIET, M.; RODRIGUEZ, F. **Chemorheological study of the curing kinetics os a phenolic resol resin gelled**, 2009.

DOMINGUEZ, J.C.; GRIVEL, J.C.; MADSEN, B. **Study on the non-isothermal curing kinetics of a polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst**, 2012.

DUNLOP, A. P. **Furfuryl alcohol-phenolic resins**, United States Patent Office, 2.473.704, 1948.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.22-30, 1998.

FUKUYAMA, K.; NISHIZAWA, T.; NISHIKAWA, K. **Effect of hot isostatic pressing on nanopore in glass-like carbon prepared from phenol-formaldehyde resin**, 2000.

FUKUYAMA, K.; NISHIZAWA, T.; NISHIKAWA, K. **Investigation of the pore structure in glass-like carbon prepared from furan resin**. *Carbon*, 39(13): 2017–2021, 2001.

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.

GAEFKE, C.B. **Estudo da influência da diluição da resina furfurílica no processamento do carbono vítreo reticulado**, São José dos Campos, 2004.

HEDVIG, Z. L.; TUDOS, F.; SESTAI, M.; FAIKS, F. **Study of polycondensation of furfuryl alcohol with formaldehyde catalyzed by acids**, 1983.

HOSHI, K.; AKATSU, T.; TANABE, Y.; YASUDA, E. **Curing properties of furfuryl alcohol condensate with carbonaceous fine particles under ultrasonication**, Elsevier, 2001.

HU, B. B.; WANG, K.; WU, L. **Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass**, 2010.

KORAI, Y.; SAKAMOTO, K.; MOCHIDA, I.; HIRAI, O. **Structural correlation between micro-texture of furan resin and its derived glass-like carbon**. *Carbon*, 42(1):221–223, 2004.

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.

LI, W.; ZHANG, L. **Effects of microwave irradiation on the basic properties of woodceramics made from carbonized tobacco stems impregnated with phenolic resin**, Elsevier, 2008.

LIM, Y.; KIM, H. **Chemical and micro-structural changes in glass-like carbon during high temperature heat treatment**, 2003.

LIN, Y.; LIN, H, CHEN, D.; LUI, H.; TENG, H.; TANG, C. **Using phenol-formaldehyde resin as carbon source to synthesize mesoporous carbons of different pore structures**, 2005.

LUCAS, E.F. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**, 2001.

MA, C.C.M.; CHANG, C.J. **Pltruded fibre-reinforced furfuryl alcohol resin composites:2. Static, dynamic mechanical and thermal properties**, Butterworth Heinemann, 1995.

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.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5 ed. Wiley: New York, 2001.

MORGAN, P. **Carbon fibers and their composites**. Taylor & Francis Group: New York, 2005.

NAIR, C.P.R. **Advances in addition-cure phenolic resins**, Elsevier, 2004.

NAIR, C.P.R.; BINDU, R.L.; NINAN, K.N. **Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins**, 2001.

NAKAMURA, A.; INUI, T.; KINOMURA, N.; SUZUKI, T. **Effect of chlorine treatment on adsorption properties of phenol-formaldehyde resin-derived char**, Pergamon, 2000.

NARAYANAN, B.; ZHAO, Y. **Migration mechanism for atomic hydrogen in porous carbon materials**, 2012.

OISHI, S. S. **Síntese, dopagem e caracterização das resinas furfurílica e fenol-furfurílica visando a otimização do processamento de carbono vítreo**, Guaratinguetá, 2009.

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.

PAULA, C.C. **Determinação de parâmetros de fabricação de carbono vítreo por meio da análise estatística de Weibull**, São José dos Campos, 115f, 2004.

PESIN, L. A.; BAITINGER, E. M. **A new structural model of glass-like carbon**, 2002.

REINOSO, F. R. **Editorial: Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del carbono**, 1989.

SHIDO, A., IZUMINO, K. **Structural variation during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfural-furfuryl alcohol resins** *Carbon*, vol. 32, Issue 7, 1994.

SOTOUDEHNIA, M.M.S.; SOLTANI, A.; JAM, J.E.; MOZTARZADEH, F. **The effect of modified processing on the densification efficiency and microstructure of phenol-furfural-based carbon composite**, 2012.

TANG, Z.; SONG, Y.; TIAN, Y.; LIU, L.; GUO, Q. **Pore development of thermosetting phenol resin derived mesoporous carbon through a commercially nanosized template**, 2008.

TELES, M.T.O.; MATOS, C.D.; FERRAZ, M.C.M.A. **Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques**, Elsevier, 2005.

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.

WEI, W.; QIN, G.; HU, H.; YOU, L.; CHEN, G. **Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol-formaldehyde resin**, 2007.

WEWERKA, E.M.; WALTERS, K.L.; MOORE, R.H. **Differential thermal analysis of furfuryl alcohol resin binders**, 1969.

WU, D.; FU, R. **Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization**, 2006.

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

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

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, 1997.

ZHANG, X.; KHOR, S.; GAO, D.; SUM, E. **Carbonization chemistry of heating carbon composites containing novolac/furfuryl alcohol resins and carbon black or mesophase pitch as additives**, Elsevier 2011.