

ISADORA DE NIGRIS BRANDOLISI

**Processamento e avaliação microestrutural do carbono vítreo reticulado obtido a partir
da resina furfurílica neutralizada com hidróxido de sódio.**

Guaratinguetá

2017

ISADORA DE NIGRIS BRANDOLISI

Processamento e avaliação microestrutural do carbono vítreo reticulado obtido a partir da resina furfurílica neutralizada com hidróxido de sódio.

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^o Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientadoras: Msc. Luíza dos Santos Conejo

Dra. Silvia Sizuka Oishi

Guaratinguetá

2017

Brandolisi, Isadora De Nigris
B819p Processamento e avaliação microestrutural do carbono vítreo
reticulado obtido a partir da resina furfurólica neutralizada com hidróxido
de sódio / Isadora De Nigris Brandolisi– Guaratinguetá, 2017.
72 f. : il.
Bibliografia: f. 67-72

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Co-orientadora: Msc. Luíza dos Santos Conejo e
Prof. Dra. Silvia Sizuka Oishi

1. Carbono. 2. Materiais carbonáceos. 3. Eletrodos. I. Título

CDU 549.74


Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

ISADORA DE NIGRIS BRANDOLISI

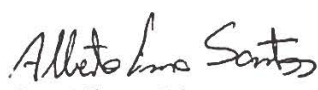
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE “GRADUADO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS”

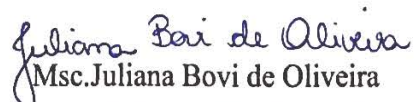
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Edson Cocchiari Botelho
Orientador /UNESP-Guaratinguetá


Dr. Alberto Lima Santos
UNESP-Guaratinguetá


Msc. Juliana Bovi de Oliveira
UNESP-Guaratinguetá

Novembro de 2017

DADOS CURRICULARES

Isadora De Nigris Brandolisi

NASCIMENTO 16.01.1993 - Tietê / SP

FILIAÇÃO Sergio Roque Brandolisi
Viviane Valéria De Nigris Brandolisi

2012/2017 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá UNESP-FEG

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não
seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço àqueles que são tudo, sempre me apoiaram, me ensinaram e fizeram o possível e o impossível por mim: meus pais, Sergio e Viviane. Obrigada por me permitirem voar tão longe, mesmo sendo sua única filha. Meu amor e minha gratidão são imensuráveis.

Ao meu orientador, Prof^o Dr. Edson Cocchieri Botelho, por tornar este trabalho possível, partilhar de seu conhecimento e possibilitar todo aprendizado e crescimento ao longo destes quase 4 anos de trabalho.

À minha co-orientadora Prof^a Luíza dos Santos Conejo, por toda colaboração, disponibilidade e conhecimento partilhado, sua contribuição foi essencial para este trabalho.

À minha co-orientadora Prof^a Silvia Sizuka Oishi, que sempre contribui com seu conhecimento valioso, obrigada por toda ajuda durante a elaboração desse trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, por toda ajuda nos laboratórios.

Ao meu querido Almir Valverde Jr., que conheci durante a faculdade. Sou muito grata e imensamente feliz pelo sentimento que construímos. Obrigada pelo amor, companheirismo, compreensão e por todo apoio de sempre.

À república Tá-Mar, minha eterna casa. Me sinto imensamente feliz em saber que construí uma família para o resto da vida. E, vou levar para sempre comigo o valor que nossa união tem. Foi uma honra ter participado da história dessa república.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa concedida.

À todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para esse trabalho.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade

-FAPESP - através do Processo nº 2012/00212-0

RESUMO

O carbono vítreo (CV) é um dos diversos tipos de materiais carbonosos, e tem característica única pois é formado por estrutura isotrópica e desordenada, que inclui grande quantidade de carbono sp^2 . Este material é produzido pela degradação térmica de resinas poliméricas e pode ser encontrado na forma monolítica ou reticulada. Observa-se uma crescente utilização do Carbono Vítreo Reticulado (CVR) como eletrodo, explicado pelo fato de possuir elevada densidade de corrente, baixa resistência ao fluxo elétrico, alta densidade de poros de transporte, e apresentar uma área superficial de até 30 vezes sua área geométrica. O hidróxido de sódio vem sendo utilizado para neutralizar o catalisador ácido empregado durante a síntese da resina furfurílica, entretanto, pouco se sabe sobre a influência dessa base na estrutura cristalina após o processamento do carbono vítreo reticulado. Portanto, este trabalho visa avaliar a influência do hidróxido de sódio na morfologia e microestrutura do carbono vítreo. Para isso, será adicionado à resina furfurílica, diferentes quantidades da base, de modo a se obter resinas de pH igual à 3, 5, 7 e 9. Com o intuito de se estabelecer uma possível causa/efeito para as variações estruturais e eletroquímicas proveniente da utilização de resinas com diferentes faixas de pH para a obtenção do carbono vítreo reticulado, primeiramente as resinas foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e estrutura química (FTIR). Após carbonizadas, os CVRs foram avaliados a partir de análises por voltametria cíclica, espectroscopia RAMAN, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

PALAVRAS-CHAVE: Carbono vítreo reticulado. Resina furfurílica. Estrutura cristalina. Eletrodo.

ABSTRACT

The vitreous carbon (VC) is one of several types of carbonaceous materials, with unique characteristic because it is formed by isotropic and disordered structure, which includes large amount of sp^2 carbon. This material is produced by thermal degradation of polymer resins and it can be found in monolithic or reticulated shape. There is a growing use of reticulated vitreous carbon (RVC) as an electrode, explained by the fact that it has high current density, low resistance to electric flow, high density of transport pores and presents a surface area of up to 30 times its geometric area. Sodium hydroxide has been used to neutralize the acid catalyst used during the synthesis of the poly(furfuryl alcohol) resin, however little is known about the influence of this base on the crystalline structure after the processing of the crosslinked vitreous carbon. Therefore, this work aims to evaluate the influence of sodium hydroxide on the morphology and microstructure of the vitreous carbon. Consequently, different amounts of the base were added to the poly(furfuryl alcohol) resin in order to obtain resins of pH equal to 3, 5, 7 and 9. In order to establish a possible cause / effect for the structural and electrochemical variations the use of resins with different pH values to obtain reticulated vitreous carbon, the resins were first evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and chemical structure (FTIR). After carbonization, the RVC was evaluated by cyclic voltammetric analysis, RAMAN spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

KEYWORDS: Reticulated vitreous carbon. Poly(furfuryl alcohol) resin. Crystalline structure. Electrode.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Fluxograma de desenvolvimento deste projeto de pesquisa.....	19
Figura 2-Ilustração de (a) precursor de carbono grafitizável; (b) estrutura gráfrica obtida via carbonização; (c) precursor não grafitizável e (d) carbono não grafitizável, mesmo após ser submetido à altas temperaturas	22
Figura 3-Ilustração de uma estrutura turbostrática, característica do carbono vítreo segundo o modelo de Jenkins-Kawamura.....	25
Figura 4-Carbono vítreo reticulado.	26
Figura 5-Reação de formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica	28
Figura 6-Ilustração de prováveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico	29
Figura 7-PHmetro da Metrohm Pensalab, modelo 827 pH lab, adaptado com um eletrodo combinado de vidro.	34
Figura 8-Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro.....	35
Figura 9-PDSC com célula de pressão da TA Instruments, modelo 2910.	36
Figura 10-Equipamento de TG/DTA.....	37
Figura 11-Esquema representativo das etapas de obtenção do CVR.	38
Figura 12-Estufa a vácuo da marca VacuCell	38
Figura 13-Forno tubular FT-HI(EDG).....	39
Figura 14-Foto do cortador de CVR.....	43
Figura 15-Espectros de FT-IR das alíquotas retiradas das resinas furfurílicas sintetizadas neutralizadas	44
Figura 16-Espectros de FT-IR das alíquotas retiradas do CVR pós-curado.....	46
Figura 17-Curva de DSC da resina furfurílica de pH3 com 3% do catalisador APTS.	47
Figura 18-Curva de DSC da resina furfurílica de pH5 com 3% do catalisador APTS	47
Figura 19-Curva de DSC da resina furfurílica de pH7 com 3% do catalisador APTS	48
Figura 20-Curva de DSC da resina furfurílica de pH9 com 3% do catalisador APTS	48
Figura 21-Curvas TG com as respectivas derivadas das resinas furfurílicas: a) pH3, b) pH7 e c) pH9.	50
Figura 22-Micrografia do CVR com resina de pH3, obtida por MEV com ampliação de 50x.....	53
Figura 23-Micrografia do CVR com resina de pH5, obtida por MEV com ampliação de 50x	54

Figura 24-Micrografia do CVR com resina de pH7, obtida por MEV com ampliação de 50x.....	54
Figura 25-Micrografia do CVR com resina de pH9, obtida por MEV com ampliação de 50x.....	55
Figura 26-Micrografias do CVR das resinas de a)pH3 ,b) pH5 ,c) pH7 e d) pH9, obtidas por MEV com ampliação de 1000x	55
Figura 27-Espectro Raman de comparação entre todas as faixas de pH da resina.....	57
Figura 28-Difratograma de Raios-X contendo todas as faixas de pH da resina.....	59
Figura 29-Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV/s}$), obtidos em solução $0,5 \text{ mol/L}$ de H_2SO_4 , dos eletrodos de CVR	61
Figura 30-Voltamogramas cíclicos do RVC obtidos em solução 1 mmol/L de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/0,5 \text{ mol/L}$ de H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 50 mV/s	62
Figura 31-Eletrodos de CVR em solução de 1 mmol/L de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/0,5 \text{ mol/L}$ de H_2SO_4 : a) $\Delta E_p \times v$ e b) $I_{pc} \times v^{1/2}$	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica sintetizada	45
Tabela 2-Perda de massa e teor de carbono fixo resultantes para as resinas furfurílicas de pH3, 7 e 9.....	52
Tabela 3-Resultados provenientes das análises de EDS de amostras de CVR.....	56
Tabela 4-Resultados provenientes das análises de RAMAN.	58
Tabela 5-Resultados provenientes das análises de Difração de Raios-X.	59
Tabela 6-SESA dos eletrodos obtidos a partir da resina furfurílica com diferentes pHs.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTS	Ácido p-toluenossulfônico
CV	Carbono Vítreo
CVM	Carbono Vítreo Monolítico
CVR	Carbono Vítreo Reticulado
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DLC	Carbono tipo Diamante (<i>Diamond-like carbon</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential thermal analyzer</i>)
DMT	Departamento de materiais e tecnologia
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial com célula de pressão
SESA	Área Superficial Específica Eletroquímica (<i>Surface Eletronic Specific Area</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
1.2 MOTIVAÇÃO.....	16
1.3 OBJETIVO	16
1.4 METODOLOGIA E FLUXOGRAMA DO TRABALHO DESENVOLVIDO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 MATERIAIS CARBONOSOS	19
2.2 CARBONO VÍTREO	21
2.3 CARBONO VÍTREO RETICULADO	23
2.4 RESINA FURFURÍLICA	25
2.5 CARBONIZAÇÃO	28
2.6 APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBONO VÍTREO	29
2.6.1 Eletrodos.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 OBTENÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA.....	31
3.1.1 Reagentes.....	31
3.1.2 Síntese da resina furfurílica.....	31
3.2. ETAPAS, EQUIPAMENTOS E ENSAIOS.....	33
3.2.1 Técnicas de Caracterização	33
3.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	33
3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial com Célula de Pressão (PDSC).....	34
3.2.1.3 Avaliação do Teor de Carbono Fixo	35
3.2.3 Cura da Resina Furfurílica.....	35
3.2.4 Carbonização do Carbono Vítreo	37
3.2.5 Avaliação Morfológica e Estrutural do CVR.....	37
3.2.5.1 Espectroscopia RAMAN	37
3.2.5.2 Difração de Raios-X	38
3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
3.2.6 Avaliação do Comportamento Eletroquímico do CVR.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 RESINA FURFURÍLICA SÍNTETIZADA	42
4.2 ENSAIO DE DSC	44

4.2 AVALIAÇÃO DO CARBONO FIXO.....	47
4.3 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DO CARBONO VÍTREO RETICULADO.....	51
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	58
4.4.1 Janela de Potencial	58
4.4.2 Reversibilidade e SESA.....	59
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
5.1 CONCLUSÕES	63
5.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As propriedades dos materiais têm sido melhoradas continuamente, buscando maior qualidade, menor custo e melhor produtividade, de forma que estes se tornem cada vez mais resistentes, leves e de manipulação simples. E também com a finalidade, de suas aplicações passaram a ser integradas, harmonizando a resistência mecânica com outras propriedades, como por exemplo, as condutividades elétrica e térmica e as propriedades magnéticas e ópticas (VAN GRIETHUYSEN, 1987; GONÇALVES, 2007).

As propriedades dos materiais carbonosos avançados como baixa massa específica associada a altos valores de condutividades elétrica e térmica, biocompatibilidade, entre outras, tem proporcionado aplicações em diferentes áreas, como: espacial, aeronáutica, nuclear, médica, automobilística, esportiva, eletrônica, química e siderúrgica (OISHI, 2009).

Os materiais constituídos essencialmente por átomos de carbono, intitulados materiais carbonosos, ocupam uma posição privilegiada, pelo fato deste elemento ser capaz de se ligar indefinidamente consigo mesmo, podendo então, assumir inúmeras combinações estruturais, através de diferentes condições de processamento. (FERRARI; REZENDE, 1998).

O carbono vítreo é um dos diversos tipos de materiais carbonosos e possui propriedades atrativas, que possuem grande visibilidade tecnológica, atraindo assim, o interesse de pesquisadores de todo o mundo a usufruir deste material como tema a ser estudado (GONÇALVES, 2007).

Os procedimentos de preparo do carbono vítreo podem variar, principalmente diante das diferentes matérias-primas manipuladas, como por exemplo, a celulose ou resinas termorrígidas. Variam também de acordo com a obtenção da forma final desejada, como por exemplo, nas formas: monolítica, reticulada, filmes, em partículas ou fibras (OTANI, 1991).

Há um grande interesse, na utilização do carbono vítreo em inúmeras aplicações, destacando-se seu uso na área biomédica, por não haver rejeição ou inflamação, mesmo ocorrendo contato do tecido animal com a superfície deste material; nas áreas de catálise, pelo fato deste material ancorar partículas metálicas e gerar porosidade controlada; e nas áreas de eletrólise, por ser um bom condutor de eletricidade. (RODRIGUES et al., 2002; GRENIER-LOUSTALOT et al., 1994; FRIEDRICH et al., 2004).

1.2 MOTIVAÇÃO

A partir de um estudo realizado durante o doutorado da Silvia Sizuka Oishi, foi verificado que o uso do hidróxido de sódio para a neutralização da resina furfurílica pode estar agindo como centro catalítico na promoção da grafitação do carbono vítreo ou a presença do mesmo pode ter reduzido a reticulação do material o que facilita a grafitação. Este efeito pôde ser observado a partir da caracterização por espectroscopia Raman devido ao aparecimento da banda G' em torno de 2715 cm^{-1} .

Entretanto, estas regiões gráficas parecem ser localizadas e um estudo mais detalhado se faz necessário já que os resultados de difração de raios-X não mostram um maior ordenamento do carbono vítreo. Portanto, neste trabalho pretende-se dar continuidade ao processamento do carbono vítreo reticulado e avaliar a estrutura cristalina, além do comportamento eletroquímico dos eletrodos de carbono vítreo reticulado processados a partir da resina furfurílica obtida com diferentes pHs, ou seja, com diferentes quantidades de solução de hidróxido de sódio.

1.3 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar possíveis diferenças na morfologia, na estrutura cristalina e no comportamento eletroquímico do carbono vítreo reticulado processado a partir de resinas furfurílicas neutralizadas com diferentes quantidades de hidróxido de sódio. E, posterior a produção de eletrodos de carbono vítreo reticulado. O trabalho foi realizado em duas etapas: a síntese e caracterização da resina furfurílica em diferentes faixas de pH; e posterior avaliação microestrutural, morfológica e eletroquímica do CVR, com as análises de espectroscopia RAMAN, raios-X, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica.

1.4 METODOLOGIA E FLUXOGRAMA DO TRABALHO DESENVOLVIDO

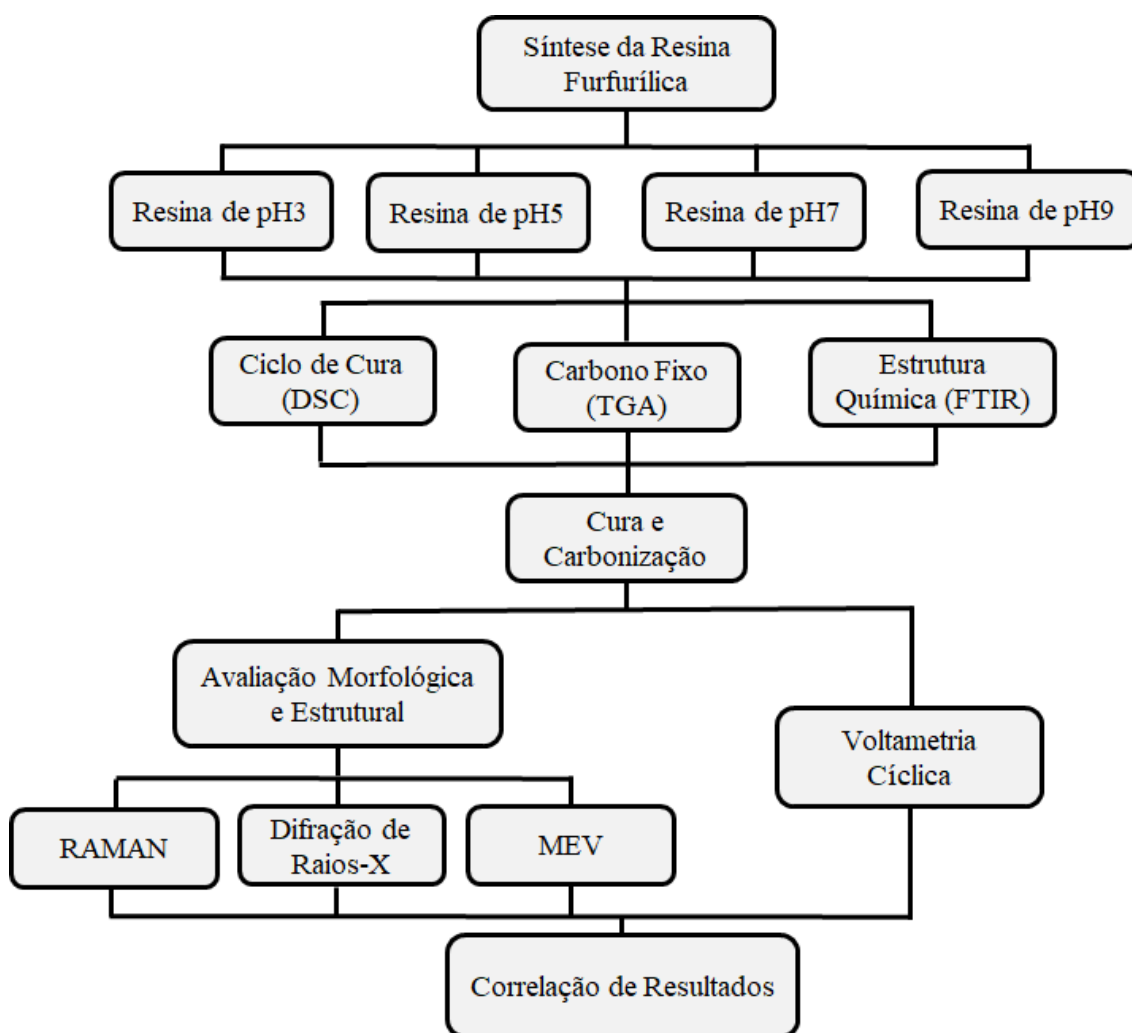
A fim de atingir o objetivo proposto, o presente trabalho foi construído em diferentes etapas apresentadas ao longo deste trabalho de conclusão de curso. Além do Capítulo 1 – Introdução, este trabalho é composto por outros cinco capítulos.

O Capítulo 2 abrange a Revisão Bibliográfica, no qual é apresentado uma coletânea de informações a respeito do assunto abordado, fazendo com que este trabalho tenha fundamentação científica.

Já o Capítulo 3, de Materiais e Métodos, o trabalho é apresentado em profundidade, abordando de forma sistemática: os materiais utilizados, equipamentos, procedimentos e a metodologia utilizada para seu desenvolvimento.

A Figura 1 apresenta o fluxograma de desenvolvimento das principais atividades.

Figura 1-Fluxograma de desenvolvimento deste projeto de pesquisa.



Fonte: Produção do próprio autor.

O Capítulo 4 é dedicado a apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir da caracterização das amostras de resina furfurílica neutralizadas com diferentes pH e sua influência no comportamento eletroquímico.

No Capítulo 5 encontram-se objetivamente as principais conclusões obtidas diante da análise dos resultados obtidos já apresentados no capítulo anterior.

E por último, são apresentadas as referências da literatura consultada e utilizada, disposta em ordem alfabética.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS CARBONOSOS

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, e pode ser encontrado em três principais formas alotrópicas: grafite, diamante e o fulereno. O grafite e o diamante, embora sejam formados da mesma forma por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, apresentam propriedades bem distintas. O grafite é um material opaco, extremamente mole, com brilho metálico fraco e apresenta ótima condutividade elétrica. Já o diamante é transparente, possui alta dureza e é um material isolante (DRESSELHAUS; 1995). O elemento carbono é bastante interessante por possibilitar vasta abrangência de materiais com diferentes características.

Os átomos de carbono possuem três estados de valência: sp , sp^2 e sp^3 , e dos quais são resultantes três principais formas alotrópicas: carbetos, grafite e diamante. Já outros materiais carbonosos como negro de fumo, coque e eletrodos de grafite, apresentam uma estrutura mais complexa constituída por átomos de carbono ligados em sp^2 , sp^3 e também menores quantidades de sp . E apesar do fato de possuírem somente um elemento, os materiais carbonosos têm grande variedade de propriedades de diferentes estruturas (OTANI; OYA, 1991).

Os materiais carbonosos são formados fundamentalmente pelo elemento carbono, o qual é um elemento químico com a peculiaridade de se ligar indefinidamente entre si. Os átomos de carbono podem apresentar três diferentes orbitais híbridos sendo estes sp^3 , sp^2 e sp , o que possibilita originar uma grande quantidade de arranjos e consequentemente de materiais que compõe a família do carbono (BENTO, 2004; YASUDA et al., 2008).

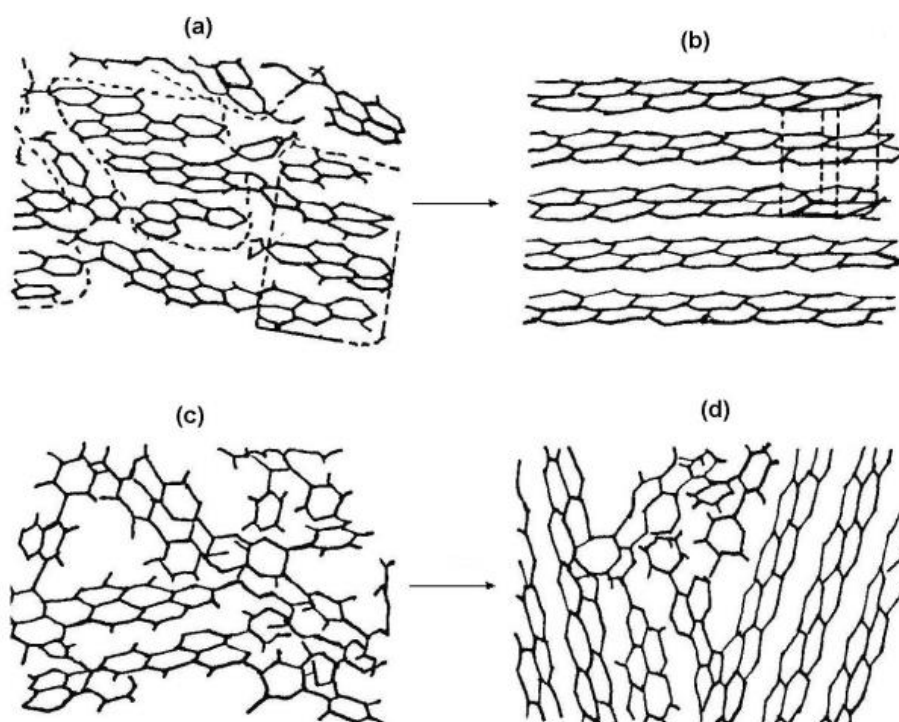
O carbono possui ampla diversidade de propriedades eletrônica e estrutural correspondentes as suas diferentes formas. As ligações simples, duplas e triplas carbono/carbono e suas formas conjugadas resultam nas fases cristalinas, grafite e diamante, mas, da mesma forma levam, às inúmeras variações na estrutura, que dependem da temperatura e dos sólidos desordenados metaestáveis (WANG et al., 2003).

Materiais constituídos de carbono podem ser obtidos a partir da degradação térmica de vários precursores poliméricos, 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 aplicados para a obtenção dos materiais carbonosos podem ser divididos em dois grandes grupos: os que produzem carbono “grafitizável” e aqueles que produzem carbono “não grafitizável”. Na Figura 2, podemos observar uma ilustração que esquematiza os principais tipos de estruturas precursoras na obtenção dessas duas classes de carbono. Carbono grafitizável (Figura 2-a) é indicado como qualquer forma de carbono desordenado, podendo ser transformado em estruturas grafíticas após tratamentos térmicos a temperaturas de aproximadamente 3000 °C, sob atmosfera inerte ou vácuo (processo de grafitização) conforme descrito na Figura 2-b.

De outro modo, o material que não se converte em grafite é denominado como carbono “não grafitizável” (Figura 2-c), mesmo após ser submetido a tratamentos térmicos à altas temperaturas (Figura 2-d). O PVAC é um exemplo de precursor polimérico para carbono “grafitizável”, para carbono “não grafitizável” podemos citar o PFA (BERTHOLDO, 2001).

Figura 2-Ilustração de (a) precursor de carbono grafitizável; (b) estrutura grafítica obtida via carbonização; (c) precursor não grafitizável e (d) carbono não grafitizável, mesmo após ser submissão a altas temperaturas.



Fonte: Bertholdo (2001)

Observam-se os materiais não grafitizáveis das Figuras 2 (c e d), descritos como materiais carbonosos denominados isotrópicos, que mostram máxima desordem estrutural, pois apresentam empilhamento das camadas de hexágonos de carbono de ordem bidirecional, de forma independente da temperatura de tratamento térmico (MARSH, 2005).

Os materiais constituídos em sua essência por átomos de carbono, denominados materiais carbonosos, se destacam por este elemento ser capaz de se ligar indefinidamente consigo mesmo, assumindo assim, inúmeras combinações estruturais. (FERRARI; REZENDE, 1998). E é de grande importância a compreensão sobre a relação entre as estruturas das resinas poliméricas precursoras, a química da carbonização e as propriedades dos materiais carbonosos, resultantes do processo de pirólise, a fim de se determinar a mais adequada aplicação e modificação desses materiais. O fato dos materiais constituídos de carbono possibilitarem a obtenção de diferentes propriedades específicas, por intermédio do uso de matérias-primas ou de seu processamento, faz com que os materiais carbonosos tenham considerável participação nas diferentes áreas de aplicação dos novos materiais, como: espacial; nuclear; médica; automobilística; esportiva; eletrônica; química e siderúrgica (BERTHOLDO, 2001; BENTO, 2004).

2.2 CARBONO VÍTREO

O CV é um material constituído por carbono puro, o qual apresenta empilhamento desordenado, suas propriedades são iguais em todas as direções, característica de um material isotrópico. O carbono vítreo possui essa denominação em virtude de sua aparência negra e brilhante e também pelo fato de manifestar uma fratura do tipo conchoidal, semelhante à dos materiais vítreos. Entretanto, não se trata de um material vítreo, mas de um material cristalino com reduzido tamanho de grão (ORÉFICE et al., 2006).

O carbono vítreo (CV) é um dos diversos tipos de carbonos poliméricos, e possui arranjo dos átomos de carbono com ordenação, em duas direções, a longa distância, constituindo então uma estrutura isotrópica (FERRARI; REZENDE, 1998). Este material é produzido pela degradação térmica de determinadas resinas poliméricas, tipicamente as resinas fenólicas ou a partir da utilização álcool furfurílico. A resina precursora é curada, carbonizada muito lentamente e depois passar por um processo lento de aquecimento a temperaturas elevadas.

As propriedades físicas do carbono vítreo são geralmente dependentes da máxima temperatura atingida durante o tratamento térmico, que pode variar de 600 a 3000 °C. Sabe-

se que temperaturas em torno de 1800 °C produzem carbono vítreo com propriedades mais desejáveis (KINOSHITA, 1988). Sua atratividade se dá por tais características como: baixa massa específica, dureza, biocompatibilidade, estabilidade química. E também, possibilita a construção de materiais complexos, em virtude de possuir precursores poliméricos versáteis. (KORAI et al., 2004).

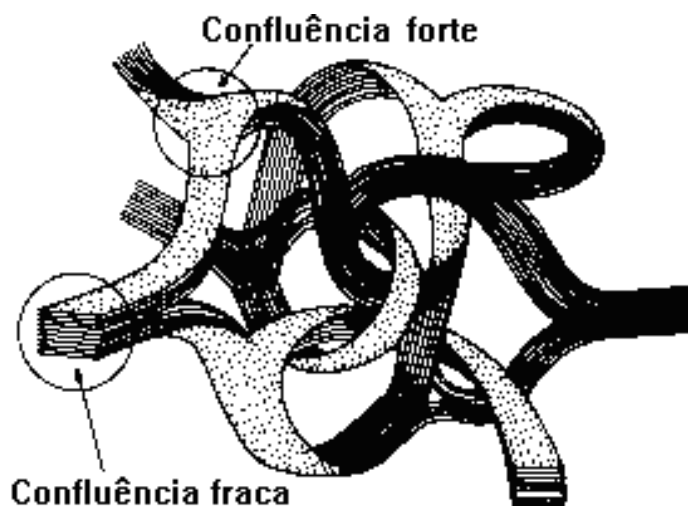
Dentre as propriedades do carbono vítreo, algumas são descritas a seguir: (FERRARI; REZENDE, 1998).

- Sua porosidade aparente na forma de estrutura monolítica, é considerada baixa, em torno de 1-5 %. Mas, o carbono vítreo na forma reticulada, passa a ser de 97 %. E quanto sua permeabilidade gasosa, o CV é impermeável a gás como resultado de sua estrutura característica;
- O CV possui massa específica baixa. Essa propriedade depende do processamento do material, mas o valor é de aproximadamente 1,5 g/m³;
- Propriedades mecânicas: sua resistência à flexão é em torno de 98,1 MPa. O CV é considerado muito duro, resistente à abrasão, frágil e possui alto valor de módulo de Young (intervalo de 19,6 – 29,4 GPa), comparando-se a outros materiais carbonosos (exceto diamante e DLC, que possuem alta concentração de ligações sp³);
- A resistência a corrosão do CV em ácido é maior e as reações acontecem de forma mais lenta quando em contato com gases oxidantes, em comparação as reações do grafite. Contudo, o CV não é estável contra reagentes alcalinos. Além disto, o carbono vítreo exibe uma larga janela eletroquímica (1,2 – 1,0 V), possibilitando a ocorrência de várias reações em sua superfície (WANG, 1981).

Normalmente, é sabido que o processamento do carbono vítreo envolve alto custo, justificado pelo fato de que o processo de carbonização dura um longo período de tempo. Aliada também ao fato de que, durante este processo, ocorre a geração de grande quantidade de gases, resultando no encolhimento do material após a carbonização (que pode ser de até 30 % em volume do material), facilitando o possível aparecimento de trincas e ou até mesmo ruptura do material. Portanto, se faz necessária o uso da baixa taxa de aquecimento para o tratamento térmico de carbonização (em torno de 1 °C/min) (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; HIRASAKI et al., 2007; KIM et al., 2004).

Existem diversos estudos que propõem modelos da composição estrutural que explicam as características do carbono vítreo. O modelo mais adotado é o foi proposto por Jenkins e Kawamura (JENKINS; KAWAMURA, 1976). E, juntamente com a confirmação e o complemento do estudo feito por Rousseaux e Tchoubar, esse modelo estrutural mostra que o carbono vítreo não é totalmente amorfo, que o material é formado por planos de planos. E como podemos observar na Figura 3, sua estrutura é semelhante a fitas entrelaçadas, denominando-se como estrutura turbostrática. (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; HIRASAKI et al., 2007; KIM et al., 2004).

Figura 3-Ilustração de uma estrutura turbostrática, característica do carbono vítreo segundo o modelo de Jenkins-Kawamura.



Fonte: Jenkins; Kawamura (1976)

O carbono vítreo (CV), habitualmente pode ser obtido de duas formas: monolítica ou reticulada. A primeira, na forma desprovida de poros de transporte, denominando-se então, Carbono Vítreo Monolítico (CVM) e a segunda, na forma de espumas com poros de transporte em abundância, denominada Carbono Vítreo Reticulado (CVR).

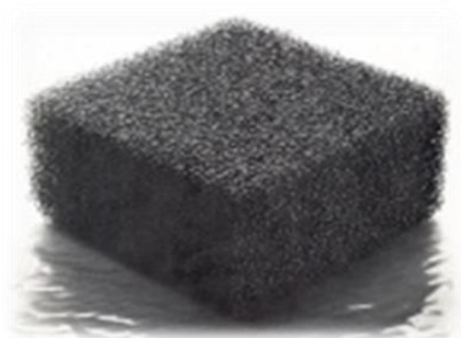
2.3 CARBONO VÍTREO RETICULADO

O carbono vítreo reticulado (CVR) consiste de uma estrutura de espuma formada por poros abertos, e com elevada área superficial (Figura 4) (FERRARI, REZENDE, 1998; GAEFKE, 2004; GONÇALVES, 2007). Existem diversos procedimentos para obtenção do

CVR, que de forma geral, são mais simples do que a de materiais contínuos. Inicialmente, parte-se da impregnação da resina em uma espuma de poliuretano, ou de outro material orgânico, de poros abertos ou não, seguida da retirada do excesso da resina. Depois, o material segue para a estufa, no qual sofrerá o processo de cura. Posteriormente o material é carbonizado sob uma taxa de aquecimento e patamares de temperatura previamente definidos (DINIZ, 2006).

Existem inúmeras aplicações para este material, como: purificação da água, separação de gases, baterias de armazenamento e controle acústico. (SAKINTUNA, YÜRÜM, 2005; HARIKRISHNAN, UMASANKAR PATRO, KHAKHAR, 2007). O CVR é muito utilizado em eletroquímica, destacando-se sua utilização como eletrodo (STROHL, 1979), na matriz de biosensores (PEÑA, 2001; SERRA, 2002), aplicados na detecção de compostos orgânicos, e como eletrodos de sistemas em fluxo para oxidação de compostos orgânicos, e remoção de metais pesados (PODLAHA, FENTON, 1995).

Figura 4-Carbono vítreo reticulado.



Fonte: Ferrari; Rezende (2008)

Abaixo estão descritos os quatro métodos de obtenção do CVR:

- O primeiro é baseado na adição de agentes expansores às resinas termorrígidas, como hidrocarbonetos halogenados, que impulsiona a formação de poros (OISHI, 2009);
- O segundo método traduz-se na prensagem de partículas de carbono vítreo monolítico aglutinadas por um ligante de origem orgânica (com a ocorrência de poros intersticiais entre as partículas). Este método não é eficaz no processamento de materiais porosos, devido à perda de resistência mecânica (FERRARI; REZENDE, 1998);
- O terceiro método baseia-se na adição de agentes formadores de poros, como água ou poli(etilenoglicol), à resina termorrígida, visto que durante a polimerização, o material adicionado (denominados como material de sacrifício, pois não constitui a estrutura

do CV) é liberado na forma de voláteis, deixando o material poroso. O tamanho dos poros é controlado pelo tipo de aditivo adicionado na formação de vazios e pela utilização de agentes de ativação de superfície. (FERRARI; REZENDE, 1998).

- O quarto método consiste na impregnação de espumas poliméricas ou tecidos de fibras de carbono ou celulose com uma resina termorrígida rica em carbono. O material impregnado resultante deste processo é, posteriormente, sujeito ao tratamento térmico de carbonização (FERRARI; REZENDE, 1998).

Tem-se como premissa para todos os métodos descritos acima, que todos os agentes formadores de poros não reajam com a resina formadora do carbono vítreo. E estes, não devem apresentar em sua composição elementos indesejáveis, que possam aparecer como resíduos posteriormente ao tratamento térmico (FERRARI; REZENDE, 1998).

O método de obtenção do CVR utilizado neste projeto foi número quatro, ou seja, com a impregnação da resina em uma espuma de poliuretano.

2.4 RESINA FURFURÍLICA

A resina furfurílica é um polímero pertencente a classe dos furanos, que são de grande importância devido ao fato de serem obtidos a partir de fontes renováveis. E assim, pode substituir a matéria-prima fóssil que vem sendo largamente utilizada e está passando por uma escassez progressiva (REZENDE, BOTELHO, SCHERBAKOFF, 2000).

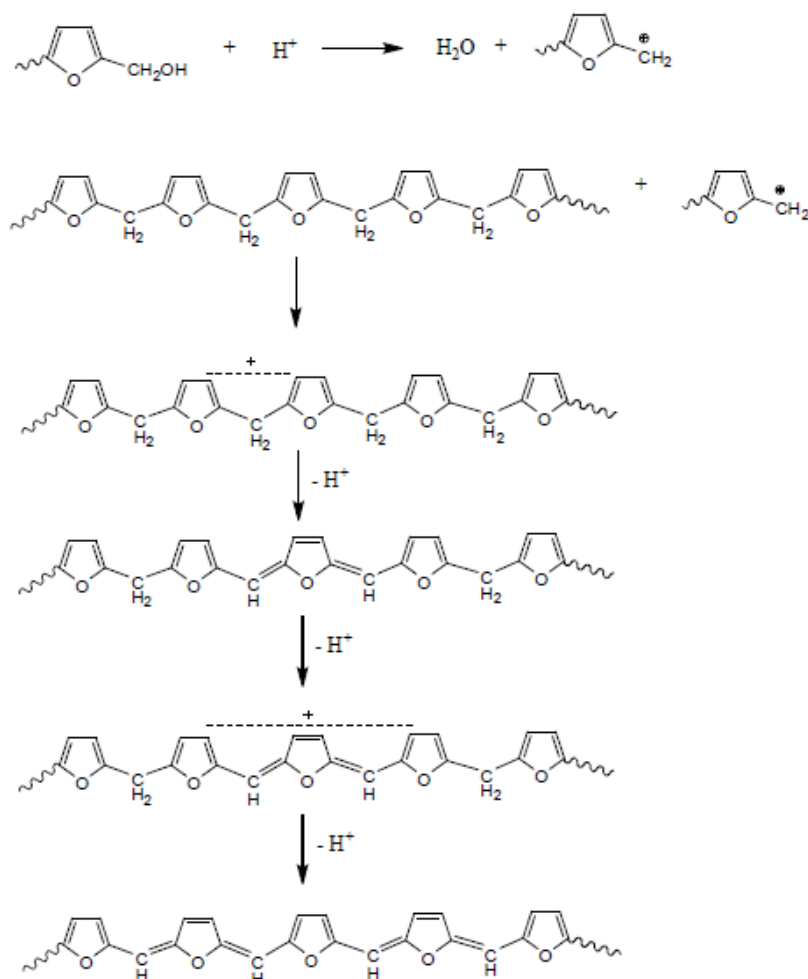
A resina furfurílica, ou poli(álcool furfurílico), é resultante do processo de policondensação do álcool furfurílico. Esta reação é extremamente exotérmica e pode ser catalisada através da utilização de ácidos orgânicos, inorgânicos, zeólitas, entre outros compostos (CHENG, TSENG, 2010). A fim de impedir que aconteça uma reação muito violenta, se faz necessário que a síntese desta resina seja realizada em temperaturas mais baixas, compreendidas no intervalo de 0 e 25 °C, e com duração de até 24 horas para que a reação ocorra (GONZÁLEZ, MARTÍNEZ, ORTIZ, 1992; GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; PRINCIPE, MARTINEZ, ORTIZ, RIEUMONT, 2000).

Mesmo com muitos estudos realizados sobre os processos de oligomerização e resinificação catalisados por ácidos, muito ainda não é detalhadamente sabido sobre seus mecanismos de iniciação. Os processos podem ser considerados separadamente. Desta forma, considera-se que o processo de oligomerização ocorre a temperaturas menores e o processo de resinificação prevalece em temperaturas mais altas. Esta consideração não é invariável pois não existe uma divergência exata entre os dois processos (BERTARIONE et al., 2008).

A síntese da resina furfurílica acontece entre o grupo álcool resultante das moléculas de furfural e o hidrogênio ativo presente em um anel aromático de uma molécula anexa, originando o álcool difurfurílico. Em seguida, a polimerização continua com a reação de dois álcoois adjacentes formando o éter difurfurílico, que se transforma no metano difurfurílico (a partir da reação com o formaldeído) (BOTELHO, 1998; GAEFKE, 2004).

Dunlop e Peters propuseram um mecanismo que foi bastante aceito e confirmado por muitos outros autores (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; GANDINI, BELGACEM, 1997; DOMINGUÉZ, GRIVEL, MADSEN, 2012). Mais tarde, Choura, Belgacem e Gandini (1996) propuseram um mecanismo de maior complexidade (Figura 5), que apresenta a formação das sequências conjugadas nas cadeias poliméricas, que está relacionada ao fato da resina ser da cor marrom escura.

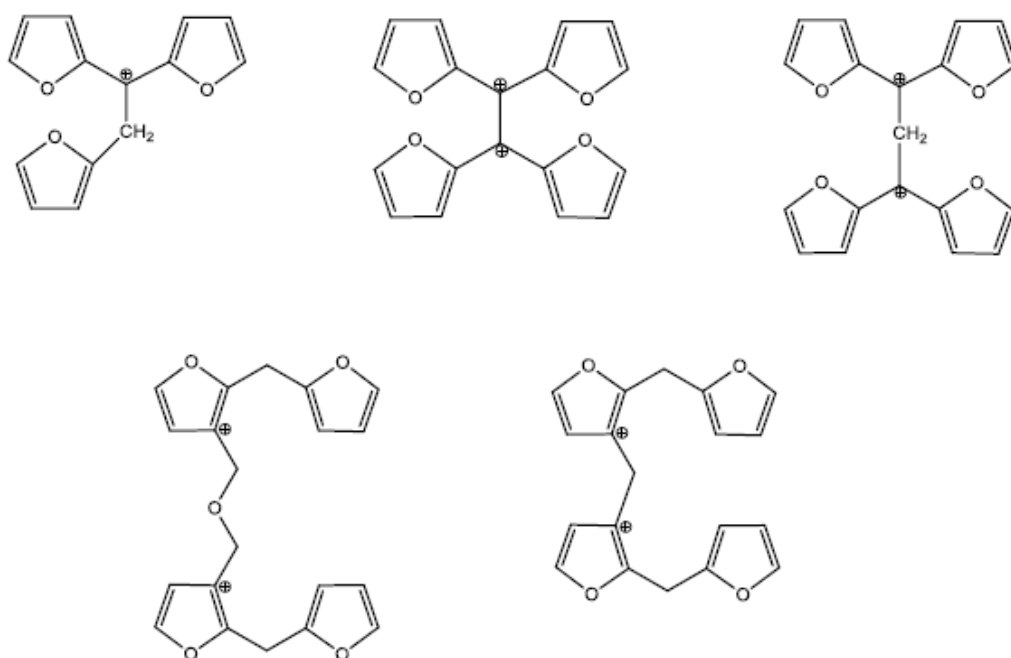
Figura 5-Reação de formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica.



Fonte: Choura, Belgacem, Gandini (1996); Bertarione et al. (2008); Oishi (2013)

A finalização da reação de síntese acontece com o resfriamento e neutralização da resina após ser atingida a viscosidade desejada (grau de condensação da resina). E, como já é visto em muitas resinas termorrígidas, a viscosidade da resina furfurílica depende da variação da temperatura e da extensão de conversão durante sua cura. A viscosidade é um parâmetro determinante, e sua variação pode determinar as reações químicas em escala microscópica (GUIGO et al., 2007).

Figura 6- Ilustração das prováveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico.



Fonte: Zhang; Solomon (1997)

Sabe-se que há certa dificuldade quanto ao controle das reações de condensação inicial e de polimerização final e, juntamente do fato de que o produto é de alto custo, justifica o impedimento da produção comercial da resina furfurílica em grandes proporções (CONEJO, 2015).

A fim de que não ocorram tensões no material final, é imprescindível que o processo de cura da resina furfurílica ocorra lentamente, considerando-se que com a adição do catalisador, ocorrerá um crescimento da energia interna da resina. Desse modo, a alta velocidade do processo de cura pode ocasionar no surgimento de bolhas ou vazios, podendo resultar na fragilização do material. O aparecimento desses vazios é explicado pelo fenômeno

de confinamento dos voláteis, associados ao efeito da evolução da viscosidade (CIAVARELLI, 2011).

Uma maior eficiência no processamento de resinas com características físico-químicas semelhantes, está diretamente relacionada com o controle dos parâmetros de sua síntese. A estrutura da resina resultante evidentemente influencia na qualidade dos materiais obtidos através dela. E, também que a qualidade envolvida está relacionada com fatores correlacionados a síntese dos polímeros, como a temperatura e o tempo de condensação, variação do pH e da quantidade de catalisador adicionada (BERTARIONE et al., 2009). Dentre estes fatores, o valor do pH não vem sendo extensivamente reportado em literatura, motivo para o assunto estudado no presente trabalho.

Sabe-se que a resina furfurílica tem atraído grande consideração no preparo e a caracterização de materiais carbonosos. Como por exemplo: carbono nanoestruturados e nanocompósitos (WANG, YAO, 2006; MEN et al., 2008, YI et al., 2006, PRANGER, NUNNERY, TANNENBAUM, 2012), carbono microporoso (SONG et al., 2008; SONG, WANG, QIU, 2009; SONG et al., 2010; YAO et al., 2005), carbono vítreo (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; GAEFKE et al., 2007; HIRASAKI et al., 2007, PESIN, 2000), dentre outros materiais.

2.5 CARBONIZAÇÃO

O processo de carbonização equivale a obtenção do carbono vítreo, através da pirólise de uma resina termorrígida, geralmente furfurílica ou fenólica, em que seja atingida a temperatura de 1000°C, sob fluxo de gases inertes (nitrogênio ou argônio) ou sob vácuo. Durante a etapa de carbonização do carbono vítreo, é importante que a pirólise seja realizada lentamente, a fim de que o escape dos voláteis aconteça por difusão. E assim, garantindo que, o encolhimento verificado no processo não origine falhas no material final (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001).

Quando as resinas termorrígidas são tratadas termicamente, em atmosfera de nitrogênio, podem ocorrer duas possíveis reações: a degradação das cadeias poliméricas em pequenas moléculas que são desprendidas como gases, deixando pouco ou nenhum resíduo de carbono. Ou as cadeias do material carbonoso permanecem íntegras, e os heteroátomos são liberados, resultando na coalescência das cadeias de carbono. Portanto, os parâmetros do tratamento térmico de transformação da resina em matriz de carbono (carbonização) devem

ser atentamente controlados, de maneira que o rendimento de carbono fixo (residual) seja o máximo possível, entre 50-60% massa, em relação ao precursor inicial (CALLISTER, 1983).

Existem dificuldades quanto ao processamento do carbono vítreo, tais como a limitação na espessura da peça a ser carbonizado, que deve ser inferior à 7 mm. Além da necessidade da disponibilidade da matéria-prima apropriada a ser utilizada e da obtenção dos parâmetros de processamento pertinentes às aplicações desejadas para o material final (OISHI, 2009).

Apesar disso, é importante ressaltar que estrutura intrínseca do carbono vítreo é independente do tipo de matéria-prima utilizada, contanto que ocorra a presença de ligações cruzadas e o material seja abundante em microporos (OISHI, 2009).

2.6 APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBONO VÍTREO

2.6.1 Eletrodos

A partir do progressivo interesse no uso de polímeros condutores como materiais ativos em anodos e catodos de baterias de íon lítio, a deposição de polianilina e polipirrol em substratos de carbono de alta área superficial, como a fibra de carbono, vem sendo vastamente estudado (DALMOLIN, et.al, 2005). Contudo, a utilização do CVR como substrato para polímeros condutores ainda é pouco explorada. Sabe-se que o CVR apresenta a combinação das propriedades eletroquímicas do carbono vítreo não poroso com diversas vantagens estruturais. Este material é altamente poroso, apresenta estrutura na forma de colmeia, que constitui unicamente o carbono vítreo (WANG, 1981).

Os materiais carbonosos apresentam grande atratividade pois possuem algumas características que possibilitam sua utilização como substitutos não-tóxicos dos eletrodos de mercúrio condutores de corrente. Certos materiais podem ser empregados como eletrodos devido às suas propriedades condutoras, como o carbono vítreo, grafite pirolítico, grafite impregnado, fibras de carbono, filamentos, tecidos, mantas e compósitos. Há certas características determinantes para o uso de materiais carbonosos em eletroanálises que estão descritas a seguir (STOZHKO; MALAKHOVA; FYODOROV; BRAININA, 2008):

- O caráter de condução elétrica pode alterar de metal para semicondutor, de acordo com o tipo de material carbonoso, fornecendo assim uma extensa faixa de potencial para diversas propriedades capacitivas, adsorvedoras, catalíticas e cinéticas;

- Diversos compostos podem ser absorvidos pela superfície do carbono por meio da sorção física não-específica e a sorção química específica com uma camada funcional, que pode ser originada, por obra da ação forçada de reagentes ou pela existência de grupos funcionais nativos, resultantes de um tratamento termomecânico do material;
- Pelo fato da capacidade de complexação dos materiais carbonosos ser maior que a dos metais;
- Materiais carbonosos podem originar ligações covalentes em associação à alguns modificadores de superfícies, que contribuem para o desenvolvimento de eletrodos modificados, e;
- Superfície do carbono é eletroquimicamente inerte em um vasto intervalo de potenciais.

Os eletrodos de carbono vítreo apresentam baixas absorptividade e reatividade, em comparação a materiais que apresentam estrutura grafítica. Estes fatores induzem a baixa sensibilidade dos eletrodos não modificados de carbono vítreo. Já, àqueles modificados são simples preparação, com boa estabilidade, reprodutibilidade, e aumentam a seletividade e sensibilidade em medidas eletroanalíticas. Os modificadores mais comumente usados são metais (mercúrio, ouro, cádmio, cobre, chumbo, platina e bismuto), substâncias orgânicas, polímeros, compostos bioativos e nanotubos de carbono (STOZHKO; MALAKHOVA; FYODOROV; BRAININA, 2008).

O carbono vítreo reticulado está sendo utilizado em muitos estudos e recentemente, vem sendo aplicado na remoção de íons no tratamento de efluentes. Este material apresenta estrutura tridimensional, tornando o eletrodo de CVR de maior desempenho se comparado a outro eletrodo de estrutura bidimensional (TAN et al., 2012). Uma das explicações do uso crescente do CVR como eletrodo é por possuir alta densidade de poros de transporte, e apresentar uma área superficial de até 30 vezes sua área geométrica. Garantindo assim, que este material possa acomodar catodo, anodo, eletrólito e as camadas coletoras de corrente, necessárias por exemplo, na construção de uma microbateria 3D completa (ROBERTS et al., 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo descreve todo procedimento experimental utilizado durante o desenvolvimento deste trabalho. Assim, são descritos os materiais, equipamentos, procedimentos e a metodologia utilizados na obtenção do carbono vítreo reticulado na forma de eletrodo a partir da resina furfurílica neutralizada em diferentes pHs.

3.1 OBTENÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA

3.1.1 Reagentes

Durante o processo de síntese foram utilizados de vidraria e reagentes que se encontram disponíveis nos laboratórios da Faculdade de Engenharia da UNESP. Os reagentes utilizados foram álcool furfurílico G.C. (Fluka, > 98,0%), ácido sulfúrico P.A. (FMaia, 95-98%), metanol anidro absoluto (Mallinckrodt Chemicals), e solução Karl Fischer CombiTitran⁵ monocomponente (Merck). Também foi utilizado hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica) adicionado com a finalidade de se obter a resina furfurílica em diferentes faixas de pH.

3.1.2 Síntese da resina furfurílica

Para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, foi realizada a reação de polimerização do álcool furfurílico para que ocorresse a síntese da resina furfurílica, este processo de síntese foi baseado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (OISHI, 2013). Desta forma, a rota de síntese foi conduzida em um balão de 3 bocas, sob refluxo e agitação magnética. Para esta reação foram utilizados 600 ml de álcool furfurílico e 85 ml de solução de ácido sulfúrico diluído (50 g/L). Para realização deste procedimento, se faz necessário que a solução de ácido sulfúrico seja adicionada lentamente ao álcool furfurílico preservando-se o banho a uma temperatura inicial de 32 °C. O tempo de reação deve durar em média 1 hora. A resina foi destilada com metanol a pressão reduzida para que a destilação possa ser realizada em temperaturas mais baixas.

Após a destilação, o polímero foi caracterizado, como obtido (forma ácida) e após a adição de solução de hidróxido de sódio, até o ajuste do pH para valores já apresentados no fluxograma de desenvolvimento deste trabalho, na Figura 1. Para isso, foi utilizado um

pHmetro com eletrodo apropriado adquirido recentemente da empresa Metrohm Pensalab. De acordo com o fabricante, este eletrodo é indicado para a realização de medidas de pH em meio aquoso e não aquoso (lembrando que para esse segundo caso não se trata de um valor absoluto, já que a escala de pH é para meio aquoso). Este eletrodo foi devidamente calibrado com soluções tampão e os valores encontrados em meio não-aquoso foram aproximados, obtidos a partir de um artifício do equipamento.

Após a sintetização da resina, extraiu-se parte de sua umidade a partir do processo de destilação e esta foi mensurada a partir de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab, que se encontra no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

Para obter os diferentes valores de pH apresentados anteriormente, adicionou-se hidróxido de sódio à resina, sendo esta homogeneizada por uma ponteira ultrassônica. O controle do pH da resina foi realizado com o procedimento de medição do pH diretamente com um pHmetro da Metrohm Pensalab, modelo 827 pH lab, adaptado com um eletrodo combinado de vidro (Unitrode). As medidas foram feitas na resina após sua síntese e também posteriormente sua neutralização. O pHmetro, da figura 7 mencionado, encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

Figura 7-PHmetro da Metrohm Pensalab, modelo 827 pH lab, adaptado com um eletrodo combinado de vidro.

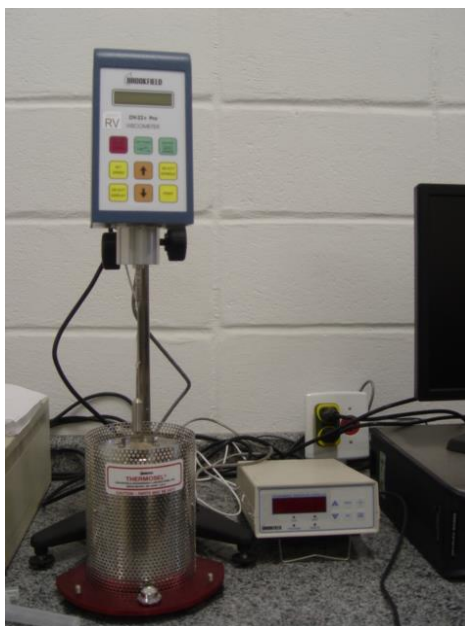


Fonte: Produção do próprio autor.

Já, para a determinação da viscosidade da resina sintetizada utilizou-se um viscosímetro Brookfield (Figura 8), modelo RV DV-II + Pro, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. A medida da resina de pH3 foi obtida com

velocidade de rotação de 30 rpm, na temperatura de 25,2 °C, e viscosidade de 21024 mPa.s. Já, para a resina de pH5, utilizou-se de velocidade de rotação de 30 rpm, temperatura de 25,3 °C, e viscosidade de 18984 mPa.s. Para resina de pH7, obteve-se a medida com velocidade de 30 rpm, temperatura de 25, 5 °C e viscosidade igual a 16944 mPa.s. Já a resina de pH9, foi obtida com 20 rpm, temperatura de 25,7 °C e viscosidade de 12864 mPa.s.

Figura 8-Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.2. ETAPAS, EQUIPAMENTOS E ENSAIOS

3.2.1 Técnicas de Caracterização

3.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho é amplamente utilizada para a identificação e/ou determinação de características estruturais de determinada amostra. Principalmente no que se refere a identificação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas, e assim ter a possibilidade de obtenção do espectro vibracional completo de determinada molécula (CANEVAROLO, 2004).

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de

energia da molécula, o que resulta nas vibrações de suas ligações químicas. Desta maneira, ocorrem vibrações moleculares como resultado da variação da distribuição eletrônica da ligação e, conseqüentemente, da mudança no momento de dipolo da ligação (JESUS, 2009).

As amostras de resina furfurílica sintetizadas em diferentes pHs foram analisadas por FT-IR a partir de um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4500 a 500 cm^{-1} , com um total de 8 varreduras, nas quais os espectros foram obtidos com a técnica de refletância total atenuada universal (UATR). Esse equipamento encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá. As amostras foram analisadas após a neutralização com hidróxido de sódio pré e pós-curadas.

3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial com Célula de Pressão (PDSC)

A fim de avaliar o ciclo de cura das resinas furfurílicas previamente catalisadas com APTS, foram realizadas as análises de PDSC. Para este fim, as análises exploratórias foram realizadas a partir um equipamento da TA Instruments, modelo DSC 2910, acoplado a uma célula de pressão, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para a execução das análises, foi utilizada uma massa de, aproximadamente, 5 mg, razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com fluxo de N_2 de 40 mL/min e faixa de temperaturas compreendida entre 25 e 250 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 9-PDSC com célula de pressão da TA Instruments, modelo 2910.



Fonte: Conejo (2015)

3.2.1.3 Avaliação do Teor de Carbono Fixo

Com a finalidade de avaliar a influência do hidróxido de sódio no teor de carbono fixo da resina furfurílica após ser carbonizada, foram realizadas análises por TGA (termogravimetria). Desta forma, foi possível associar a quantidade de carbono fixo resultante do processo de carbonização a possíveis variações morfológicas do CVR. Para este propósito, utilizou-se um equipamento da SII Nanotechnology (Seiko), modelo TG/DTA 6200, disponível no laboratório de análises térmicas da Faculdade de Engenharia da UNESP, campus de Guaratinguetá. Os parâmetros utilizados nessa análise foram: razão de aquecimento de 10 °C/min; fluxo constante de nitrogênio (100 mL/min) e temperatura compreendida entre 30 e 1000 °C.

Figura 10-Equipamento de TG/DTA.



Fonte: Produção do próprio autor.

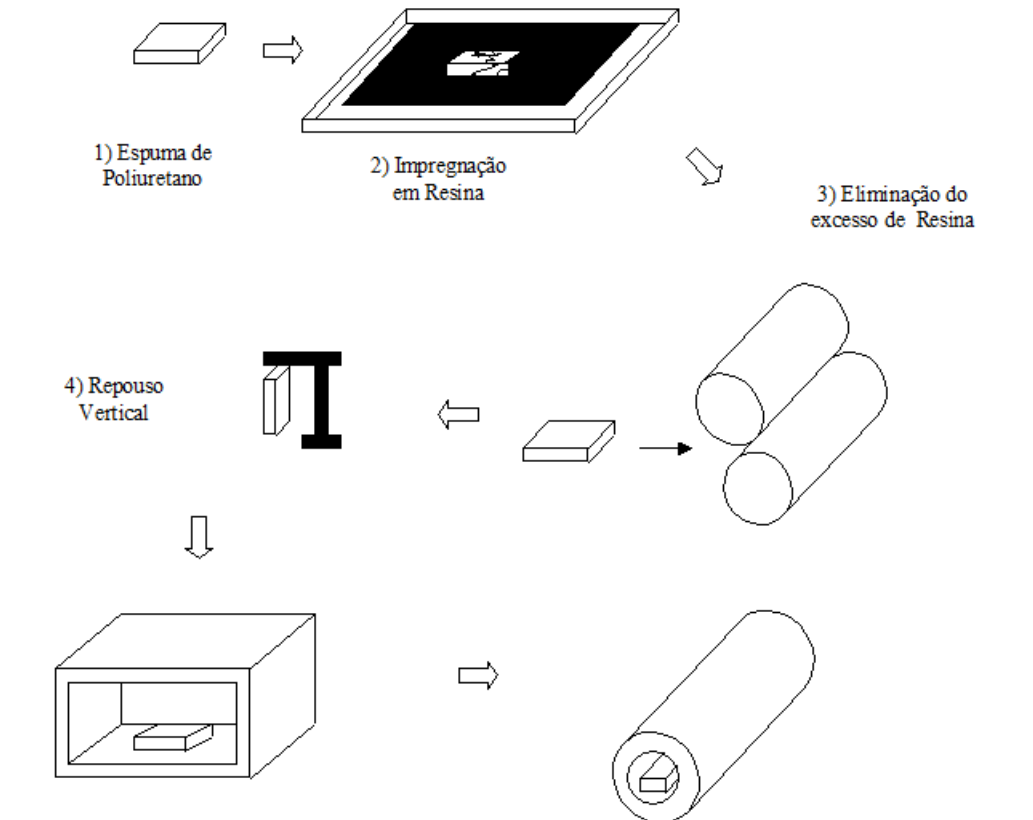
3.2.3 Cura da Resina Furfurílica

Após a etapa de síntese e caracterização das resinas furfurílicas com diferentes pHs, foi realizado o processo de impregnação nas espumas de poliuretano como mostra a Figura 11.

Após esta etapa de impregnação, o material impregnado foi encaminhado para cura em uma estufa a vácuo da Figura 12, da marca Vacucell, modelo VUK/VU 55, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Guaratinguetá. Os parâmetros de tempo e temperatura de cura foram mantidos de acordo com (OISHI, 2013), assim, as amostras de resina foram curadas em uma estufa por 1 hora à 50, 70, 90, 110 e 130 °C, com taxa de

aquecimento de 0,3 °C/min. Estes parâmetros foram previamente analisados por ensaios em DSC.

Figura 11-Esquema representativo das etapas de obtenção do CVR.



Fonte: Oishi (2013)

Figura 12-Estufa a vácuo da marca Vacucell.



Fonte: Conejo (2015)

3.2.4 Carbonização do Carbono Vítreo

As amostras de resina furfurílica curadas foram carbonizadas com o propósito de obtenção do carbono vítreo reticulado, em um forno tubular FT-HI (EDG) (Figura 13), disponível no laboratório de materiais carbonosos da Faculdade de Engenharia da UNESP. Durante esse processo foi utilizada uma razão de aquecimento de 1 °C/min até as temperaturas de aproximadamente 25 °C (ambiente) e 1000 °C e seguido de um patamar de 60 minutos a 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 13-Forno tubular FT-HI(EDG) utilizado.



Fonte: Oishi (2013)

3.2.5 Avaliação Morfológica e Estrutural do CVR

3.2.5.1 Espectroscopia RAMAN

A análise por espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Tem importância fundamental na análise da estrutura cristalina dos materiais carbonosos e fornece conhecimento sobre o seu grau de desordem com base na posição das bandas D e G, área ou intensidade das bandas D e G (razão I_D/I_G) e largura das bandas D e G (ω_D e ω_G), e estas foram obtidas a partir de cálculos pela deconvolução do espectro Raman, a partir de uma função Gaussiana. As deconvoluções foram construídas por meio do programa Fityk 0.9.8.

Calculou-se o tamanho de cristalito (La) para diferentes materiais carbonosos partindo-se da razão das bandas D e G (I_D/I_G), que podem apresentar graus diferentes de grafitação. Neste projeto, a determinação do La foi possível a partir da equação de Knight e White (KW), 1989 (Equação (3.1)), que considera a razão das intensidades das bandas D e G, e também a partir de Cançado et al., 2006 (Equação (3.2)), que utiliza a razão das áreas das bandas D e G.

$$La \text{ (nm)} = 4,4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (3.1)$$

$$La \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (3.2)$$

onde: La = tamanho do cristalito na direção do eixo a ;

I_D/I_G = razão das intensidades das bandas D e G na Equação (3.1) e razão das áreas das bandas D e G na Equação (3.2);

λ_l = comprimento de onda da fonte de laser em questão.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas a partir de um espectrômetro Raman da Renishaw 2000, disponível no INPE de São José dos Campos.

3.2.5.2 Difração de Raios-X

Com a finalidade de dar suporte às análises de RAMAN, também se utilizou da técnica de difração de raios X, uma vez que esta consiste na técnica padrão e mais frequentemente usada para medir o tamanho do cristalito de nanocristais. A partir desta técnica, a distância interplanar (d_{002}) e o tamanho de empilhamento dos planos lamelares (L_{002} ou L_c) podem ser calculados através da medida da largura a meia altura da banda principal de difração, e da posição angular da intensidade máxima de reflexão, pelas equações 3.3 e 3.4 (TAKAI et al., 2003).

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (3.3)$$

$$L_{002} = \frac{0,89\lambda}{W \frac{1}{2} \cos \theta} \quad (3.4)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$);

θ é a posição angular da banda (002);

$W_{1/2}$, em radianos, é a largura da banda a meia altura.

A partir da difração de raios-X obtiveram-se os dados para tamanho de cristalito L_a ao longo do plano basal que foi determinado a partir da equação 3.5, dada por Scherrer.

$$L_{002} = \frac{1,84\lambda}{W_{\frac{1}{2}} \cos\theta} \quad (3.5)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$);

θ é a posição angular da banda (002);

$W_{1/2}$ em radianos, é a largura da banda a meia altura.

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de Raios X Panalytical, disponível no INPE.

3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Sabe-se que a principal função da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é produzir uma imagem de aparência tridimensional, a partir da varredura em linhas paralelas a superfície de uma amostra sólida com um feixe fino de elétrons de energia variável, em geral entre 10 e 50 keV (DINIZ, 2006).

A imagem é formada a partir do bombardeamento de elétrons na amostra, com um aumento de até 300.000 vezes, e com profundidade de aproximadamente 10 nm. A varredura na amostra acontece através da emissão de elétrons em sincronia com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos, intermediado por um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados (JESUS, 2009).

Desse modo, as análises morfológicas foram realizadas nas amostras de carbono vítreo reticulado tratadas a 1000 °C. Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da *Zeiss West Germany*, modelo EVO LS-15, com filamento de tungstênio. Estas imagens foram utilizadas para examinar a qualidade do material carbonizado e os efeitos na superfície causados pelo uso de resinas neutralizadas com hidróxido de sódio.

3.2.6 Avaliação do Comportamento Eletroquímico do CVR

É importante destacar que as medidas eletroquímicas são muito sensíveis às mudanças de superfície do eletrodo. No caso particular do CVR, o pH da resina bem como a temperatura de carbonização podem promover mudanças significativas na estrutura e/ou na superfície da amostra que certamente influenciam na resposta eletroquímica do eletrodo, principalmente a reversibilidade, quando estudado em uma sonda tipo par redox. Para os estudos eletroquímicos foram confeccionados eletrodos de CVR utilizando-se um cortador de metal como molde, conforme apresentado na Figura 14. O comportamento eletroquímico dos eletrodos de CVR foi estudado pela técnica de voltametria cíclica (VC) em um Potenciostato/Galvanostato da Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302. Para este trabalho, foi utilizado como eletrodo de referência um eletrodo comercial de Ag/AgCl e como contra-eletrodo uma tela de platina. As curvas voltamétricas indicando a janela eletroquímica foram obtidas em solução 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ e para a reversibilidade do sistema foi utilizado o par redox Fe(CN)₆^{-3/-4} em diferentes velocidades de varredura. A área eletroquimicamente ativa foi calculada por meio da equação de Randles-Sevcik (Equação (3.6)), utilizando-se os valores de corrente de pico anódico encontrados em voltamogramas cíclicos obtidos com solução de 1mmol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆/0,5mol.L⁻¹ H₂SO₄.

$$I_p = 2,69.10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (3.6)$$

Onde: I_p é a corrente de pico (Ampere)

n é o número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional)

A é a área do eletrodo (cm²)

D_0 é o coeficiente de difusão (cm²s⁻¹)

C_0 é a concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³)

v é a velocidade de varredura (V s⁻¹)

Isolando-se a área na equação de Randles-Sevcik, pode-se obter a área eletroquimicamente ativa (Equação (3.7)).

$$A = I_p/v^{1/2} \times 1/ 2,69.10^5 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0, \quad (3.7)$$

O primeiro termo da equação (3.7) se refere ao coeficiente angular da corrente de pico anódica [$\text{Ampere}/(\text{V s}^{-1})^{1/2}$]. As demais variáveis são: $n = 1$, $C_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $D_0 = 1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A área superficial eletroquímica específica (*Specific Electrochemical Surface Area - SESA*), foi obtida dividindo-se a área eletroquimicamente ativa pelo volume geométrico do eletrodo (V_{el}) (Equação (3.8)).

$$\text{SESA} = I_p / 2,69 \cdot 10^5 C_0 V_{el} D_0^{1/2} v^{1/2}, \quad (3.8)$$

Figura 14-Foto do cortador de CVR.



Fonte: Oishi (2013)

As análises eletroquímicas foram realizadas no INPE e utilizou-se de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

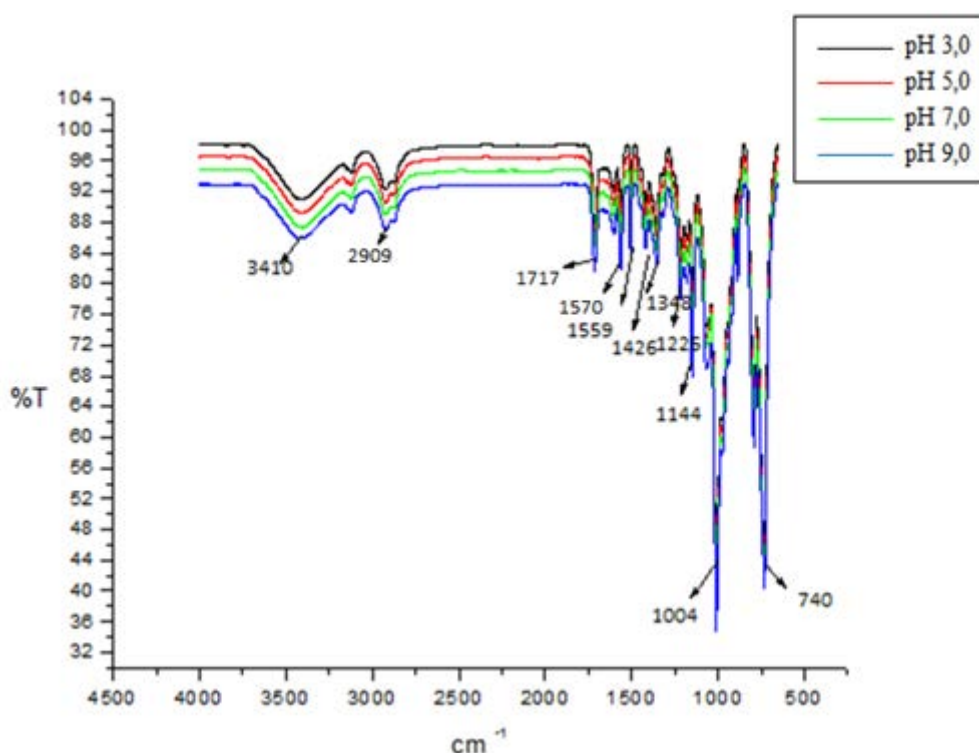
Um estudo preliminar da resina furfurílica foi realizado a fim de conhecer as propriedades mais importantes do material para realizar a neutralização da resina termorrígida e assim, poder compreender seu comportamento.

4.1 RESINA FURFURÍLICA SÍNTETIZADA

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que tem embasamento no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências específicas de vibração, e são correspondentes aos níveis de energia da molécula (neste caso, denominados níveis vibracionais) (SILVERSTEIN, 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

Após a síntese da resina furfurílica foi realizada a análise das bandas características de determinados grupos funcionais que permitiu o alcance às informações estruturais necessárias para a identificação de sua estrutura da molécula. A Figura 15 apresenta os principais resultados de FT-IR para a resina furfurílica, e as atribuições resultantes desta figura são apresentadas na Tabela 1.

Figura 15-Espectros de FT-IR das alíquotas retiradas das resinas furfurílicas sintetizadas neutralizadas.



Fonte: Produção do próprio autor.

Assim, a partir dos espectros de FT-IR, foi observado que as resinas furfurílicas sintetizadas e neutralizadas não apresentaram nenhuma alteração espectrométrica significativa, ou seja, comparando-se os espectros da resina furfurílica de pH3 antes e após a sua neutralização, é possível observar que não há nenhuma modificação química significativa resultante da mudança de pH. Os espectros da resina furfurílica de pH 3, 5, 7 e 9, mostram a presença de bandas em 740, 1348, 1559 e 1570 cm^{-1} devido ao anel furano. O sinal em 3410 cm^{-1} caracteriza o estiramento do grupo OH, com ligações de hidrogênio intermoleculares, ao final da cadeia do polímero.

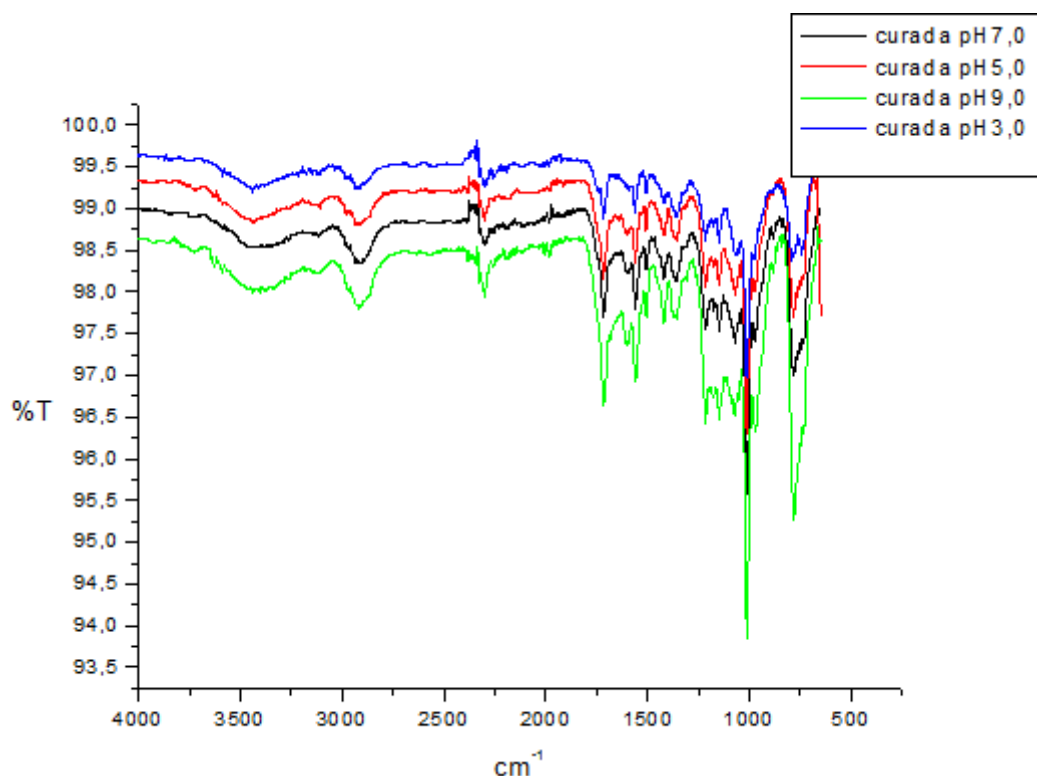
Tabela 1-Proposição da presença das principais bandas no espectro da resina furfurílica sintetizada.

Número de onda (cm^{-1})	Grupos	Atribuição Proposta
3410	OH com ligações de hidrogênio intermoleculares	ν O-H
2909	Carbono saturado, CH_2	ν C-H
1717	Cetona alifática e/ou <u>dicetona</u>	ν C=O
1570,1559	Ligações $\text{C}=\text{C}$ - do anel <u>furano</u>	ν C=C
1426	$-\text{CH}_2-\text{CO}-$	δ C-C-O (CH_2)
1348	Ligações $\text{C}=\text{C}$ - conjugadas	ν C=C
1225	Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel	ν C-OH, ν C-O-C
1144	Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool	δ C-C-H, ν C-O
1004	Anel <u>furano</u>	ν C-O
740	Hidrogênios do anel <u>furano</u>	δ C-C-H

Fonte: Choura, Belgacem, Gandini (1996); González, Figueroa, González (2002); Barsberg, Berg (2006); Xia et al. (2008)

A Figura 16 apresenta espectros de FT-IR das amostras do CVR pós-curado.

Figura 16-Espectros de FT-IR das alíquotas retiradas do CVR pós-curado.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os espectros das resinas curadas apresentaram alterações principalmente na intensidade das bandas relacionadas ao grupo OH das cadeias, ou seja, as diferentes faixas de pH influenciaram nos diferentes grupos orgânicos presentes, pois quanto maior o pH, maior foi a adição de hidróxido de sódio, consequentemente, este fato gera o aumento da intensidade do pico correspondente ao grupo OH presente nas cadeias.

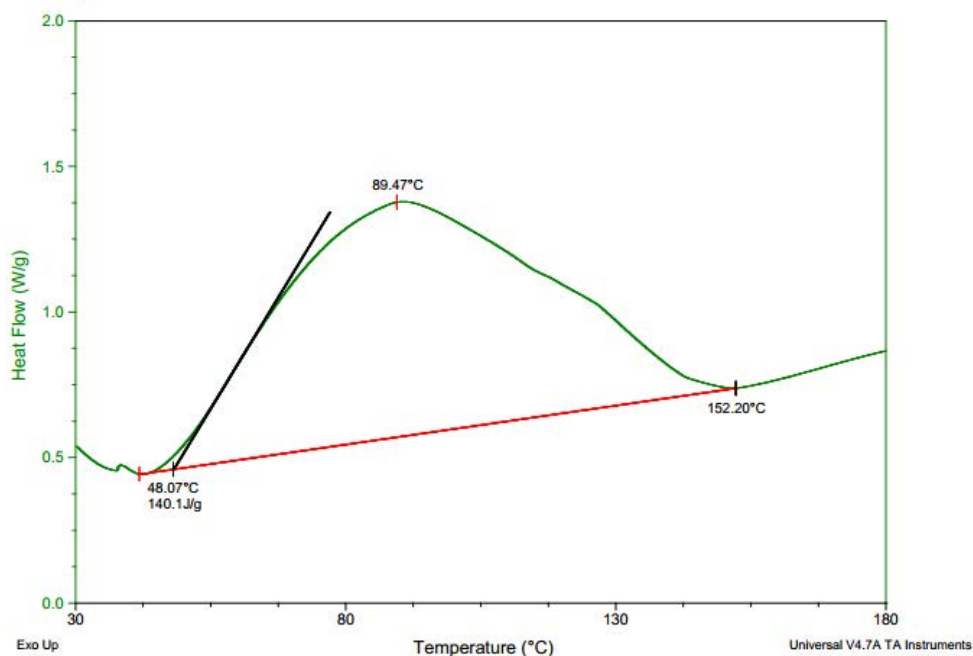
4.2 ENSAIO DE DSC

Análises por DSC vêm sendo realizadas com o propósito de avaliar se as resinas com diferentes quantidades de hidróxido de sódio apresentam a mesma cinética e entalpia de cura e, portanto, o mesmo ciclo de cura. Desta forma, será possível avaliar se possíveis alterações na morfologia e estrutura do carbono vítreo reticulado provenientes da utilização da resina furfurílica neutralizada com hidróxido de sódio, podem estar associadas a diferentes mecanismos de cura.

A determinação da quantidade adequada de adição do catalisador APTS para a cura da resina foi determinada a partir do teste do catalisador, e assim, posteriormente, realizaram-se os ensaios de DSC das resinas furfurílica.

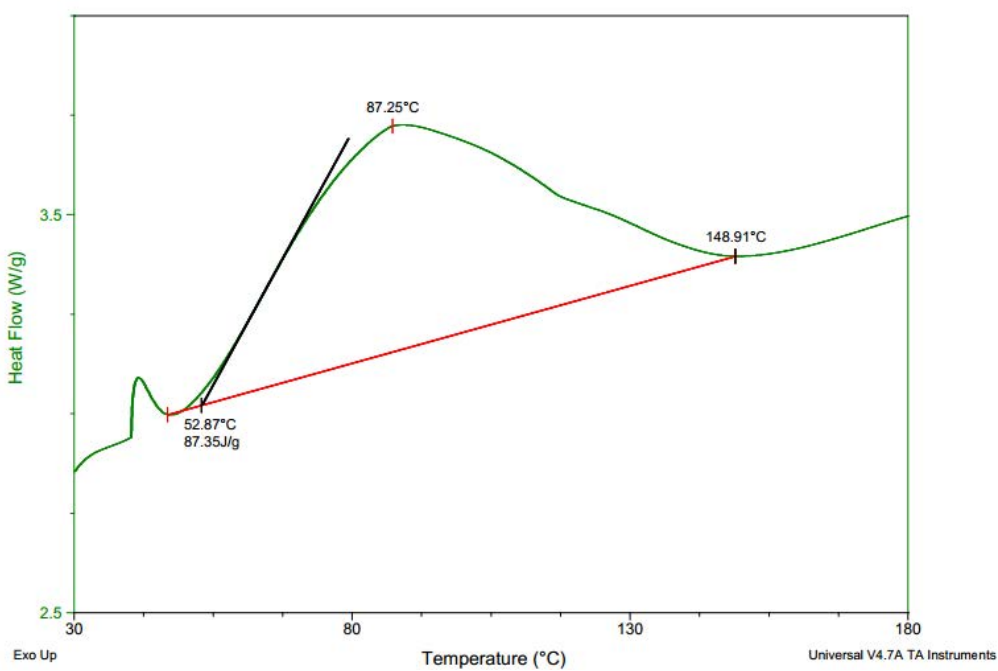
As Figuras 17,18, 19 e 20 apresentam respectivamente as curvas de DSC para as amostras de resinas furfurílicas de pH igual à 3,5,7 e 9.

Figura 17- Curva de DSC da resina furfurílica de pH = 3 com 3% do catalisador APTS.



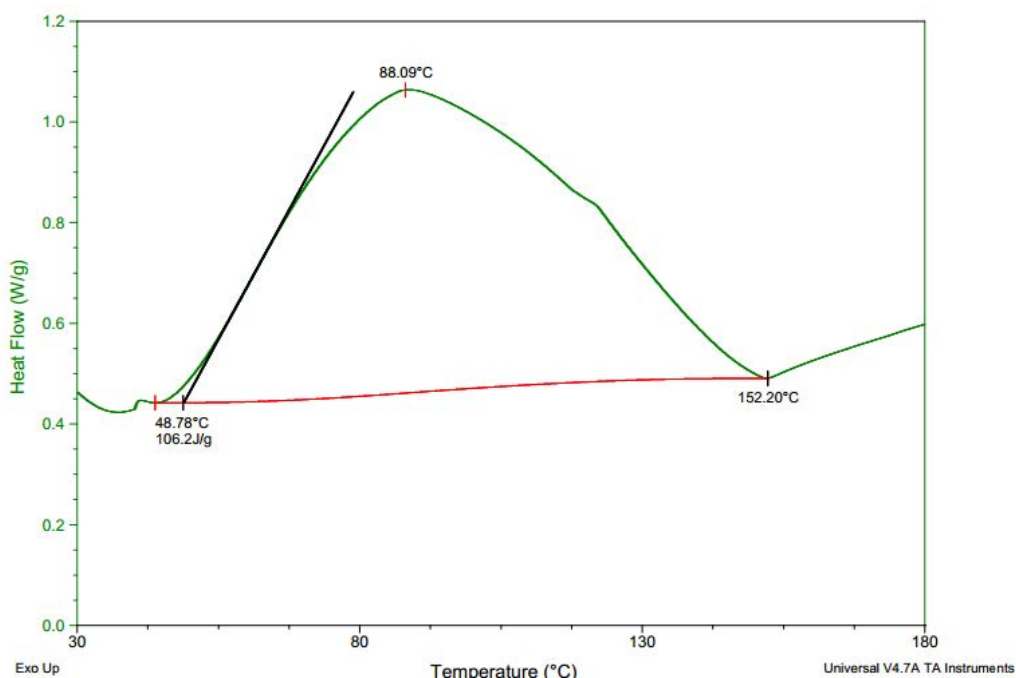
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 18-Curva de DSC da resina furfurílica de pH = 5 com 3% do catalisador APTS.



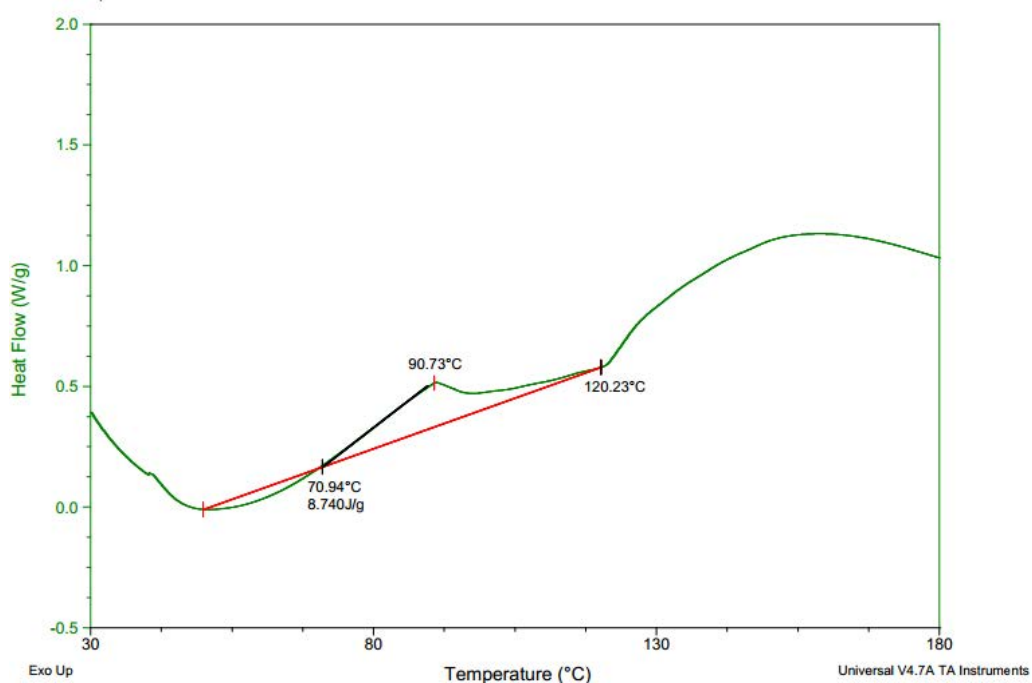
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 19-Curva de DSC da resina furfurílica de pH = 7 com 3% do catalisador APTS.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 20-Curva de DSC da resina furfurílica de pH = 9 com 3% do catalisador APTS.



Fonte: Produção do próprio autor.

As temperaturas estabelecidas para os parâmetros de cura em estufa das resinas furfurílicas foram obtidas no estudo feito a partir da realização da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Desta maneira, foi realizada uma rampa de aquecimento a fim

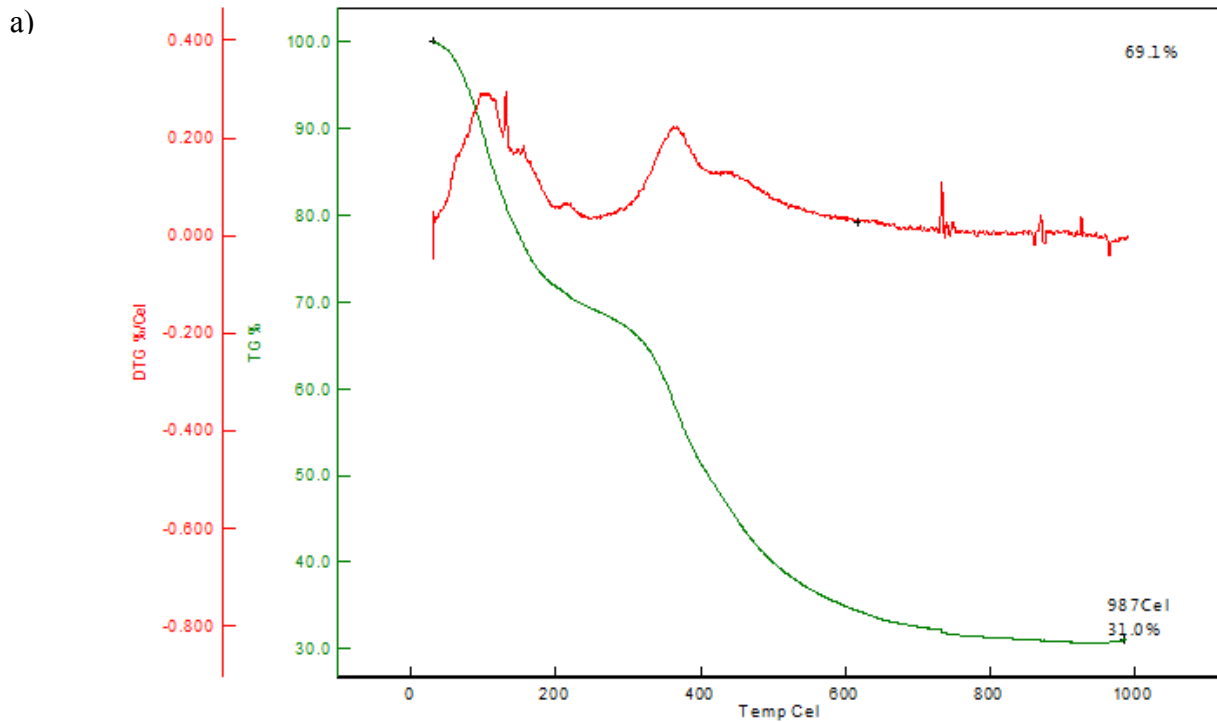
de minimizar o aparecimento de tensões térmicas entre as hastes da espuma de poliuretano e da resina curada, e também com a finalidade de evitar a rápida liberação dos voláteis, que durante a conversão do material para carbono vítreo, está associada à degradação térmica do polímero.

A partir das curvas obtidas, pôde-se avaliar que as temperaturas utilizadas para a etapa de cura em estufa foram satisfatórias, e as curvas das resinas de pH3, 5 e 7 forneceram dados de que a temperatura de início do processo acontece em aproximadamente 48°C, e o término em aproximadamente 152°C. E, a partir da análise da curva para a resina furfurílica de maior pH, não foi possível observar o intervalo da cura pois o processo se estendeu à temperaturas maiores do que 180°C (Figura 20), o que podemos inferir então, que a adição de hidróxido de sódio na resina influenciou na formação das ligação cruzadas do material. Portanto, o intervalo de temperatura de trabalho das resinas com diferentes pHs utilizado durante os respectivos ciclos de cura correspondente foi de 50°C à 130°C. E, o término do tratamento térmico ocorreu nesta temperatura com a finalidade de que a reticulação do material não se realize de maneira completa e então, posteriormente, o material se reorganize durante o processo carbonização.

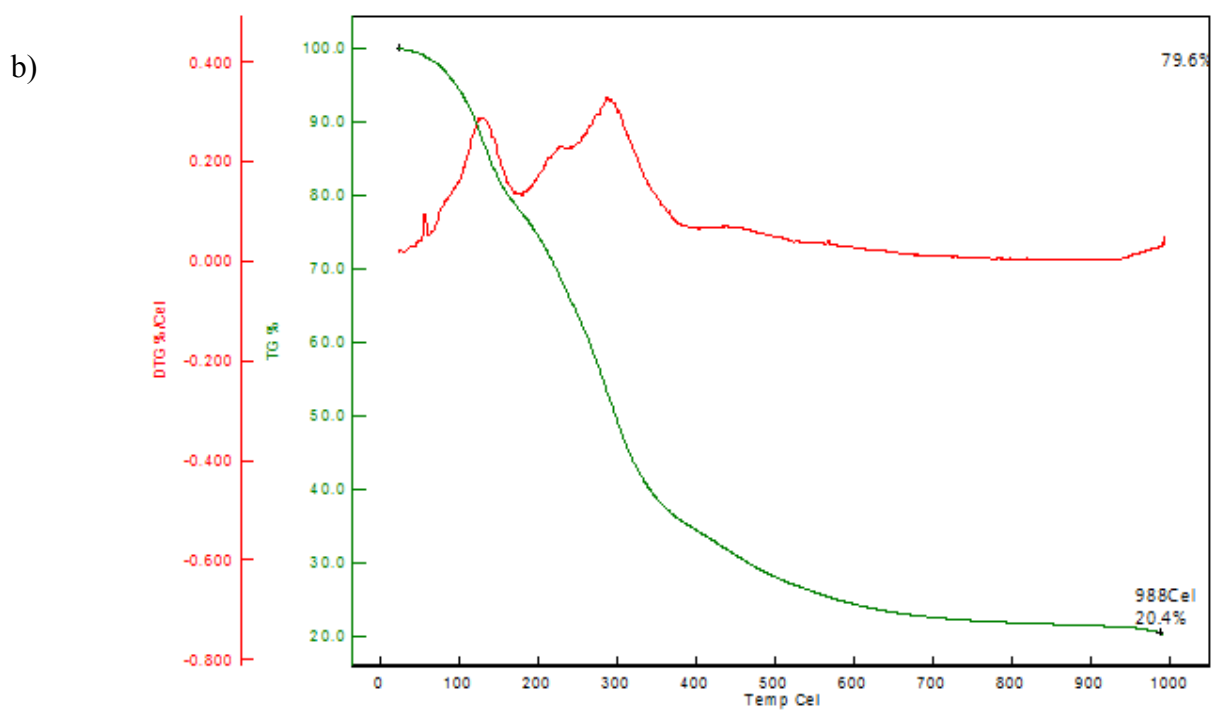
4.2 AVALIAÇÃO DO CARBONO FIXO

As Figuras 21a, 21b e 21c detalham as curvas características das resinas furfurílicas sintetizadas neste estudo. E estas foram obtidas a partir das análises termogravimétricas (TG) realizadas em atmosfera de nitrogênio. As curvas TG, apresentam a perda de massa das amostras que varia conforme a elevação da temperatura. A importância desta análise se dá pelo conhecimento do perfil de perda de massa das amostras com o aumento da temperatura, a fim de determinar os teores de materiais voláteis e de resíduos (compostos de carbono fixo e cinzas), além de quantificar o teor de carbono fixo final após o aquecimento.

Figura 21-Curvas TG das resinas furfúricas com as derivadas correspondentes: a) pH3, b) pH7 e c) pH9.

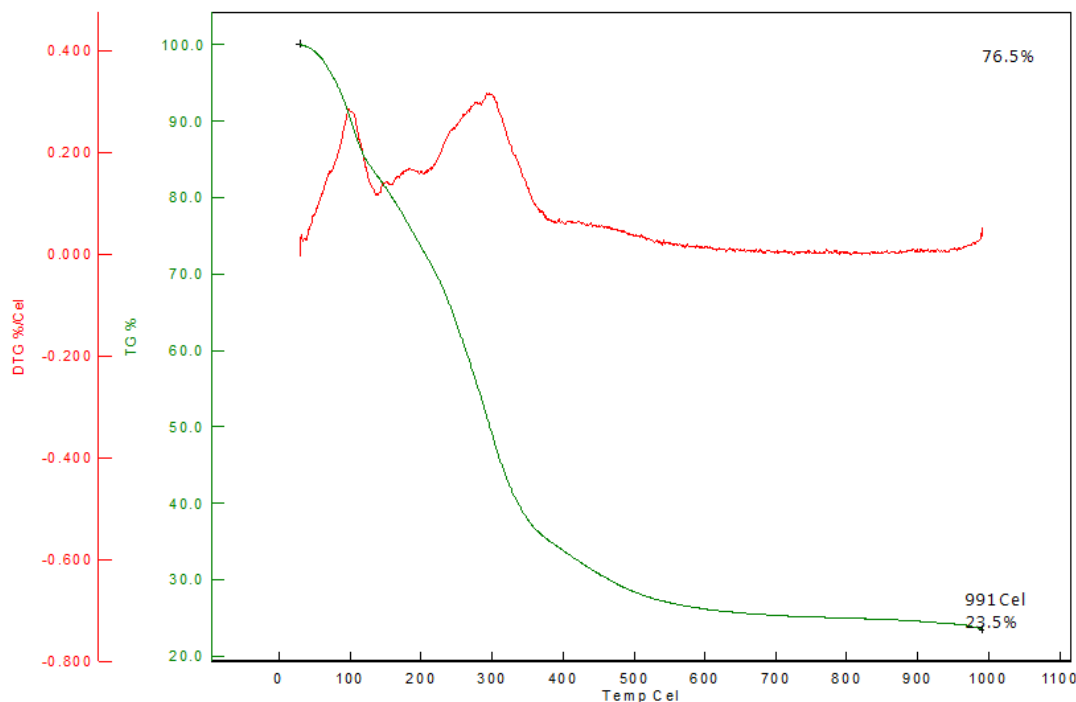


Fonte: Produção do próprio autor.



Fonte: Produção do próprio autor.

c)



Fonte: Produção do próprio autor.

As análises termogravimétricas são de extrema importância pois auxiliam na obtenção de ciclos de tratamentos térmicos apropriados para a obtenção dos materiais carbonosos com quantidade mínima de defeitos e menores tensões residuais, e essas características influenciam diretamente na estrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas do carbono vítreo. Podem ocorrer danos significativos na pirólise, devido ao encolhimento volumétrico, que é ocasionado pela perda de massa e a liberação de voláteis durante o processo.

Neste estudo, foram realizadas as análises TG nas amostras de resinas não curadas, buscando principalmente o conhecimento dos perfis de perdas de massa do material. A análise das curvas apresentadas na Figura 21 revelam que as perdas de massa acontecem no intervalo de 80 a 450 °C, aproximadamente. Contudo, comparando-se as três curvas derivadas das amostras, é possível observar comportamentos distintos. A curva representativa da amostra de pH3 (Figura 21.a), se divide em duas regiões distintas de perda de massa, assim observa-se que o material apresenta duas frações principais de perdas de massa e picos significativos da derivada em torno de 100 e 380 °C. E também se observa que nesta curva, aparecem pequenas perturbações nesta faixa de pH não demonstradas nas outras amostras. As perdas em temperaturas mais baixas acontecem possivelmente pela maior presença de monômeros livres, sugerindo assim diferentes frações de massas molares sendo liberadas. Entretanto, a amostra de pH7 (Figura 21.b) aparecem picos da derivada significativos em aproximadamente 120 e 280 °C, a curva mostra neste pH uma contínua perda de massa.

A Figura 21.c referente a resina com pH9, descreve um perfil de perda de massa de comportamento contínuo. Esta curva, apresentou um primeiro pico em torno de 90 °C e o segundo, mais intenso, por volta de 290 °C.

Com a observação dos comportamentos das amostras com diferentes pHs, é possível propor que as amostras possuem diferentes distribuições de massas molares.

Pode-se considerar que todas as amostras apresentam maior perda de massa entre 80 e 450 °C, e assim, considera-se que este intervalo de temperaturas é o mais crítico no processamento do carbono vítreo.

Tabela 2-Perda de massa e teor de carbono fixo resultantes para as resinas furfurílicas de pH3, 7 e 9.

pH	Perda de Massa (%)	Teor de Carbono Fixo (%)
3,0	69,1	30,9
7,0	79,6	20,4
9,0	76,5	23,5

Fonte: Produção do próprio autor.

A partir dos resultados disponíveis na Tabela 2 é possível observar o teor de carbono fixo das amostras avaliadas. O maior teor presente foi na amostra de pH3, correspondente a 30,9%, e o menor na amostra de pH7, de 20,4%.

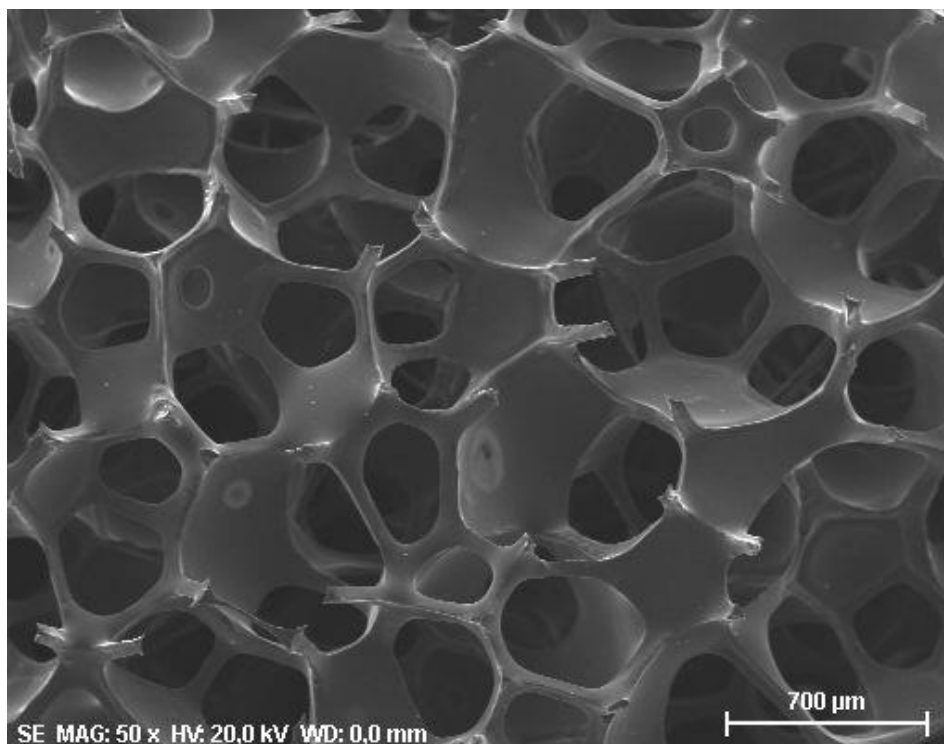
De acordo com a literatura (OISHI,2009), os teores de resíduos correspondentes a perda de massa para a resina furfurílica podem variar de aproximadamente 18% a 30%. A alta perda de massa observada pode ser explicada pelo tempo de uso da resina, já sintetizada a 1 ano, o que pode comprometer seu desempenho, e a partir dos resultados observou-se que o hidróxido de sódio adicionado contribui para a degradação das amostras, já que a amostra de pH3, a qual não se adicionou hidróxido de sódio, apresentou maior percentual de carbono fixo ao final do processo.

A maior parte dos gases liberados durante a pirólise são compostos de água e monóxido de carbono. O dióxido de carbono, metano e hidrogênio habitualmente formam-se em pequenas quantidades. Levando em consideração as análises da literatura, sabe-se que o primeiro pico da análise termogravimétrica está associado à formação de água e metano; enquanto que, o segundo pico está relacionado à formação de dióxido e monóxido de carbono (FITZER; SCHAEFER; YAMAD, 1969; FITZER; SCHAEFER, 1970)

4.3 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DO CARBONO VÍTREO RETICULADO

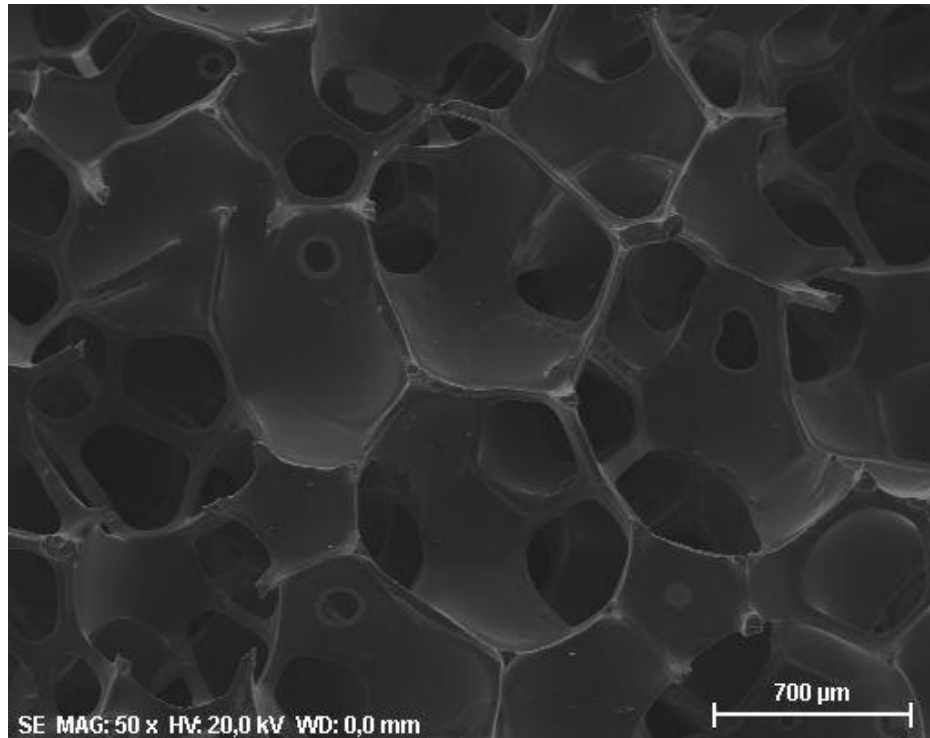
As micrografias obtidas por MEV das superfícies fraturadas de amostras de CVR, são representativas às amostras com diferentes pHs, e apresentam-se nas Figuras 22 a 26. Com a observação das figuras é possível dizer que, de maneira geral, foi obtida boa homogeneidade na estrutura, descrita por uma superfície rugosa característica do CVR. As figuras mostram uma estrutura tipo colméia do carbono vítreo reticulado e também verificou-se uma estrutura esponjosa, com elevada área superficial e uma distribuição uniforme de poros (Figura 22). E assim, foi possível obter a impregnação das diferentes resinas de forma a não obstruir completamente os alvéolos da espuma (Figuras 23, 24 e 25).

Figura 22- Micrografia do CVR com resina de pH3, obtida por MEV com ampliação de 50x



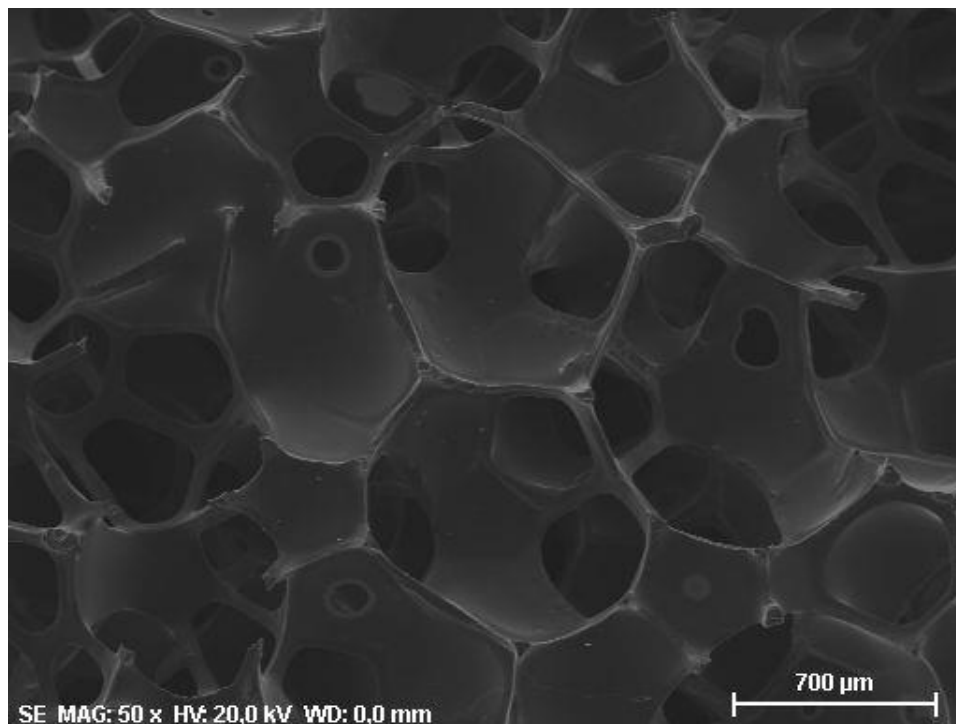
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 23- Micrografia do CVR com resina de pH5, obtida por MEV com ampliação de 50x.



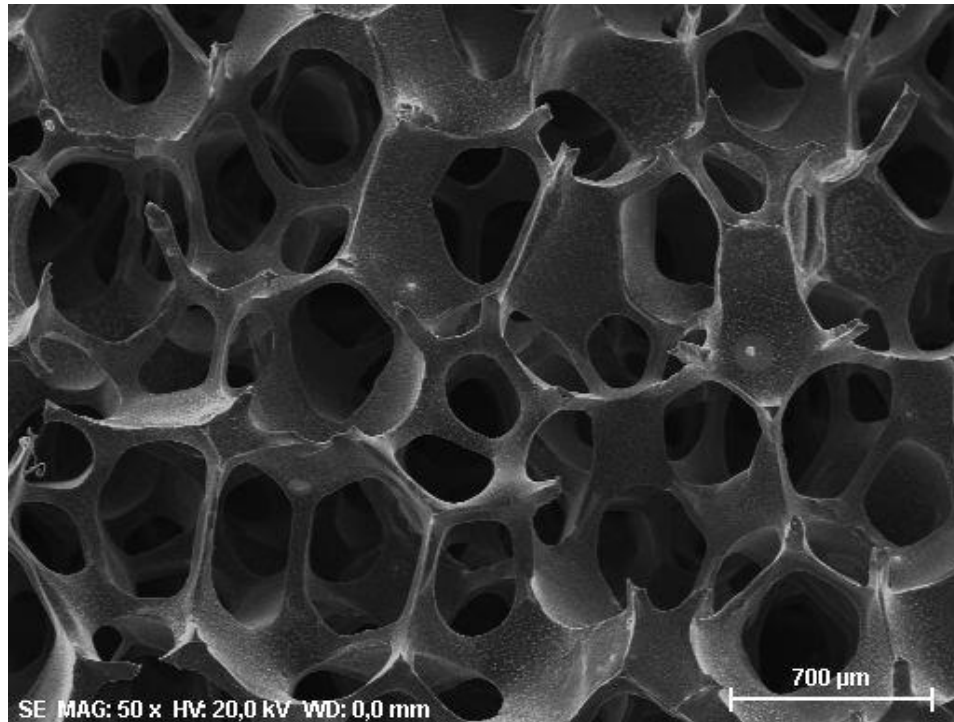
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 24- Micrografia do CVR com resina de pH7, obtida por MEV com ampliação de 50x.



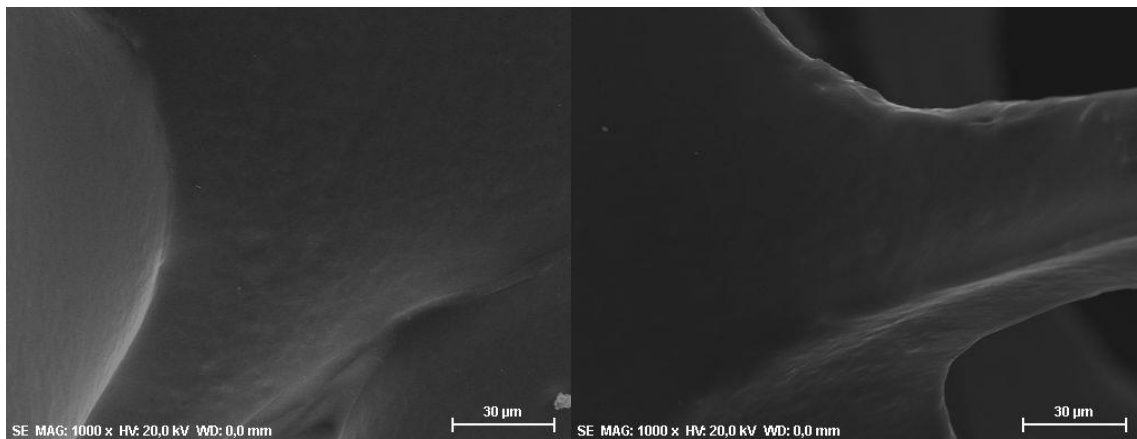
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 25- Micrografia do CVR com resina de pH9, obtida por MEV com ampliação de 50x.



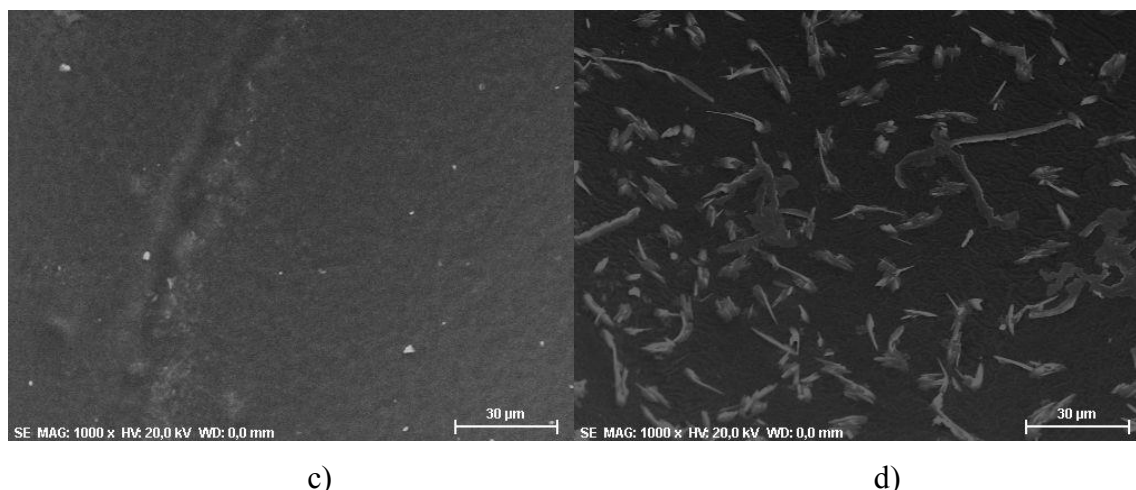
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 26- Micrografias do CVR das resinas de a) pH3, b) pH5, c) pH7 e d) pH9, obtidas por MEV com ampliação de 1000x



a)

b)



Fonte: Produção do próprio autor.

A presença de cristais brancos na amostra de pH9 (Figura 26.d) pode estar associada à maior quantidade de hidróxido de sódio ou sulfato de sódio. O Na_2SO_4 aparece como produto da reação entre o NaOH e o catalisador H_2SO_4 . Deste modo, foi realizada a análise de EDS para comprovar a presença desses sais, sendo os principais resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3-Resultados provenientes das análises de EDS de amostras de CVR

	Carbono	Oxigênio	Sódio	Enxofre
pH3	$97,0 \pm 11,3$	$2,95 \pm 0,79$	----	----
pH5	$96,3 \pm 11,0$	$3,72 \pm 0,86$	----	----
pH7	$95,6 \pm 11,0$	$4,18 \pm 0,94$	$0,14 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,03$
pH9	$87,9 \pm 10,1$	$10,3 \pm 1,76$	$1,71 \pm 0,14$	$0,15 \pm 0,04$

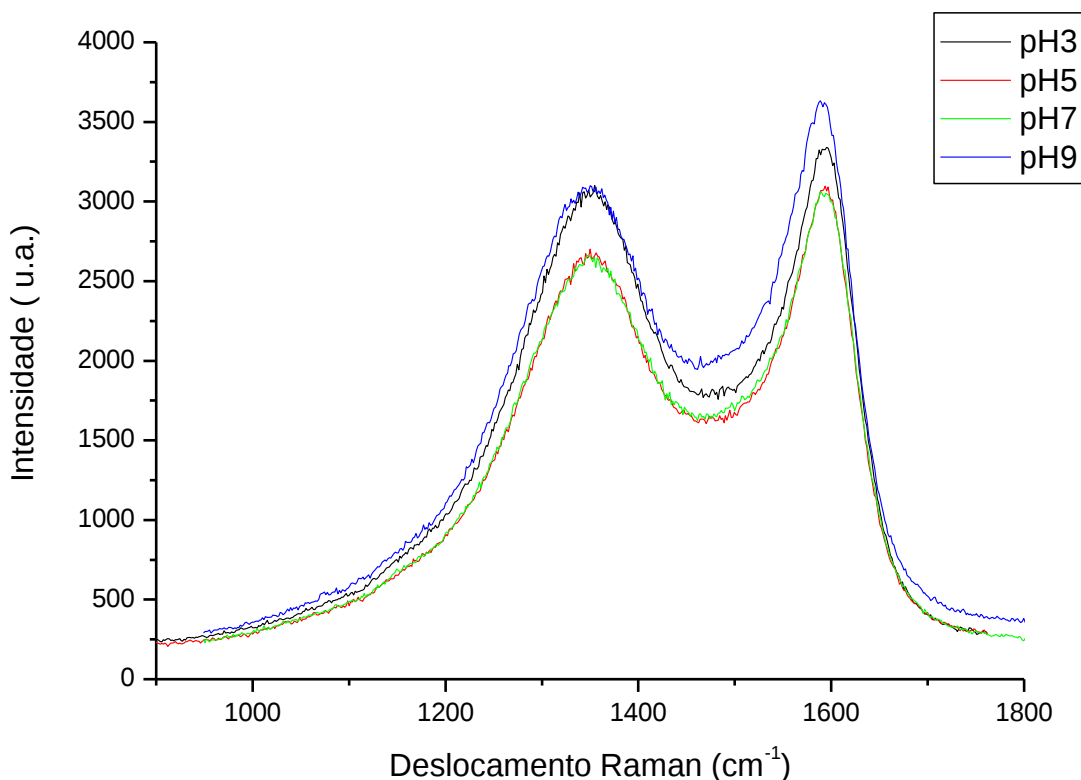
Fonte: Produção do próprio autor.

A análise de EDS fornece informações quantitativas acerca da composição da amostra e foi realizada a fim de comprovar o que foi observado por MEV. A tabela mostra a porcentagem em massa de carbono, oxigênio, sódio e enxofre, que são os possíveis elementos encontrados na matriz. A presença de NaOH pôde ser detectada por EDS nas amostras pH7 e pH9, comprovando a presença dos cristais brancos constituídos de Na_2SO_4 presentes nas imagens obtidas na Figura 26.c e d, respectivamente.

A espectroscopia Raman tem sido grandemente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. A investigação é de alta precisão, identificando as diferentes formas cristalinas. Os espectros Raman dos materiais carbonosos apresentam picos definidos na

região entre 100 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação na região do visível e do infravermelho. (LOBO et al., 2005). Para os materiais grafiticos, a região refere-se as bandas de ordem (banda G) e desordem (banda D). A banda D descreve a estrutura desordenada do carbono, causada por defeitos como impurezas, efeitos de borda e tamanho finito. Já a banda G, equivale às vibrações no plano grafitico, a qual reflete o grau de grafitação do material analisado (JAWHARI, ROID, CASADO, 1995; CHENG, TSENG, 2010; FERRARI, ROBERTSON, 2000; TAKAI et al., 2003). A diminuição da razão da intensidade I_D/I_G é referente a redução de defeitos estruturais e, assim, como consequência disto, forma-se uma estrutura mais ordenada (GONÇALVES, REZENDE, FERREIRA, 2006; CHENG, TSENG, 2010).

Figura 27-Espectro Raman de comparação entre todas as faixas de pH da resina.



Fonte: Produção do próprio autor.

Foi realizada a deconvolução dos espectros Raman em 5 componentes, das quais 4 são Lorentzianas e 1 Gaussiana, e assim, foi calculada a razão I_D/I_G , a largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G (ω_D e ω_G) e o tamanho do cristalito (L_a). A razão I_D/I_G foi obtida pelo cálculo através da intensidade da banda e também pela área, partindo-se respectivamente, das equações de KW e Cançado (KNIGHT, WHITE, 1989; CANÇADO et al., 2006).

Tabela 4-Resultados provenientes das análises de RAMAN.

CVR1000	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
Banda D (cm⁻¹)	1347,0±1,26	1345,8±2,17	1345,4±1,17	1347,0±1,31
Banda G (cm⁻¹)	1591,3±2,18	1587,6±4,13	1586,3±1,96	1587,8±2,77
ω_D	133,25±2,13	200,21±4,70	197,18±4,18	190,57±5,19
ω_G	54,60±0,58	61,05±1,47	60,14±4,14	58,72±1,97
ω_D/ω_G	2,44±0,06	3,28±0,06	3,29±0,23	3,25±0,15
I_D/I_G^*	1,74±0,25	2,11±0,17	2,26±0,36	2,07±0,22
La^{**}	2,56±0,35	2,09±0,17	1,99±0,36	2,14±0,24
I_D/I_G^{***}	4,05±0,60	6,28±0,42	6,79±1,39	6,14±0,75
La^{****}	4,21±0,59	2,69±0,18	2,58±0,66	2,77±0,35
I_D/I_G	1,74±0,25	2,11±0,17	2,26±0,36	2,07±0,22
La	2,56±0,35	2,09±0,17	1,99±0,36	2,14±0,24

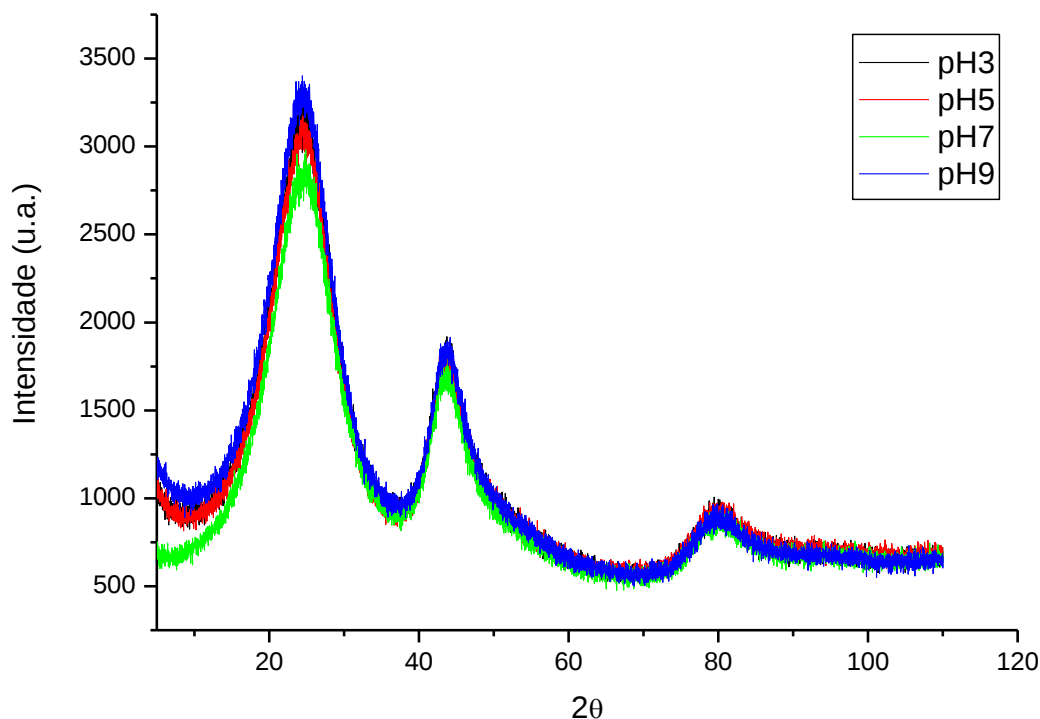
Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da análise da Tabela 4 que demonstra a diminuição da razão I_D/I_G para o menor pH das amostras, pode ser concluído que a estrutura mais ordenada foi a de pH3, pois apresenta menor defeito na sua estrutura devido ao menor valor de ω_D e ω_G , menor razão I_D/I_G e maior La . A menor razão I_D/I_G e o maior La são explicados pela ausência do hidróxido de sódio na resina, conferindo baixa presença de oxigênio na matriz, como já apresentado anteriormente nas análises de EDS.

O cálculo do espaçamento interplanar (d_{002}) é utilizado para realização do cálculo do grau de grafitação, sabendo-se que os maiores domínios gráfiticos apresentam reduzida distância interplanar (TAKAI et al., 2003). Conforme a literatura (CUESTA et al., 1998), os valores de d_{002} , La e Lc para o carbono vítreo são, respectivamente, 0,353 nm; 7,0 nm e 1,9 nm. Os valores de $d_{002} > 0,35$ referem-se a materiais desordenados (CUESTA et al., 1998). E que quanto maior for o valor de La e Lc , o material apresenta maior acomodação das lamelas em sua estrutura, que está diretamente relacionada com o índice de grafitação, que aumenta proporcionalmente com a temperatura de tratamento térmico (BALDAN et al., 2007). Na Figura 28, é possível analisar o difratograma com duas bandas localizadas em aproximadamente $2\theta = 24,9^\circ$ e $43,9^\circ$, este valor foi calculado com a média dos valores obtidos para os diferentes pHs. De acordo com a literatura (GONÇALVES, 2007) os picos de difração para materiais carbonosos, correspondem a $22,5^\circ$ e 44° , portanto os valores obtidos no difratograma podem ser considerados coerentes. É importante ressaltar que, as duas bandas

correspondem, ao espaçamento entre planos (002) e a segunda refere-se respectivamente, ao espaçamento entre átomos de carbono em um plano (100).

Figura 28- Difratomogramas de Raios-X contendo todas as faixas de pH da resina.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 5 exibe os valores das posições e a largura a meia altura (FWHM) das bandas 002 e 100, o espaçamento interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (L_a) e altura do empilhamento (L_c) das amostras pós tratamento térmico. A Tabela 5 é composta por valores calculados com a deconvolução dos difratogramas em 4 componentes Gaussianas. Os fatores L_c e L_a foram obtidos com a fórmula de Scherrer.

Tabela 5-Resultados provenientes das análises de Difração de Raios-X.

Amostra	2 θ (°) banda 002	2 θ (°) banda 100	W _{1/2} (°) 002	W _{1/2} (°) 100	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	L _a (nm)
pH3	24,45	44,00	9,33	5,30	0,364	0,86	3,30
pH5	24,47	43,94	8,87	5,37	0,363	0,91	3,26
pH7	24,50	43,92	9,27	5,73	0,363	0,87	3,06
pH9	24,43	43,94	8,97	5,19	0,364	0,90	3,37

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados obtidos de d_{002} de todas as amostras do CVR estão dentro do esperado, pois acima de 0,353 nm, o material é considerado desordenado. Os valores de La e Lc estão muito abaixo com os dados disponíveis em literatura (7,0 nm e 1,9 nm), assim o índice de grafitação pode ser considerado baixo nessas amostras. A variação de La e Lc foi pequena, o que a princípio significa que a presença do NaOH não está alterando a estrutura cristalina, bem como o fato de que o índice de grafitação está baixo nessas amostras, pois o maior valor de La e Lc é proporcional a acomodação das lamelas na estrutura do material, que também está relacionada com o índice de grafitação

Confrontando-se os valores fornecidos pelas técnicas de Raman e difração de raios X, observa-se que os valores de La resultantes das diferentes equações são discordantes. Sabe-se que o cálculo do La por Raman é simplesmente uma estimativa do tamanho do cristalito, e que de acordo com Cuesta et al. (1998), a fórmula de Tuinstra e Koenig (generalizada por KW) tem validade somente como primeira aproximação para a obtenção do valor de La , com possíveis erros maiores que 100%. Portanto, recomenda-se o uso da técnica de difração de raios-X para calcular o La .

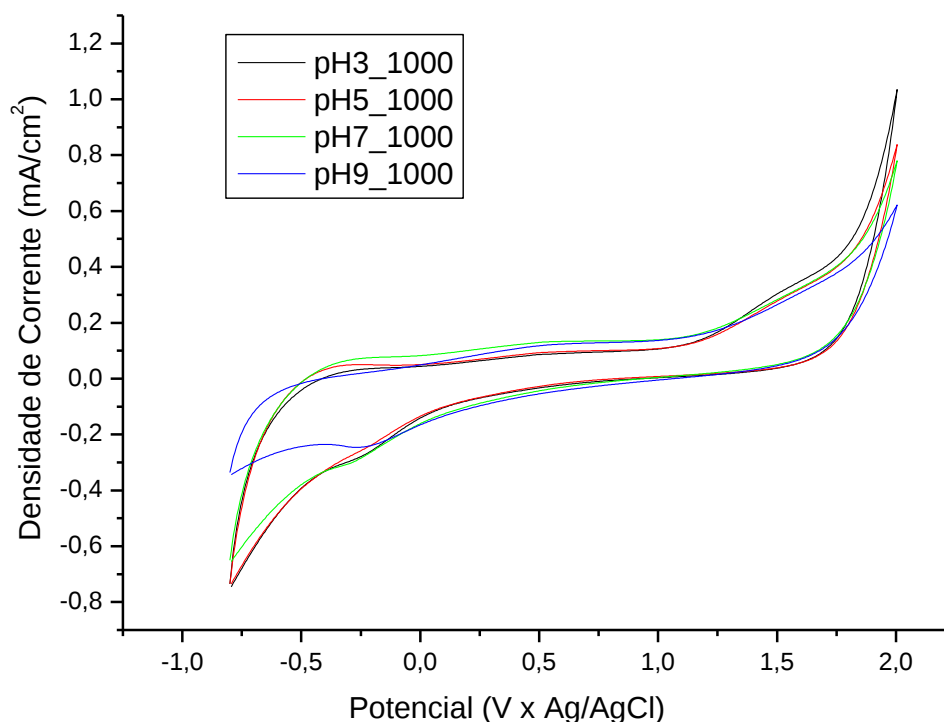
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.4.1 Janela de Potencial

Com o objetivo de verificar a faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de CVR obtidos a partir da resina furfurílica com diferentes pHs, foram realizados alguns experimentos de voltametria cíclica em solução 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. Os valores de densidade de corrente foram obtidos dividindo-se os valores de corrente registrados pela área eletroquímica. Por sua vez, a área eletroquímica foi calculada através da equação Randles-Sevcik, com os resultados obtidos nos ensaios com solução de $K_3Fe(CN)_6$.

A Figura 29 mostra o voltamograma cíclico dos eletrodos de CVR preparados a partir da resina furfurílica com diferentes pHs, com uma varredura de 50 mV/s, no intervalo de potenciais entre -1,0 a 2,0 V. De acordo com a literatura (WANG, 1981), o CVR exibe uma faixa de potencial útil de -1,0 a 1,2 V, portanto os valores de janela de potencial apresentados pelos eletrodos estão próximos da literatura.

Figura 29-Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV/s}$), obtidos em solução $0,5 \text{ mol/L}$ de H_2SO_4 , dos eletrodos de CVR.



Fonte: Produção do próprio autor.

Conforme mostra a Figura 29, os voltamogramas apresentam um perfil bastante semelhante para todas as variações de pH. As ondulações presentes nas curvas voltamétricas estão relacionadas às muitas transições redox na superfície do eletrodo e estão de acordo com as respostas eletroquímicas de eletrodos que não sofrem nenhum tipo de tratamento superficial exibindo, portanto, alta atividade superficial (DINIZ, 2006).

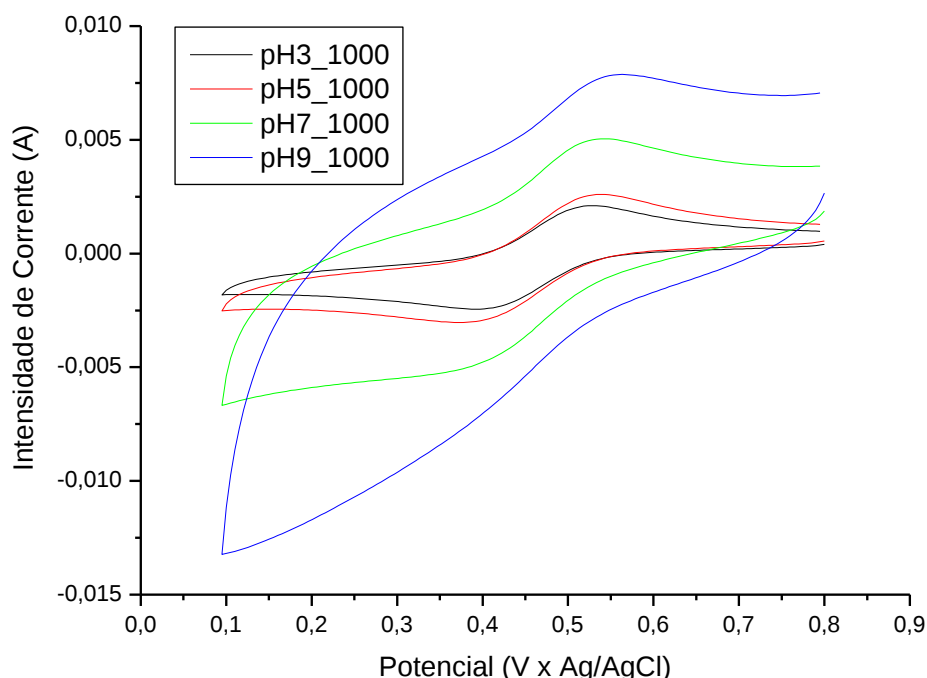
4.4.2 Reversibilidade e SESA

Uma série de experimentos foi conduzida para estudar o comportamento dos eletrodos de RVC obtidos a partir da resina furfurílica com diferentes pHs. O propósito foi a verificação da coerência da resposta dos eletrodos utilizando de alguns critérios de quase-reversibilidade para as reações redox ferri/ferrocianeto.

A Figura 29 apresenta os voltamogramas obtidos a uma mesma velocidade de varredura (50 mV/s), com eletrodos processados a partir das amostras com pH3, 5, 7 e 9 tratadas a 1000°C . A partir desses voltamogramas foram obtidos os valores de I_{pc} , E_{pc} e E_{pa} para construir os gráficos apresentados na Figura 30. Entretanto, não foi possível obter os

dados referentes às amostras pH7 e 9 tratadas a 1000 °C em consequência do aumento de tendência irreversível, dada a inexistência de pico inverso em velocidades de varreduras maiores que 10 mV/s. O comportamento das correntes de pico para as amostras pH7 e 9 tratadas a 1000 °C, superam os valores de corrente de pico das curvas pH3 e 5, revelando que os processos oxidativos são muito mais rápidos nas amostras pH7 e 9 tratadas a 1000 °C devido as impurezas presentes no material, como já relatado anteriormente.

Figura 30-Voltamogramas cíclicos do CVR obtidos em solução 1 mmol/L de $K_4Fe(CN)_6/0,5$ mol/L de H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 50 mV/s.



Fonte: Produção do próprio autor.

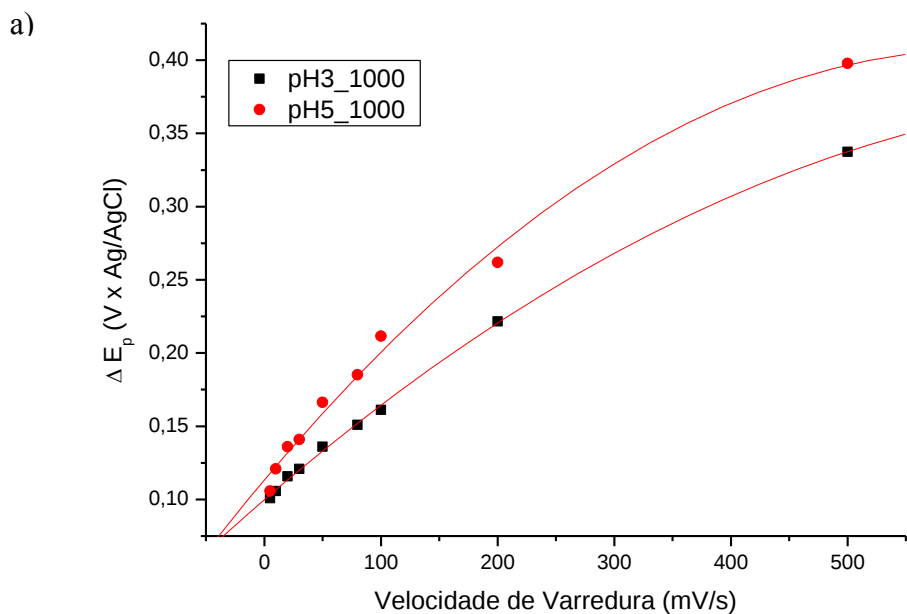
Os estudos voltamétricos (Figura 30) mostram que os eletrodos de CVR podem ser analisados pelos critérios de quase-reversibilidade, com exceção das amostras pH7 e 9 tratadas a 1000 °C. Os processos quase-reversíveis podem ser diagnosticados a partir da concordância com alguns critérios, tais como: I_p aumenta com $v^{1/2}$, mas não é proporcional ou linear a ela; ΔE_p é maior do que $59/n$ mV e aumenta com v ; e o potencial de pico catódico, E_{pc} , se desloca para valores negativos quando v cresce.

Para reações monoeletrônicas (como a oxirredução do ferrocianeto) quase-reversíveis, $59 \text{ mV} < \Delta E_p < 212 \text{ mV}$. Este critério é obedecido para todas as análises realizadas com velocidades de varredura inferiores a 100 mV/s como pode ser observado na Figura 31-a.

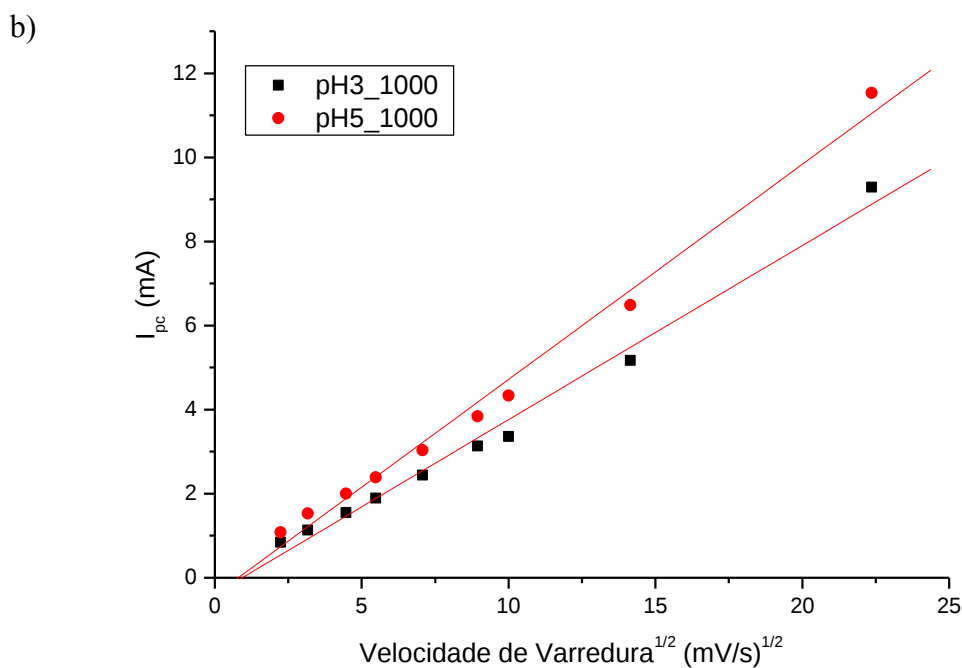
Um dos critérios de reversibilidade é a linearidade do comportamento das correntes de pico em função de $v^{1/2}$. A quase-reversibilidade está associada a uma aproximação razoável da linearidade para essas curvas, como mostra a Figura 31-b.

Figura 31-Eletrodos de CVR em solução de 1mmol/L de $K_4Fe(CN)_6$ /0,5 mol/L de H_2SO_4 : a)

$\Delta E_p \times v$ e b) $I_{pc} \times v^{1/2}$.



Fonte: Produção do próprio autor.



Fonte: Produção do próprio autor.

A área superficial eletroquímica específica (SESA), foi obtida dividindo-se a área eletroquimicamente ativa pelo volume geométrico do eletrodo (V_{el}), de acordo com a Equação (10). A Tabela 6 apresenta os valores de SESA calculados para todos os eletrodos.

Tabela 6-SESA dos eletrodos obtidos a partir da resina furfurílica com diferentes pHs.

Eletrodo	SESA (cm²/cm³)
pH3_1000	22,3
pH5_1000	25,9
pH7_1000	66,9
pH9_1000	91,2

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 6 mostra que os eletrodos de CVR1000 exibem uma tendência ao aumento de SESA com o aumento do pH da resina furfurílica. Este comportamento está de acordo com as propriedades analisadas anteriormente, ou seja, a presença de impurezas como os sais de NaOH e Na₂SO₄ influenciam a resposta do eletrodo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, podem ser apresentadas as seguintes conclusões:

As análises de FT-IR mostram uma mudança na estrutura das resinas furfurílicas neutralizadas após sua cura, que é explicada devido a maior presença de NaOH na resina de maior pH.

A partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial, determinou-se o intervalo de temperatura de trabalho da resina com diferentes quantidades de hidróxido de sódio. As curvas de DSC das resinas de pH3, 5, 7 e 9 mostraram que a temperatura de início do processo acontece em aproximadamente 48 °C, e o término ocorre em aproximadamente 152°C. Não foi possível observar as temperaturas do ciclo de cura para a curva DSC da resina de pH9, pois o processo se estendeu para temperaturas maiores do que 180 °C. Conclui-se então, que a adição do hidróxido de sódio em maior quantidade, influenciou na formação das ligações cruzadas do material. Por fim, o intervalo de temperaturas utilizado na cura em estufa foi de 50°C à 130°C, e desta maneira, o processo de reticulação do material não ocorreu completamente, e posteriormente o material se reorganizou durante sua carbonização.

Os resultados provenientes da análise das curvas de TGA com relação às perdas de massa e aos resíduos obtidos, é possível propor que as amostras diferentes pHs possuem diferentes distribuições de massas molares. E, comparando-se as três curvas derivadas das amostras, é possível observar comportamentos distintos, dos quais a amostra de pH3, possui a sua segunda derivada em temperaturas mais elevadas. Conclui-se que a maior perda de massa para todas as amostras acontece entre 80 e 450 °C, sendo esta a faixa de temperatura mais crítica no processamento do carbono vítreo.

O maior teor de carbono fixo presente foi na amostra pH3, correspondente a 30,9%, e o menor na amostra pH7 de 20,4%. Conclui-se que a elevada perda de massa observada pode ser explicada pelo tempo de uso da resina, já sintetizada a aproximadamente 1 ano e também pela contribuição do hidróxido de sódio adicionado para a degradação das amostras, já que a amostra de pH3, a qual não se adicionou hidróxido de sódio, apresentou maior percentual de carbono fixo ao final do processo.

De acordo com as micrografias obtidas por MEV, conclui-se que a impregnação não obstruiu os alvéolos da espuma da estrutura com alta área superficial e uma distribuição

uniforme. A presença de NaOH pôde ser detectada por EDS nas amostras pH7 e 9, comprovando a presença dos cristais brancos constituídos de Na_2SO_4 presentes nas imagens obtidas.

A partir da espectroscopia RAMAN, conclui-se que a amostra de pH3 é a estrutura mais ordenada, pois apresenta menor defeito em sua estrutura devido ao menor valor de ω_D e ω_G , menor razão I_d/I_g e maior L_a . Os resultados obtidos a partir da difração de raios-X comprovaram que os valores de d_{002} de todas as amostras do CVR estão dentro do esperado. Os valores de L_a e L_c estão muito abaixo dos valores encontrados em literatura (7,0 nm e 1,9 nm), desta forma o índice de grafitização pode ser considerado baixo na resina furfurílica em todos os pHs apresentados neste trabalho.

Em termos de reversibilidade, os eletrodos apresentaram-se quase-reversíveis, com exceção dos eletrodos pH7 e 9 tratados a 1000°C, que mostraram uma tendência irreversível. Esses mesmos eletrodos apresentaram maior SESA devido a presença de impurezas como os sais de NaOH e Na_2SO_4 que influenciam na resposta do eletrodo.

5.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

Abaixo encontra-se o trabalho científico gerado a partir do que foi desenvolvido neste projeto de pesquisa.

BRANDOLISI, I. N.; OISHI, S. S.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Production and Characterization of Reticulated Vitreous Carbon Obtained from Poly(Furfuryl Alcohol) Neutralized with Sodium Hydroxide. In: **Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía**, 2014, Punta del Este. Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía. Uruguai, 2014.

REFERÊNCIAS

BARSBERG, S.; BERG, R. W.; Combined Raman spectroscopic and theoretical investigation of fundamental vibrational bands of furfuryl alcohol (2-furanmethanol). **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v.110, p. 9500-9504, 2006.

BENTO, M. S. **Estudo cinético da pirólise de precursores de materiais carbonosos**. 2004. 215 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - 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. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.112, p. 2580-2589, 2008.

BERTARIONE, S. et al. Micro-FTIR and micro-raman studies of a carbon film prepared from furfuryl alcohol polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B Letters**, Washington, v.113, p.10571-10574, 2009.

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

CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, New York, v.88, p. 163106, 2006.

CHENG, L-T.; TSENG, W. J. Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol. **Journal of Polymer Research**, New York, v.17, p. 391-399, 2010.

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

CIAVARELLI, V. M. **Produção de eletrodos em carbono vítreo monolítico e reticulado a partir da resina furfurilica dopada com cobre**, 2011. 88 f. Trabalhos de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

CONEJO, L. S. **Obtenção e caracterização térmica de compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfurilica/CNT**. 2015. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

COSTA, L. et al. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v.56, p. 23-35, 1997.

COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.2, p.37-44. 1999.

DALMOLIN, C. et al. Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. Amsterdam, v. 578, p. 9, 2005.

DINIZ, A. V. **Estudos da nucleação e crescimento de filmes finos de diamante CVD dopados com boro sobre carbono vítreo para eletrodos de alto desempenho**. 2006. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

DOMÍNGUEZ, J. C.; GRIVEL, J. C.; MADSEN, B. Study of the non-isothermal curing kinetics of polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.529, p. 29-35, 2012.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes**. San Diego: Academic Press, 1995.

FERRARI, P.E.; REZENDE, M.C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 4, out./dez. 1998.

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

FOURQUET, C.; BOTELHO, E.C.; COSTA, M. L. Benzoxazine resin and their nanocomposites cure kinetic by DSC. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 28, p. 3094-3099, 2013.

GAEFKE, C. B. **Estudo da influência da diluição da resina furfurilica no processamento do carbono vítreo reticulado**. 2004. 137 f. (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na área Física e Química de Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

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

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furans in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v.22, p. 1203-1379, 1997.

GOLÇALVES, E. S. **Morfologia, Estrutura e Eletroquímica de Carbono Vítreo Reticulado como Eletrodo Tridimensional Obtido em Diferentes Temperaturas**. 2007. 140 f. (Tese de doutorado Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

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

GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, R.; ORTIZ, P. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. **Macromolecular: Chemistry and Physics**, Basel, v.193, n.1, p. 1-9, 1992.

GOUSSÉ, C.; GANDINI, A.; HODGE, P. Application of diels-alder reaction to polymers bearing furan moieties. 2. diels-alder and rero-diels-alder reactions involving furan rings in some styrene copolymers. **Macromolecules**, Easton, v.31, p. 314-321, 1998.

GUIGO, N. et al. Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalyzed furfuryl alcohol polymerization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v.9, p. 5359-5366, 2007.

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

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

HIRASAKI, T. et al. Glass-like carbon derived from a polymer consisting of furfuryl alcohol and tetraethylene glycol. **Journal of Materials Science**, Norwell, v.42, n.17, p.7604-7606, 2007.

JESUS, C.R.N. **Preparação e caracterização de carbono polimérico vítreo a partir da resina resol e modificação com íons metálicos**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

KINOSHITA, K. **Carbon**: electrochemical and physiochemical properties. New York: Wiley - Interscience, 1988.

KISSINGER, H.E., **Analytical Chemistry**, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Washington vol.29, p. 1702, 1957.

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

LOBO, A.O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

MARSH, H.; HEINTZ, E.; RODRIGUEZ, F.R. **Introduction to carbon technologies**. 4. ed., Alicante/Spain: University of Alicante, 2005.

CALLISTER, L. E.; HILL JUNIOR, J. E. Thermosetting resin impregnates for use in carbon/carbon composite processing. In: BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, San Diego/California. **Proceedings**. p. 476-477, 1983.

OISHI, S. S. **Produção e caracterização de carbono vítreo monolítico a partir das resinas poliariilacetileno e furfurílica**. 2013. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ORÉFICE R.L.; PEREIRA M. M.; MANSUR H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações, cultura médica**. Rio de Janeiro, 2006.

OTANI, S.; OYA, A. Glass-Like Carbons. In: Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. **Materials Science and Technology: a comprehensive treatment**. London, v.9: Glasses and Amorphous Materials, p. 549-572, 1991.

OTANI, S.; OYA, A. **Glasses and Amorphous Materials" in "Materials Science and Technology - a Comprehensive Treatment"**, Vol 9, Ed. by Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J., Weinheim/Alemanha, p. 549, 1993.

OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, **Journal Thermal Anal.**, Dordrecht v.2, p. 301, 1970.

PRINCIPE, M.; ORTIZ, P.; MARTÍNEZ, R. An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid. **Polymer International**, London, 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**, São Carlos, v.10, n.1, p. 8-14, 2000.

REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurilica e fenólica**. 1991. 289 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; SCHERBAKOFF, N. Rheological analysis of the phenolic and furfuryl resins used in the carbon materials processing. **Materials Research**, Brasil, v. 3, n. 2, p. 19-25, 2000.

ROBERTS, M. et al. Dip-spin coating of reticulated vitreous carbon with composite materials to act as an electrode for 3D microstructured lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 224, p. 250-259, 2013.

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**, Amsterdam, v.191, p. 524-529, 2002.

ROUSSEAU, F. & TCHOUBAR, D. Structural evolution of a glassy carbon as a result of thermal treatment between 1000 and 2700°C – II. Tridimensional configuration of a glassy carbon. **Carbon**, Elmsford, v.15, p.55, 1977.

SAKINTUNA, B.; YÜRÜM, Y. Templated porous carbons: a review article. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.44, p. 2893-2902, 2005.

SAVAGE, G. **Carbon-carbon composites**. London: Chapman & Hall, 2006.

SONG, C. et al. Preparation and gas separation properties of poly(furfuryl alcohol)-based C/CMS composite membranes. **Separation and Purification Technology**, v.58, p. 412-418, 2008.

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.

STROHL, A.N; CURRAN; D.J. The pH response of the reticulated vitreous carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.8, p.379-383, 1979.

TAN, W. X.; et al. Influence of flow rates on the electrogenerative Co^{2+} recovery at a reticulated vitreous carbon cathode, **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 190, p. 182-187, 2012.

PODLAHA, E.J.; FENTON, J.M. Characterization of a flow-by RVC electrode reactor for the removal of the heavy metals from dilute solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v.25, p. 299-306, 1995.

PEÑA, N., REVIEJO, A.J., PINGARRÓN, J.M. Detection of phenolic compounds in flow systems based on tyrosinase- modified reticulated vitreous carbon electrodes. **Talanta**, London, v. 55, p. 179-187, 2001.

SERRA, B. et al. Composite electrochemical biosensors: a comparison of three different electrode matrices for the construction of amperometric tyrosinase biosensors. **Biosensors & Bioelectronics**, Essex, v.17, p. 217-226, 2002.

VAN GRIETHUYSEN, A. J. **New Applications of Materials**. Netherlands: Scientific e Technical Press Limited, 1987.

WANG, J. Reticulaed Vitreous Carbon: a new versatile electrode material. **Electrochimica Acta**, New York, v.12, n. 26, p. 1721-1725, 1981.

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