UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2013

SILVIA SIZUKA OISHI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO VÍTREO MONOLÍTICO A PARTIR DAS RESINAS POLIARILACETILENO E FURFURÍLICA

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientadora: Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

Guaratinguetá

2013

Oishi, Silvia Sizuka
O396p Produção e caracterização de carbono vítreo monolítico a partir das resinas poliarilacetileno e furfurílica / Silvia Sizuka Oishi – Guaratinguetá : [s.n], 2013.
147 f : il.
Bibliografia: f. 135-147

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Profª Drª Mirabel Cerqueira Rezende

1. Polímeros 2. Porosidade I. Título

CDU 541.6 (043)

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

SILVIA SIZUKA OISHI

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / UNESP/FEG

Profª. Drª. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP/FEG

Prof. Dr. CHOYU OTANI
ITA

Profª. Drª. RITA DE CÁSSIA LAZZARINI DUTRA
ITA

Profª. Drª. NEIDENEI GOMES FERREIRA
INPE

Agosto de 2013

DADOS CURRICULARES

SILVIA SIZUKA OISHI

NASCIMENTO	10.10.1981 – CAMPINAS / SP
FILIAÇÃO	Tetsuo Oishi Júlia Sizuko Simazu Oishi
1999/2006	Curso de Graduação em Engenharia Bioquímica Escola de Engenharia de Lorena
2007/2009	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

Dedico este trabalho à minha mãe Júlia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, por tornar este trabalho possível, me proporcionando todas as oportunidades para aprender e crescer ao longo destes 6 anos.

À minha co-orientadora Profª. Drª. Mirabel Cerqueira Rezende, sempre contribuindo com valiosas sugestões, foi uma honra poder contar com a sua ajuda e seu conhecimento.

Ao Dr. Álvaro Jose Damião e Dr. Fabio Dondeo Origo, pela oportunidade de participar do Projeto Finep e trabalhar junto ao IEAv.

À Profª. Christine Luscombe, pela oportunidade de fazer o estágio no exterior na Universidade de Washington, e aos membros do seu grupo de pesquisa, em especial Ken Okamoto e Prakash Sista.

Aos amigos Rogério Lago Mazur e Maria Cândida Magalhães de Faria, que me acompanham e me apoiam desde o início da minha jornada na FEG.

Aos Doutores Elilton Rodrigues Edwards e Liliana Burakowsky Nohara pela amizade, sugestões e auxílio durante este trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, pelos auxílios prestados no laboratório e por tornar o trabalho mais divertido.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Maurício Baldan pelas análises de Raman e Difração de raios X.

Ao meu querido Marcos Shiino, que pude conhecer ao longo deste caminho e se tornou tudo para mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa concedida no Brasil e no Exterior e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa DTI-2.

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

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades

-CNPq - através do Processo n° 384334/2009-1

-FAPESP - através dos Processos nº 2011/05908-5 e nº 2011/23480-2

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

RESUMO

Neste estudo, o carbono vítreo monolítico (CVM) foi processado a partir das resinas furfurílica e poliarilacetileno (PAA), sendo estas avaliadas como matrizes precursoras deste material carbonoso a partir da comparação das estruturas cristalinas, porosidades finais e dos teores de carbono fixo das amostras de CVM obtidas. A síntese da resina furfurílica foi otimizada aplicando-se um planejamento de experimentos para avaliar a influência das variáveis viscosidade, pH e umidade na porosidade e no teor de carbono fixo da resina curada. O resultado estatístico obtido mostrou que a viscosidade, o pH e a umidade influenciam significativamente no teor de carbono fixo. Entretanto, somente a umidade influencia na porosidade com 95% de confiança. Embora a resina ácida tenha apresentado uma menor porosidade quando comparada aos demais materiais curados, a neutralização é bastante efetiva na conservação da viscosidade da resina furfurílica e o material curado processado a partir de resinas neutralizadas com viscosidade menores que 800 mPa.s, não apresentaram variações significativas nos resultados de temperatura de transição vítrea e resistência à flexão. A resina furfurílica e o poliarilacetileno apresentaram um teor de carbono fixo em torno de 50% e 80%, respectivamente. O carbono vítreo monolítico obtido a partir do PAA apresentou menor porosidade com tamanho de poros em torno de 0,1 μm, enquanto o CVM processado a partir da resina furfurílica apresentou maior porosidade e poros em torno de 5,0 μm. Os resultados de Raman e difração de raios X mostraram que a estrutura cristalina do CVM obtido a 1000 °C é similar para ambas as matrizes. O uso do PAA como matriz para o processamento do carbono vítreo se mostrou bastante vantajoso para a produção de artefatos com menor porosidade e maior teor de carbono fixo, além de possibilitar a utilização de uma taxa de aquecimento mais elevada durante a carbonização, a qual permite economias de tempo e energia elétrica.

PALAVRAS-CHAVE: Resina furfurílica. Poliarilacetileno. Carbono vítreo monolítico. Teor de carbono fixo. Porosidade.

OISHI, S. S. **Production and characterization of monolithic vitreous carbon obtained from polyarylacetylene and polyfurfuryl alcohol.** 2013. 147f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

In this study, monolithic vitreous carbon (MVC) was processed from polyfurfuryl alcohol (PFA) and polyarylacetylene (PAA), being these precursors evaluated as matrices for the carbonaceous material cited, by comparing the crystalline structure, porosity and carbon yield on the obtained MVC samples. The PFA synthesis was optimized by applying a design of experiments for evaluation of the influence of viscosity, pH and moisture variables in the porosity and carbon yield of the cured resin. The statistical result showed that viscosity, pH and moisture have a significant influence on the carbon yield. However, only moisture induces the porosity with a confidence level of 95%. Although the use of PFA acid has shown a tendency to lower porosity, the neutralization is very effective on the resin viscosity conservation and the cured material processed from neutralized resins with viscosity lower than 800 mPA.s did not present significant variations of glass transition temperature and flexural strength values. The PFA and PAA presented a carbon yield at about 50% and 80%, respectively. The MVC obtained from PAA presented the lowest porosity, with pores size around 0.1 μm, while using PFA as matrix, the porosity was higher, with pores size around 5.0 μm. The Raman and X-ray diffraction results showed that the crystalline structure of MVC obtained at 1000 °C with both matrices are similar. The use of PAA as MVC matrix is quite advantageous for artifacts production with lower porosity and high carbon yield, in addition to the use of a high heating rate during the carbonization step, allowing economies of time and electric power.

KEYWORDS: Polyfurfuryl alcohol. Polyarylacetylene. Monolithic vitreous carbon. Carbon yield. Porosity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1- Fluxograma envolvendo o planejamento de experimentos.....26

Figura 1.2 - Fluxograma do monitoramento da síntese e cura da resina furfurílica.....27

Figura 1.3 Fluxograma da síntese e caracterização da resina poliarilacetileno e da sua conversão em carbono vítreo.....28

Figura 2.1 - Estruturas das resinas fenólicas novolaca etinil fenil azo e resol fenol-formaldeído etinil fenil com teores de carbono de 74% e 64%, respectivamente (REGHUNADHAN NAIR, BINDU, NINAN, 2001).....32

Figura 2.2 - Ciclopolimerização térmica de Bergman do monômero bis-orto-dinilareno (BODA) (IACONO et al., 2006).....34

Figura 2.3 - Ilustração de uma estrutura turbostrática, característica do carbono vítreo segundo o modelo de Jenkins-Kawamura (JENKINS, KAWAMURA, 1976).....35

Figura 2.4 - Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não-grafitizável baseado no fulereno (PESIN, 2002).....36

Figura 2.5 - Imagem de HRTEM de carbono vítreo comercial, preparado a: (a) 1000 °C; (b) 3000 °C (HARRIS, 2005).....37

Figura 2.6 - Modelo conceitual para a evolução da estrutura durante a pirólise da resina furfurílica (MARIWALA, FOLEY, 1994; WANG, YAO, 2006).....39

Figura 2.7 - Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; BERTARIONE et al., 2008).....42

Figura 2.8 - Reação de abertura de anel com a formação de estruturas γ-dicetona (BERTARIONE et al., 2008).....42

Figura 2.9 - Reação de Diels-Alder do anel furano (BARSBERG, THYGESEN, 2008).....43

Figura 2.10 - Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico (ZHANG, SOLOMON, 1997).....44

Figura 2.11 - Reação de ciclotrimerização do 1,4-dietinilbenzeno (DEB) (TSENG, CHEN, CHANG, 2009).....45

Figura 2.12 - Mecanismos da polimerização térmica de grupos acetilenos terminais (REGHUNADHAN NAIR, 2004; TSENG, CHEN, CHANG, 2009).....47

Figura 2.13 - Exemplo de estrutura obtida por polimerização térmica do dietinilbenzeno (QI et al., 2009).....48

Figura 2.14 - Estrutura química do *p*-dietinilbenzeno preparado a partir do catalisador acetileto de niqueloceno (ZHAN, YANG, 2001). 48

Figura 2.15 - Seção da camada da estrutura do 1,4-dietinilbenzeno na direção 100 (WEISS et al., 1997). 52

Figura 2.16 - Síntese do dietinilbenzeno proposta por Carosino (1992). 53

Figura 2.17 - Síntese do 1,4-dietinilbenzeno proposta por Yongjia et al. (2005a). 54

Figura 2.18. Síntese do 1,3-dietinilbenzeno proposta por Yongjia et al. (2005b). 54

Figura 3.1 - Molde utilizado para a obtenção das amostras curadas. 60

Figura 3.2 - Esquema da reação de bromação do DVB. 67

Figura 3.3 – Cromatografia em camada delgada confirmando a bromação do DVB. 67

Figura 3.4 – Cromatografia em camada delgada confirmando a desbromação do 1,4- dibromo-vinilbenzeno. 69

Figura 3.5 - Esquema da reação de desbromação. 69

Figura 4.1 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais no teor de carbono fixo. 79

Figure 4.2 - Análise termogravimétrica das resinas 1 e 8. 80

Figure 4.3 - FT-IR do álcool furfurílico e das resinas 1 e 8 líquidas e curadas. 81

Figura 4.4 - Modelos das estruturas encontradas na resina furfurílica: (A) grupos carbonilas; (B) grupo metil terminal; (C) carbonos 2,5; (D) pontes metilênicas; (E) conjugação da cadeia; (F) carbonos 3,4; (G) reação de Diels-Alder; (H) ramificação. 81

Figura 4.5 - Micrografias ópticas da resina curada: a) resina 1; b) resina 2; c) resina 3; d) resina 4; e) resina 5; f) resina 6; g) resina 7 e h) resina 8. 82

Figura 4.6 - Gráfico de Pareto dos principais efeitos obtidos para a variável resposta porosidade. 84

Figura 4.7 - Gráfico de Pareto dos principais efeitos obtidos para o tamanho médio dos poros. 85

Figura 4.8 - Comportamento da reação durante a polimerização do álcool furfurílico. 86

Figura 4.9 - Espectros de FT-IR das alíquotas retiradas durante a síntese da resina furfurílica. 87

Figura 4.10 - Curvas de DSC do álcool furfurílico (AF) destilado e não destilado. 89

Figura 4.11 - Temperatura em função do tempo da reação de polimerização do álcool furfurílico com as respectivas viscosidades resultantes. 90

Figura 4.12 - Viscosidade em função do aumento da temperatura das resinas VAA, VAN, VBA e VBN catalisadas com diferentes porcentagens de APTS. 92

Figura 4.13 - Viscosidade dinâmica da resina furfurílica de referência, catalisada com 3% m/m de APTS. 93

Figura 4.14 – Curva viscosimétrica da resina furfurílica catalisada com 3% de APTS, com isoterma a 40°C. 94

Figura 4.15 - Resultados de PDSC das resinas VAA, VAN, VBA e VBN, antes da destilação, catalisadas com 3% m/m de APTS. 95

Figura 4.16 – Curvas de DMA das resinas VAN, VBA e VBN curadas: a) tan δ, b) módulo de perda (E") e c) módulo de armazenamento (E'). 96

Figura 4.17 – Micrografias com ampliação de 3000x da resina furfurílica: a) VAN, b) VBA e c) VBN. 98

Figura 4.18 – Micrografias das superfícies fraturadas obtidas por SEM com ampliação de 3000x da resina furfurílica carbonizada: a) VBA600, b) VBN600, c) VBA1000 e d) VBN1000. 100

Figura 4.19 – Micrografias obtidas por microscopia ópticas com ampliação de 200x da resina furfurílica carbonizada: a) VBA600, b) VBN600, c) VBA1000 e d) VBN1000. 101

Figura 4.20– Espectros Raman de primeira e segunda ordem das amostras VBA e VBN carbonizadas a: (a) 600 °C e (b) 1000 °C. 103

Figura 4.21 - Razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho do cristalito (*La*), calculados a partir da equação de Knight e White (1989) das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000. 105

Figura 4.22 - Razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho do cristalito (*La*), calculado a partir da equação de Cançado et al. (2006) das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000 106

Figura 4.23 – Comportamento da largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G e a razão ω_D/ω_G das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000. 107

Figura 4.24 – Difratogramas de raios X das amostras VBA e VBN carbonizadas a: (a) 600 °C e (b) 1000 °C. 108

Figura 4.25 – Valores de La obtidos a partir da Equação de Knight e White, 1989; Cançado et al., 2006 e Formula de Scherrer das amostras VBA e VBN tratadas termicamente a 600 °C e 1000 °C. 109

Figura 4.26 - Espectro de ^{1}H NMR do 1,4-dietinilbenzeno. 111

Figura 4.27 - Espectro de FT-IR do 1,4-dietinilbenzeno. 111

Figura 4.28 - Curva de DSC do 1,4-DEB. 112

Figura 4.29 – Curva de TGA do monômero 1,4-DEB. 113

Figura 4.30 - Curvas de DSC do pré-polímero PAA obtido com diferentes quantidades do catalisador Ni. 116

Figura 4.31 - Espectro de ^{1}H NMR representativo da reação com catalisador de Ni. 117

Figura 4.32 - Espectro de FT-IR dos pré-polímeros de PAA. 118

Figura 4.33 – Curvas de TGA dos pré-polímeros PAA estudados. 119

Figura 4.34 - SEM com aumento de 10.000 x da superfície das pastilhas de PAA sintetizadas com diferentes concentrações de catalisadores: a) 13% Ni; b) 16% Ni; c) 19% Ni. 120

Figura 4.35 – SEM com aumento de 10.000x da seção transversal das pastilhas de PAA sintetizadas com diferentes concentrações de catalisadores: a) 13% Ni; b) 16% Ni; c) 19% Ni. 121

Figura 4.36 – SEM da superfície do PAA tratado termicamente com ampliação de 10.000x: a) PAA600 e b) PAA1000. 122

Figura 4.37 – SEM da seção transversal do PAA com ampliação de 5.000x: a) PAA600 e b) PAA1000. 123

Figura 4.38 – Espectros Raman a 785 nm do pré-polímero 13% Ni e PAA600. 124

Figura 4.39 – Espectros Raman a 514 nm e 785 nm do PAA1000. 125

Figura 4.40 – Espectros Raman a 514 nm do: a) VBA1000, b) PAA1000, c) VBA600 e d) PAA600. 126

Figura 4.41 – Razão I_D/I_G e tamanho de cristalito (*La*) das amostras PAA600, PAA1000, VBA600 e VBA1000 calculados a partir da equação de (a) KW e (b) Cançado. 128

Figura 4.42 – Comportamento da largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G e a razão ω_D/ω_G. 129

Figura 4.43 – Difratogramas de raios X das amostras PAA e VBA carbonizadas a: a) 600 °C e b) 1000 °C. 130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades físicas do carbono vítreo monolítico (MORGAN, 2005). 30

Tabela 3.1 - Níveis das variáveis viscosidade (A), pH (B) e umidade (C). 56

Tabela 3.2 - Experimentos realizados com diferentes combinações das variáveis viscosidade, pH e umidade, totalizando 8 combinações. 56

Tabela 3.3 - Valores Rf* do DVB e dos compostos encontrados no DVB bromado. 68

Tabela 3.4 - Valores de Rf dos compostos após a desbromação. 69

Tabela 4.1 - Valores de viscosidade (A), pH (B) e umidade (C) dos oito tipos de resinas sintetizadas. 76

Tabela 4.2 - Temperaturas de pico, *onset e endset* e variação de entalpia dos oito tipos de resinas furfurílicas sintetizadas. 77

Tabela 4.3 - Teores de umidade, cinzas, materiais voláteis (M. vol.) e carbono fixo (C. fixo) dos oito tipos de resinas sintetizadas. 78

Tabela 4.4 - Resultados obtidos a partir de microscopia óptica e análise de imagens dos oito tipos de resinas estudadas. 83

Tabela 4.5 – Temperatura de retirada das alíquotas e suas respectivas viscosidades. 87

Tabela 4.6 - Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica sintetizada, de acordo com a literatura (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; BARSBERG, BERG, 2006; XIA et al., 2008). 88

Tabela 4.7 - Resultados de DSC do álcool furfurílico (AF) destilado e não destilado. 90

Tabela 4.8 – Viscosidade antes e após a destilação das resinas VAA, VAN, VBA e VBN e umidade resultante após a destilação. 91

Tabela 4.9 - Temperatura e tempo de gel das resinas furfurílicas catalisadas com diferentes porcentagens do catalisador APTS (‘cat’). 93

Tabela 4.10 - Temperatura de *onset*, pico, *endset* e variação de entalpia das resinas VAA, VAN, VBA e VBN, antes da destilação. 95

Tabela 4.11 - Temperaturas de transição vítrea das resinas VAN, VBA e VBN obtidas a partir de tan δ. 97

Tabela 4.12 - Resultados de resistência à flexão das resinas VAN, VBA e VBN. 98

Tabela 4.13 - Resultados de porosidade e tamanho médio dos poros obtidos a partir de análises de imagens das micrografias das amostras VBA600, VBN600, VBA1000 e VBN1000. 101

Tabela 4.14 – Posições das bandas D e G das resinas furfurílicas VBA e VBN carbonizadas a 600 e 1000 °C. 104

Tabela 4.15 – Parâmetros das bandas 002 e 100 e valores da distância interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (*La*) e altura do empilhamento (*Lc*) das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000. 108

Tabela 4.16 - Condições de reação e resultados de rendimento, da massa molar numérica média (Mn) e do índice de polidispersividade (PDI). 114

Tabela 4.17 - Valores de massa molar das amostras de PAA antes e após a adição do LiCl. 115

Tabela 4.18 - Temperatura de *onset*, pico, *endset* e variação de entalpia dos pré-polímeros PAA. 117

Tabela 4.19 – Teor de carbono fixo dos pré-polímeros PAA a 1000 °C. 119

Tabela 4.20 – Posições das bandas D e G, ω_D e ω_G, razão I_D/I_G e *La* das amostras PAA600, PAA1000, VBA600 e VBA1000. 127

Tabela 4.21 – Parâmetros das bandas 002 e 100 e valores da distância interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (*La*) e altura do empilhamento (*Lc*) das amostras tratadas termicamente. 131

Tabela 4.22 – Difusividade térmica, calor específico (c_p) e condutividade térmica da amostra PAA600. 131

Tabela 4.23 – Difusividade térmica, calor específico (c_p) e condutividade térmica da amostra PAA1000. 132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTS - Ácido p-toluenossulfônico

ASTM - American Society for Testing and Materials

AF - Álcool Furfurílico

BODA - Monômeros Bis-Orto-Dinilareno

TLC - Cromatografia em Camada Delgada

CV - Carbono Vítreo

CVM - Carbono Vítreo Monolítico

CVR - Carbono Vítreo Reticulado

DA - Diels-Alder

DATR - Refletância Total Atenuada com Cristal de Diamante

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA - Análise Térmica Diferencial

DEB - Dietinilbenzeno

DVB - Divinilbenzeno

EPAN - *Ethynyl Phenyl Azo Novolac*

FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

FWHM - Largura na Meia Altura

G.C. - Grau Cromatográfico

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

HRTEM - Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução

HOPG - Grafite Pirolítico Altamente Ordenado

HWHM - Meia largura a meia altura

IEAv - Instituto de Estudos Avançados

ILSS - Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

KW - Knight e White

LAS - Laboratório Associado de Sensores Materiais

MEK - Metil etil cetona

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mn - Massa Molar Numérica Média

P.A. - Pró-Análise

PAA - Poliarilacetileno

PAA600 - Amostra PAA Carbonizada à 600 °C

PAA1000 - Amostra PAA Carbonizada à 1000 °C

PDSC - Calorimetria Exploratória Diferencial com Célula de Pressão

PDI - Índice de Polidispersividade

PEG - Polietilenoglicol

PEPFR - *Phenyl ethynyl phenol-formaldehyde resole resin*

PFA - Poliálcool furfurílico

Rf - Fator de retenção

^{1}H NMR - Ressonância Magnética Nuclear de Próton

RTM - Moldagem por Transferência de Resina

Tg - Temperatura de Transição Vítrea

TGA - Termogravimetria

THF - Tetrahidrofurano

TMS - Tetrametileno Sulfona

UATR - Refletância Total Atenuada Universal

UNESP - Universidade Estadual Paulista

VAA - Viscosidade Alta Ácida

VAN - Viscosidade Alta Neutra

VBA - Viscosidade Baixa Ácida

VBA600 - Amostra VBA Carbonizada à 600 °C

VBA1000 - Amostra VBA Carbonizada à 1000 °C

VBN - Viscosidade Baixa Neutra

VBN600 - Amostra VBN Carbonizada à 600 °C

VBN1000 - Amostra VBN Carbonizada à 1000 °C

LISTA DE SÍMBOLOS

C5	Carbono 5
Δ	Aquecimento
m	Posição meta
p	Posição para
I_D	Área ou intensidade da banda D do espectro Raman
I_G	Área ou intensidade da banda G do espectro Raman
ω_D	Meia largura na meia altura da banda D
ω_G	Meia largura na meia altura da banda G
La	Largura do empilhamento ou tamanho do cristalito na direção do eixo a
λ_1	Comprimento de onda da fonte de laser utilizado do Raman
d_{002}	Distância interplanar
L_{002} ou *Lc*	Altura do empilhamento ou tamanho do cristalito na direção do eixo c
λ	Comprimento de onda da radiação incidente do raio X
$W_{1/2}$	Largura da banda a meia altura
ΔH	Variação de entalpia
E’	Módulo de armazenamento
E”	Módulo de perda
tan δ	Fator de amortecimento
c_p	Calor específico

SUMÁRIO

CAPITULO 1 INTRODUÇÃO 23
1.1 Considerações Iniciais 23
1.2 Motivação 24
1.3 Objetivos 25
1.4 Apresentação do Trabalho 25
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA 29
2.1 Carbono Vítreo 29
2.1.1 Precursores 31
2.1.2 Estrutura do carbono vítreo 34
2.1.3 Porosidade do Carbono Vítreo 37
2.2 Furanos e Resina Furânica 40
2.2.1 Resina Furfurílica 41
2.3 Poliarilacetileno 44
2.3.1 Dietinilbenzeno (DEB) 51
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS 55
3.1 Resina Furfurílica 55
3.1.1 Reagentes 55
3.1.2 Planejamento de Experimentos 55
3.1.3 Monitoramento da Síntese da Resina Furfurílica 61
3.1.4 Carbonização e caracterização do carbono vítreo obtido a partir da resina furfurílica 63
3.2 Poliarilacetileno 65
3.2.1. Reagentes 66
3.2.2 Síntese do monômero 1,4-dietinilbenzeno (1,4-DEB) 66

3.2.3 Síntese do pré-polímero PAA 70
3.2.4 Técnicas de Caracterização do monômero 1,4-DEB e do PAA 71
3.2.5 Carbonização do PAA 73
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 75
4.1 Resina Furfurílica 75
4.1.1 Planejamento de Experimentos 75
4.1.2 Monitoramento da síntese da resina furfurílica 85
4.2 Poliarilacetileno 110
4.2.1 Caracterização do 1,4-dietinilbenzeno 110
4.2.2 Caracterização do pré-polímero poliarilacetileno 113
4.2.3 Caracterização do carbono vítreo monolítico 122
CAPITULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 133
5.1 Conclusões 133
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros 135
5.3 Produção Científica Gerada (congressos) 135
5.4. Produção Científica Gerada (Periódicos) 136
REFERÊNCIAS 137

CAPITULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O carbono vítreo (CV) é um material carbonoso, isotrópico e não grafitizável, obtido por meio da carbonização de resinas termorrígidas, a pelo menos 1000 ºC. Esse material tem sido reconhecido pela combinação de várias características atrativas, como a sua dureza, baixa massa específica, estabilidade química, biocompatibilidade e facilidade de obtenção de artefatos complexos. Essa última característica é atribuída à versatilidade na moldagem de seus precursores poliméricos (KORAI et al., 2004). Essas características únicas do carbono vítreo fazem com que esse material seja utilizado, por exemplo, como material refratário, moderador para reatores nucleares, eletrodos, matriz de compósitos carbono/carbono, utilizados em freios de carros de fórmula 1 e tubeiras de foguetes, por exemplo, e artefatos de uso médico, podendo-se citar válvulas cardíacas e de hidrocefalia (HOSHI et al., 2001).

Apesar das excelentes propriedades apresentadas pelo carbono vítreo, a sua obtenção apresenta limitação quanto ao seu processamento, no que se refere à espessura do artefato a ser carbonizado. Essa limitação de processamento exige contínuos trabalhos para o adequado estabelecimento de parâmetros de sua obtenção, os quais são particulares para cada matriz polimérica utilizada. Vale ainda mencionar que o processamento do carbono vítreo envolve um elevado custo, devido, principalmente, ao longo período requerido no seu tratamento térmico de carbonização. Essas dificuldades estão principalmente relacionadas à significativa quantidade de gases gerados no tratamento térmico das resinas precursoras e que acarreta em um considerável encolhimento volumétrico do material (até 30% em volume), com a possibilidade de aparecimento de rupturas e/ou trincas. Desse modo, uma baixa taxa de aquecimento é requerida durante o processo de carbonização (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; HIRASAKI et al., 2007; KIM et al., 2004).

Dentre as diversas resinas termorrígidas disponíveis, as mais utilizadas atualmente, para a produção de materiais carbonosos avançados, são as fenólicas e as furfurílicas. Tal fato se deve às suas elevadas densidades de ligações cruzadas quando curadas, assim como aos seus teores de carbono fixo se encontrarem em torno de 40% em massa (BOTELHO, 1998; GAEFKE et al., 2007). Quando comparadas às resinas fenólicas, a furfurílica apresenta como principais vantagens: boas resistências mecânica e química; possibilidade de um processo de cura mais controlado e o fato desta ser obtida a partir de fontes renováveis. Entretanto, a

resina furfurílica apresenta reação de policondensação extremamente exotérmica (GANDINI, 2008; LEBACH, 1949).

A resina poliarilacetileno (PAA), por outro lado, é de grande interesse devido ao seu elevado teor de carbono fixo (80-85% em massa), baixa liberação de voláteis durante a cura e menor encolhimento durante o processo de pirólise, quando comparada à resina furfurílica. Essas características reduzem a incidência de defeitos durante o processamento para a obtenção do CV (YANG et al., 2011), minimizando as dificuldades relacionadas ao processamento do carbono vítreo, a partir das resinas fenólica e furfurílica.

O PAA é um polímero de elevado desempenho quanto à sua estabilidade térmica, obtido a partir de hidrocarbonetos etinil aromático apolar, como o m-dietinilbenzeno e o p-dietinilbenzeno, que após a cura apresentam uma elevada densidade de ligações cruzadas e uma estrutura química constituída somente de átomos de carbono e hidrogênio. De acordo com a literatura, este polímero é considerado a melhor alternativa para a substituição de resinas fenólicas, sendo o precursor de uma nova geração de compósitos carbono-carbono (YANG et al., 2011; TSENG, CHEN, CHANG, 2009). As principais desvantagens apresentadas pelo PAA são: cura exotérmica do monômero, que pode levar a explosões, fragilidade do polímero e elevado custo, quando comparado às resinas tradicionalmente utilizadas.

Com base no que foi anteriormente apresentado e de forma a atender aos requisitos exigidos na área de carbono vítreo monolítico, utilizado nos setores aeroespacial e médico, como baixas porosidade e rugosidade superficial, este projeto de pesquisa tem como objetivo otimizar e estabelecer os melhores parâmetros para as sínteses das resinas furfurílica e poliarilacetileno, de modo a obter precursores poliméricos com o maior teor de carbono fixo possível e que favoreçam, consequentemente, o processamento de carbono vítreo monolítico com a menor porosidade possível.

1.2 Motivação

A dificuldade em se controlar a reação de policondensação fortemente exotérmica da resina furfurílica motivou o estudo sistemático de sua síntese e a influência dos parâmetros viscosidade, pH e umidade na porosidade e no teor de carbono fixo da resina curada.

A dificuldade na obtenção do CV motivou, também, o estudo da síntese de polímeros com elevado teor de carbono fixo, como o poliarilacetileno. Embora seja um polímero de

custo elevado, a síntese de seu monômero precursor torna o processamento desta resina mais viável. Deve-se considerar ainda que a obtenção de CV monolítico (CVM), a partir de resinas PAA, é o estado da arte na área de materiais carbonosos e inédita no Brasil.

1.3 Objetivos

Visando contribuir para o domínio da obtenção do CV monolítico, este trabalho tem como objetivo a obtenção, caracterização e comparação das propriedades morfológicas e estruturais desta classe de material carbonoso, obtido a partir das resinas furfurílica e poliarilacetileno. Para isto, este trabalho inclui a otimização e o monitoramento da síntese da resina furfurílica e a síntese e caracterização da resina poliarilacetileno, assim como a caracterização do CV resultante da carbonização dessas resinas. Para atingir o objetivo proposto, as seguintes etapas foram cumpridas:

1. planejamento de experimentos da síntese da resina furfurílica, considerando as variáveis: viscosidade; pH e umidade e avaliação da influência desses parâmetros no teor de carbono fixo e na porosidade do material curado;
2. estabelecer uma rota para reação de síntese da resina furfurílica e verificar a influência da neutralização na cura da resina e nas amostras carbonizadas;
3. síntese e caracterização físico-química da resina PAA, e
4. processamento e caracterização do CVM, obtido a partir da carbonização das resinas furfurílica e PAA.

1.4 Apresentação do Trabalho

As Figuras 1.1, 1.2 e 1.3 apresentam os fluxogramas de todo o trabalho realizado, envolvendo as resinas furfurílica e PAA, respectivamente. Além deste capítulo de introdução, este trabalho é composto de outros 5 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão da literatura sobre o carbono vítreo e as resinas furfurílica e poliarilacetileno.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta detalhadamente a parte experimental desenvolvida durante a execução deste trabalho e as técnicas de caracterização utilizadas.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados oriundos da caracterização das amostras de resina furfurílica sintetizada e os provenientes da caracterização da síntese da resina poliarilacetileno.

No Capítulo 5 encontram-se as conclusões geradas a partir da avaliação dos resultados obtidos.

Por último estão apresentadas as referências consultadas em ordem alfabética.

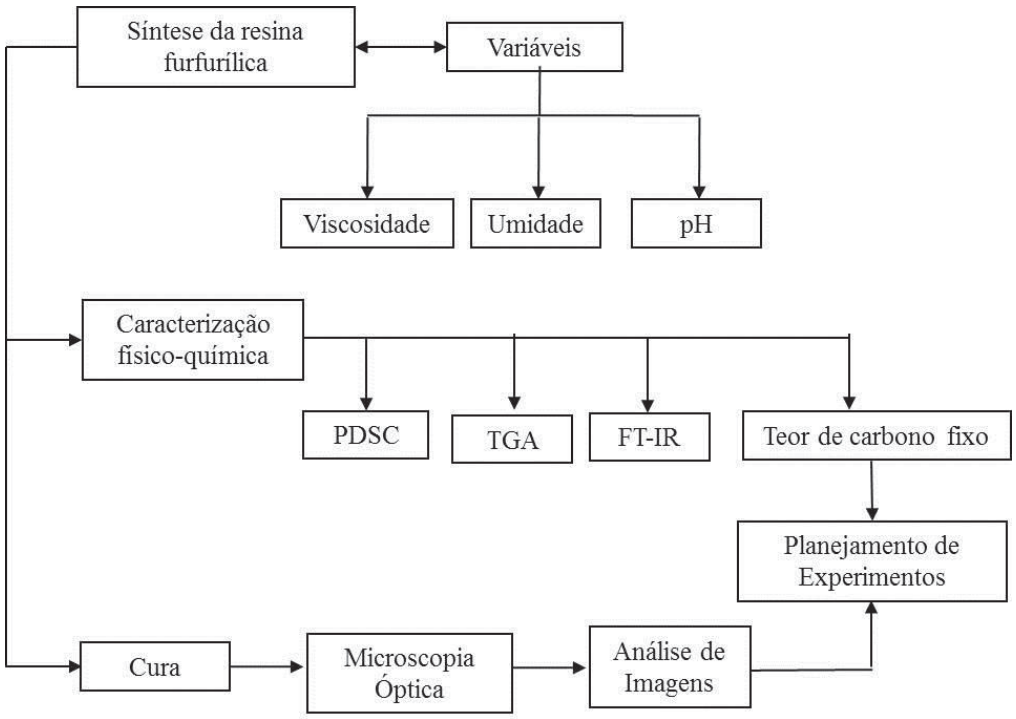


Figura 1.1- Fluxograma envolvendo o planejamento de experimentos.

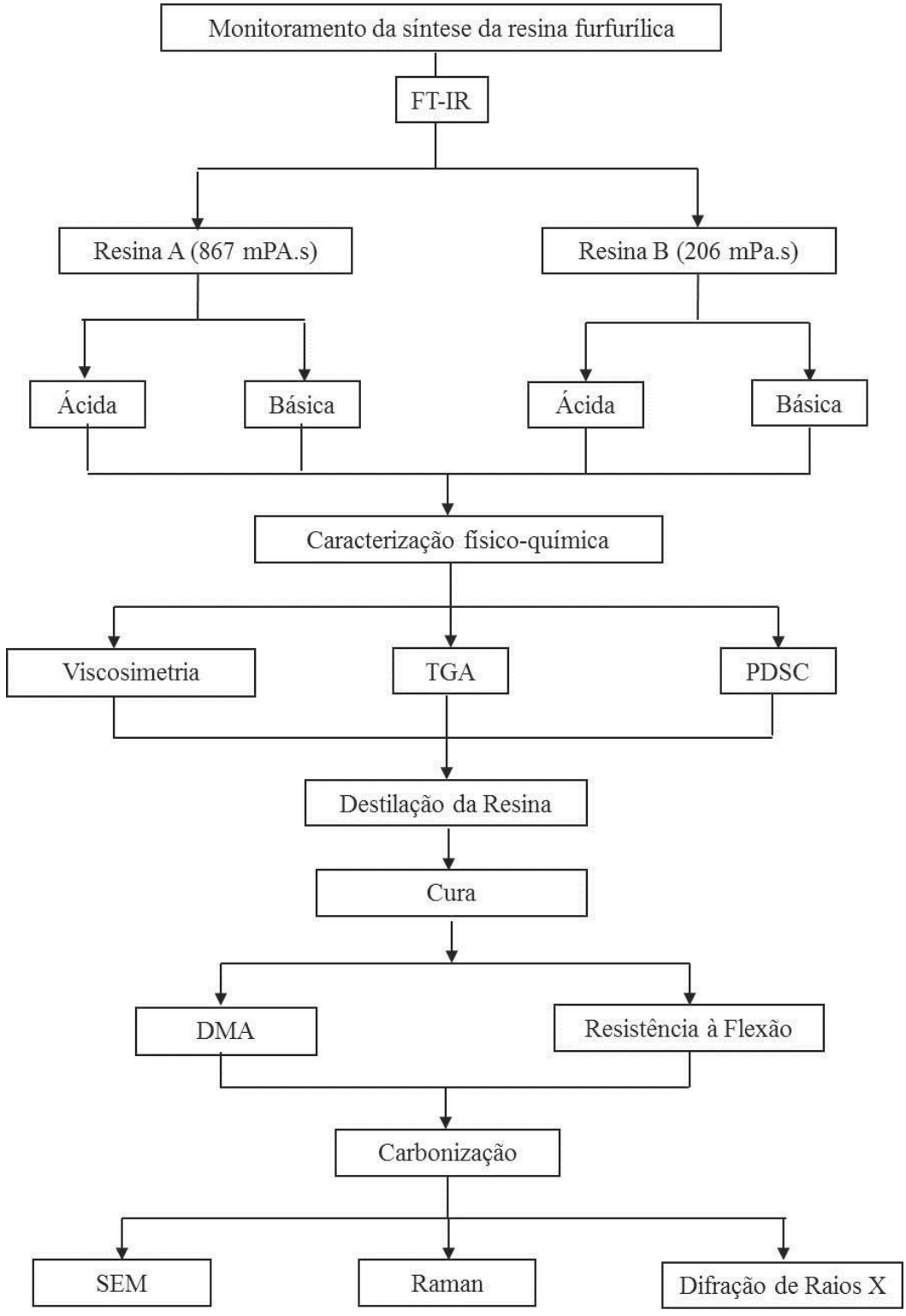


Figura 1.2 - Fluxograma do monitoramento da síntese e cura da resina furfurílica.

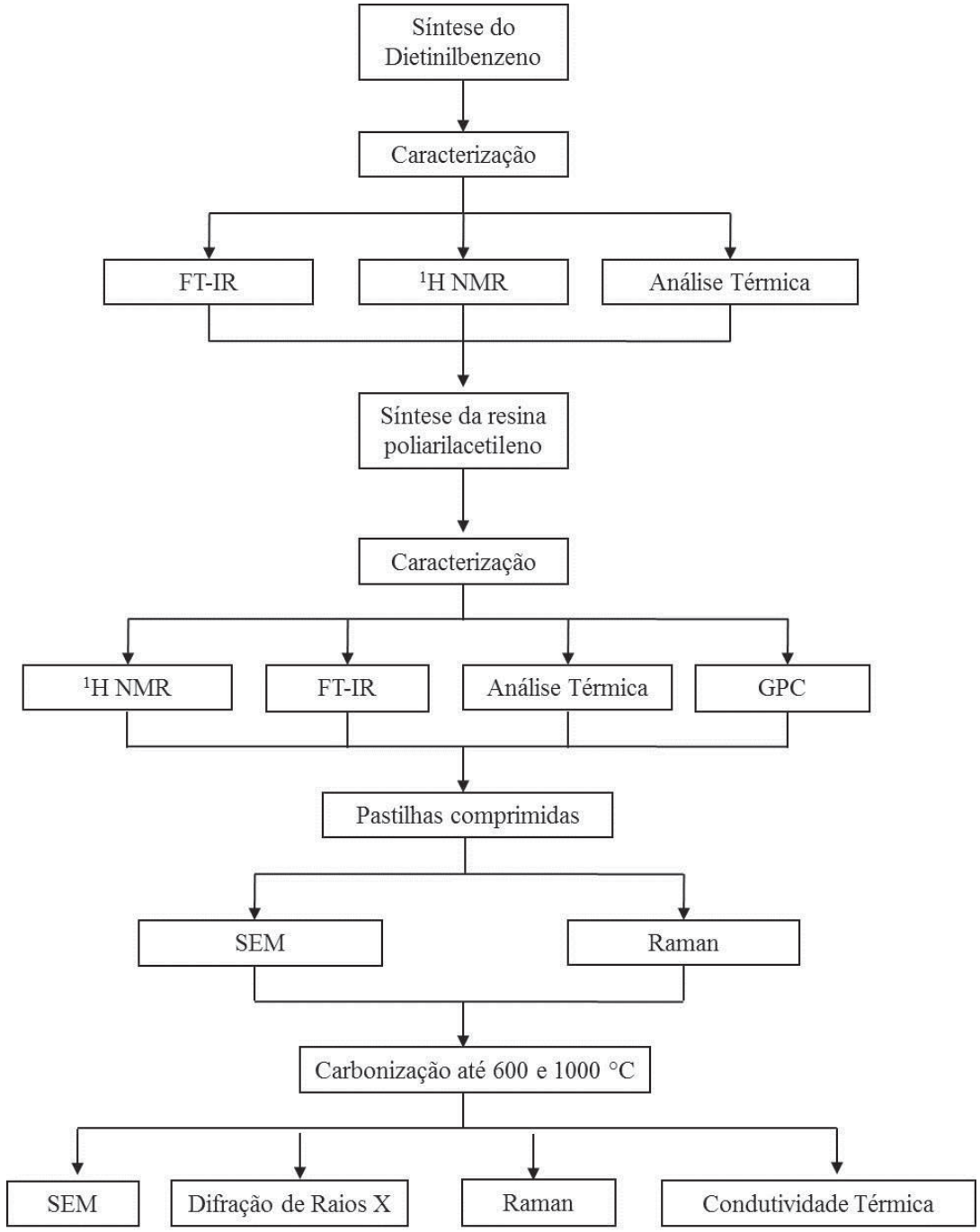


Figura 1.3 Fluxograma da síntese e caracterização da resina poliarilacetileno e da sua conversão em carbono vítreo.

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Carbono Vítreo

O carbono vítreo é um material cerâmico e isotrópico, que apresenta em sua composição mais de 99% de átomos de carbono. Como principais propriedades deste material carbonoso pode-se citar sua fratura do tipo conchoidal, elevada dureza e impermeabilidade a gases (NISHIKAWA, FUKUYAMA, NISHIZAWA, 1998). Outras características atrativas no carbono vítreo, como baixa massa específica (1,5 $g.cm^{-3}$), elevada estabilidade química, biocompatibilidade e moderada condutividade elétrica, fazem com que este material seja utilizado, por exemplo, como material refratário, moderador para reatores nucleares, eletrodos, matriz de compósitos carbono/carbono com diversas aplicações, tais como tubeira de foguetes e disco de freios de carros de fórmula 1, ou mesmo em aplicações biomédicas, tais como válvulas cardíacas e de hidrocefalia (HOSHI et al., 2001; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001).

Tradicionalmente, o CV pode ser obtido na forma monolítica ou reticulada. O carbono vítreo reticulado (CVR) consiste em uma forma macroporosa com elevada área superficial, podendo ser obtido por meio da adição de agentes expansores, agentes formadores de poros ou pela impregnação de espumas poliméricas, tecidos de fibras de carbono ou celulose a partir da utilização de uma resina termorrígida (FERRARI, REZENDE, 1998; GAEFKE, 2004; GONÇALVES, 2007). As áreas de aplicações para este material são vastas, incluindo separação de gases, purificação de água, suporte para catalisadores e crescimento biológico, colunas cromatográficas, armazenamento de gás natural, eletrodos, baterias de armazenamento e controle acústico (SAKINTUNA, YÜRÜM, 2005; HARIKRISHNAN, UMASANKAR PATRO, KHAKHAR, 2007).

Já o carbono vítreo monolítico se caracteriza pela presença de micro e mesoporos. Entretanto, podem ocorrer macroporosidades decorrentes do processo de preparação da resina (GAEFKE et al., 2007). Embora este material possa ser obtido em formatos complexos, o processo de obtenção do CVM apresenta duas principais limitações em relação ao seu processamento. A primeira encontra-se relacionada à espessura do artefato, a qual é normalmente limitada a 7 mm, para permitir a difusão lenta dos subprodutos voláteis gerados durante os processos de cura da resina precursora e de tratamento térmico de carbonização, sem promover o surgimento de microtrincas e tensões internas no material final. A segunda

limitação refere-se à presença de meso e macroporos gerados, em sua maioria, do aprisionamento de subprodutos provenientes da cura e da decomposição da resina durante a etapa de carbonização. Dessa forma, a taxa de aquecimento é levada a um valor crítico para evitar tensões e descontinuidades no material final (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; MORGAN, 2005). Algumas das principais propriedades físicas do CVM encontram-se apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Propriedades físicas do carbono vítreo monolítico (MORGAN, 2005).

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

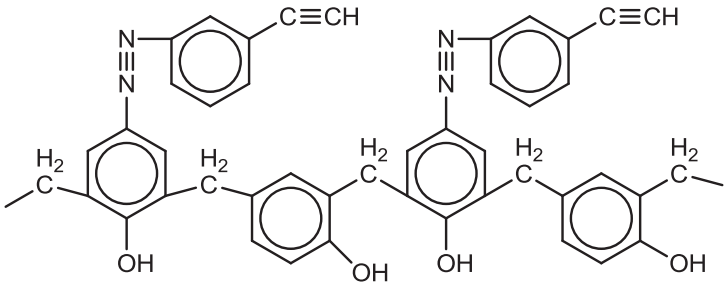
Atualmente, o carbono vítreo monolítico vem sendo largamente utilizado nas mais diversas áreas de aplicação, devido às suas características físico-químicas e à sua elevada pureza, podendo-se citar sua utilização na confecção de cadinhos para aplicações especiais, em substituição aos de ferro, níquel,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

2.1.1 Precursores

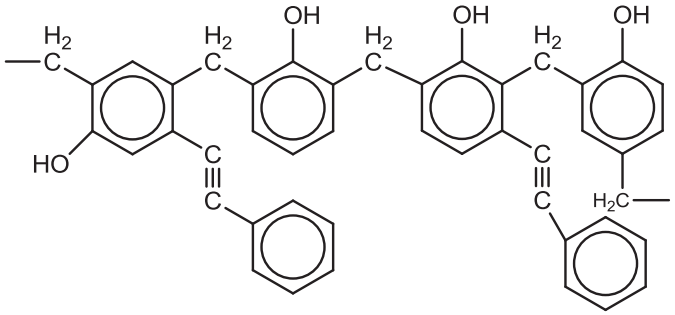
O CV pode ser obtido a partir da pirólise de diversos materiais como a celulose, resinas fenólicas, furânicas, policloreto de vinila e polifenilenos, que tenham um elevado teor de carbono. Embora existam diferentes processos de preparação do carbono vítreo, o uso de diferentes fontes para a sua obtenção apresentam, essencialmente, a mesma estrutura desde que a matéria-prima contenha um número suficiente de ligações cruzadas (DIETZ, KOROL, BELL, 1999; GAEFKE, 2004; KIM et al., 2004; MORGAN, 2005).

A resina fenólica vem sendo bastante utilizada no processamento do carbono vítreo e em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes de alta tecnologia para a indústria aeroespacial. A grande versatilidade desta resina se deve às suas propriedades atenderem diferentes aplicações associadas ao seu baixo custo. Consequentemente, produtos e aplicações continuam a surgir, mostrando o potencial da resina fenólica (REGHUNADHAN NAIR, 2004). Como desvantagens para a utilização desta resina na obtenção de carbono vítreo pode-se citar: a resina fenólica curada apresenta elevada porosidade, devido à liberação de voláteis resultantes de sua reação de condensação e do seu mecanismo de degradação no tratamento térmico de carbonização; a necessidade do uso de catalisador para cura da resina fenólica do tipo novolaca, tempo de vida de prateleira limitado, valores moderados de tensão, compressão e cisalhamento e baixa resistência química (LEBACH, 1949; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para melhorar a estabilidade térmica, teor de carbono fixo e as demais deficiências apresentadas pela resina fenólica. Reghunadhan Nair (2004) e colaboradores discutiram as vantagens e desvantagens de vários sistemas de resinas fenólicas com cura adicional e possíveis aplicações. Em relação ao teor de carbono, as resinas novolaca etinil fenil azo (*EPAN-ethynyl phenyl azo novolac*) e a resina resol fenol-formaldeído etinil fenil (*PEPFR-phenyl ethynyl phenol-formaldehyde resole resin*) foram as que apresentaram os valores mais elevados, com 74% e 64% a 900 °C, respectivamente. (REGHUNADHAN NAIR, BINDU, NINAN, 2001). As estruturas destas resinas são apresentadas na Figura 2.1.



resina novolaca etinil fenil azo



resina resol fenol-formaldeído etinil fenil

Figura 2.1 - Estruturas das resinas fenólicas novolaca etinil fenil azo e resol fenol-formaldeído etinil fenil com teores de carbono de 74% e 64%, respectivamente (REGHUNADHAN NAIR, BINDU, NINAN, 2001).

Vários procedimentos foram propostos para preparar resinas fenólicas modificadas com compostos de boro, devido à sua excelente resistência térmica e elevado teor de carbono (de até 75-80% a 800 °C em nitrogênio) (XU, JING, 2011). Wang, Jiang e Jiang (2009) estudaram a pirólise da resina fenólica modificada com carbeto de boro e concluíram que houve uma melhora na estabilidade térmica, assim como um aumento no teor de carbono fixo para esta resina, devido à diminuição da liberação de fenol e derivados de metila pela formação de borato. Xu e Jing (2011) prepararam uma mistura de resina fenólica e poliborato hiper-ramificado, entretanto, houve uma diminuição no grau de cura da resina, devido à proporção incorreta de grupos fenol do poliborato com os grupos hidroximetil da resina fenólica. A introdução de paraformaldeído solucionou a deficiência de grupos hidroximetil nesta mistura, melhorando o grau de cura e elevando o teor de carbono fixo para até 75-80% a 800 °C.

A resina furfurílica tem sido valorizada por ser considerada uma bioresina e ser relativamente de baixo custo (DOMÍNGUEZ, GRIVEL, MADSEN, 2012). Em relação à resina fenólica, a furfurílica possui dureza mais elevada, boas resistências mecânica e química e uma cura mais lenta e controlada (LEBACH, 1949; REZENDE, COSTA, BOTELHO,

2011). A desvantagem apresentada por esta resina se refere à sua reação de policondensação ser extremamente exotérmica. E, de maneira semelhante à resina fenólica, quando curada, a resina furfurílica também apresenta porosidade decorrente da liberação de voláteis, possui tempo de vida de prateleira limitado e necessita do uso de catalisador para cura.

Vários autores vêm utilizando a resina furfurílica para o processamento do carbono vítreo (FITZER, SCHAEFER, YAMADA, 1969; SHINDO, IZUMINO, 1994; REZENDE, 1991; MARIWALA, FOLEY, 1994; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; KORAI et al., 2004; GAEFKE et al., 2007). Botelho et al. (2001) correlacionou análises reológicas e térmicas com análises de imagens obtidas por microscopia óptica para estabelecer os melhores parâmetros de cura na obtenção do carbono vítreo monolítico. A partir desse estudo observou-se que o carbono vítreo obtido com a utilização de resinas polimerizadas abaixo da temperatura de viscosidade mínima apresentou menor porosidade e distribuição de tamanho de poros mais estreita.

Kim et al. (2004) adicionaram à resina furânica pó de resina furânica curada e etanol, com o intuito de diminuir a perda de massa e impedir a contração e a deformação durante a cura desta resina. Porém, apesar desses autores terem observado esses efeitos na resina curada, após a carbonização essa redução não foi significativa. Além disso, a adição de etanol levou à formação de macroporos, mas estes foram removidos durante o tratamento térmico.

A literatura cita alguns trabalhos utilizando o poli(fenileno diacetileno) como precursor do carbono vítreo, devido ao seu elevado teor de carbono (CALLSTROM et al., 1990; POCARD et al., 1992; HUTTON et al., 1993; STEPHENS, TOUR, 1993; DIETZ, KOROL, BELL, 1999). O uso de precursores com uma rede de carbono contendo hibridização sp^2 possibilita a produção do carbono vítreo a temperaturas mais baixas. Callstrom et al. (1990) observaram por meio da análise de Raman que o CV obtido com o 1,3-dietinilbenzeno a 600°C possui a mesma estrutura microcristalina de um CV preparado a 3000 °C, pelo uso de materiais convencionais como a poliacrilonitrila. O processamento do CV a temperaturas mais baixas possibilita a dopagem homogênea com heteroátomos ou fulerenos para aplicações como eletrodos.

Stephens e Tour (1993) trabalharam com polifenilenos contendo alcinos, que possuem várias características atrativas como precursor do carbono vítreo monolítico. Esses polímeros exibem teor de carbono fixo em torno de 85-90% em massa e elevada massa específica ($\geq$1,80 g/cm^3). Mais recentemente, monômeros bis-orto-dinilareno (BODA) foram utilizados para a obtenção de carbono vítreo, com rendimento maior que 80% em massa. Os monômeros

BODA sofrem ciclopolimerização de Bergman para formar uma rede rígida de naftaleno hiper-ramificada, que pode, posteriormente, ser carbonizada como mostra a Figura 2.2 (IACONO et al., 2006, 2007). A ciclização de Bergman foi tida como mais promissora e atrativa para materiais poliméricos e carbonosos pelos seguintes motivos: o 1,4-didehidrobenzeno pode ser submetido a uma polimerização radicalar formando poli(p-fenileno) e polinaftalenos, que possuem boas propriedades térmica e química e propriedades semicondutoras quando dopados; nenhum catalisador ou reagente é requerido para a polimerização; rotas sintéticas simples e conhecidas envolvem a obtenção de monômeros enediinos; além da possibilidade de introdução direta de multifuncionalidades que levam à obtenção de poli(p-fenileno) e polinaftalenos solúveis e processáveis. Apesar de todas as vantagens apresentadas pela polimerização de enediinos via ciclização de Bergman, esta área ainda está no início e avanços consideráveis devem ser realizados com o intuito de se obter dados mais conclusivos (XIAO, HU, 2011).

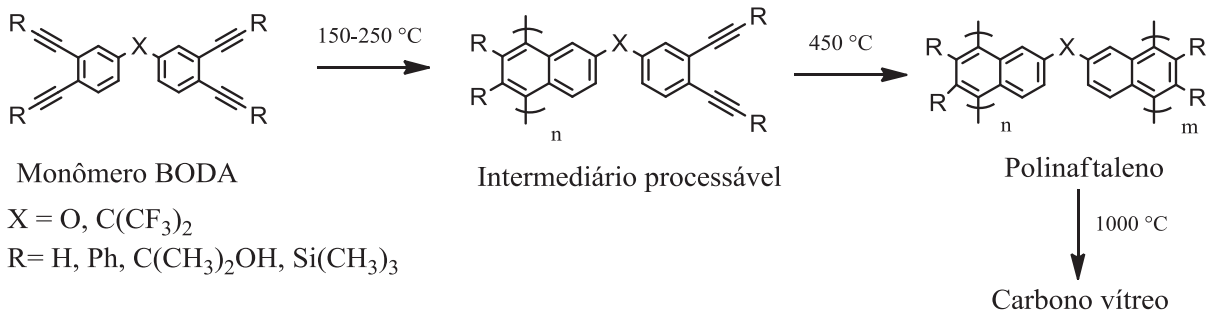


Figura 2.2 - Ciclopolimerização térmica de Bergman do monômero bis-orto-dinilareno (BODA) (IACONO et al., 2006).

2.1.2 Estrutura do carbono vítreo

O CV possui estabilidade estrutural em elevadas temperaturas resultando em um material com elevada resistência à grafitização e ao crescimento de cristalito. Entretanto, em algumas condições extremas, como em pressões elevadas, a cinética de transformação em grafite pode ser acelerada (WANG et al., 2003). A estrutura do carbono vítreo é muito complexa e tem sido assunto de vários estudos, sendo que muitos modelos destinados a desvendar sua estrutura foram propostos.

De acordo com o modelo de Jenkins-Kawamura, o mais amplamente aceito, o carbono vítreo é uma construção em forma de uma célula globular (JENKINS, KAWAMURA, 1976).

O elemento primário dessa construção é uma estrutura enovelada, isotrópica (com tamanho entre 10 e 30 nm), com poros internos, denominada de estrutura turbostrática. Essa estrutura enovelada é formada por fitas altamente orientadas e empilhadas (de 10-15 nm de espessura), formando regiões grafíticas. Esse modelo, ilustrado na Figura 2.3, é baseado na suposição de que a orientação das moléculas do precursor polimérico seja memorizada de alguma forma após a carbonização. Utilizando-se deste modelo, embora amplamente aceito, é difícil explicar a elevada impermeabilidade do carbono vítreo a gases e sua baixa reatividade (ANDRIANOVA et al., 2007; HARRIS, 2005).

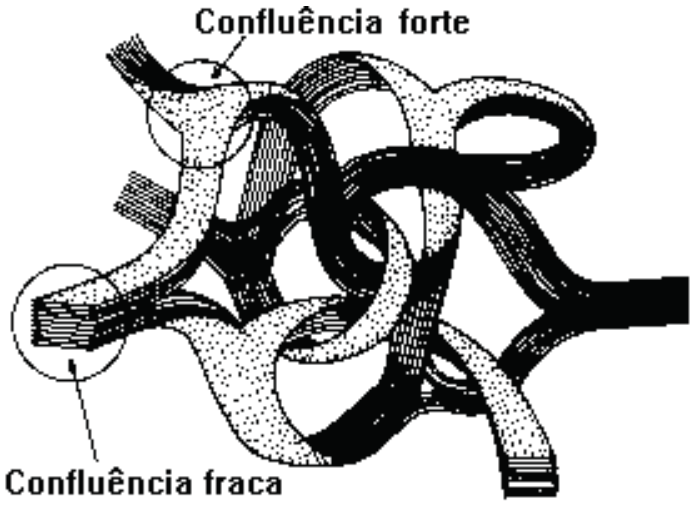


Figura 2.3 - Ilustração de uma estrutura turbostrática, característica do carbono vítreo segundo o modelo de Jenkins-Kawamura (JENKINS, KAWAMURA, 1976).

Um modelo mais recente para o carbono vítreo foi proposto por Pesin e Baitinger (2002), o qual incorpora cadeias de carbeno. Este modelo foi baseado parcialmente em considerações das propriedades eletrônicas do carbono vítreo. Entretanto, os autores apontam que não existe uma confirmação experimental para a estrutura proposta.

Dados recentes mais bem aceitos, sobre a nanoestrutura do carbono vítreo, foram obtidos utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) e simulações em computador. Na Figura 2.4 é apresentado o modelo resultante proposto que contém uma elevada proporção de estruturas relacionadas a fulerenos. A partir desses trabalhos estabeleceu-se também uma diferença na microestrutura do carbono vítreo preparado em baixas e elevadas temperaturas, como apresentado na Figura 2.5, em dois carbonos vítreos comerciais (HARRIS, 2005). De acordo com este modelo, a microestrutura do carbono vítreo obtido em temperaturas mais baixas (~1000°C) consiste em camadas de

uma única fita de carbono firmemente entrelaçada, com a presença de nanoporos da ordem de 1 nm de diâmetro. Já o carbono vítreo obtido em temperaturas mais elevadas (>2000°C, por exemplo), apresenta poros maiores, limitados por paredes curvadas contendo de duas a quatro camadas planas. Isso se assemelha bastante a um fulereno de grandes dimensões e imperfeito ou a um fulereno regular (ANDRIANOVA et al., 2007; HARRIS, 2005). Recentemente, métodos computacionais confirmaram os modelos previamente propostos por Harris (2005) para o carbono vítreo (SUAREZ-MARTINEZ, MARKS, 2011).

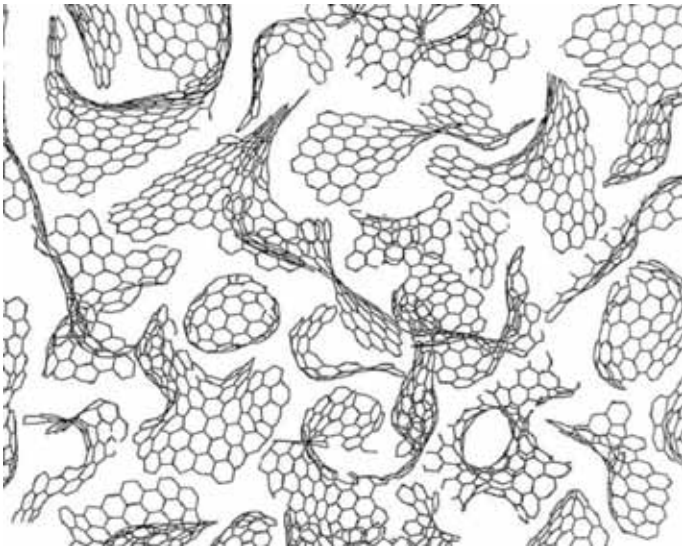


Figura 2.4 - Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não-grafitizável baseado no fulereno (PESIN, 2002).

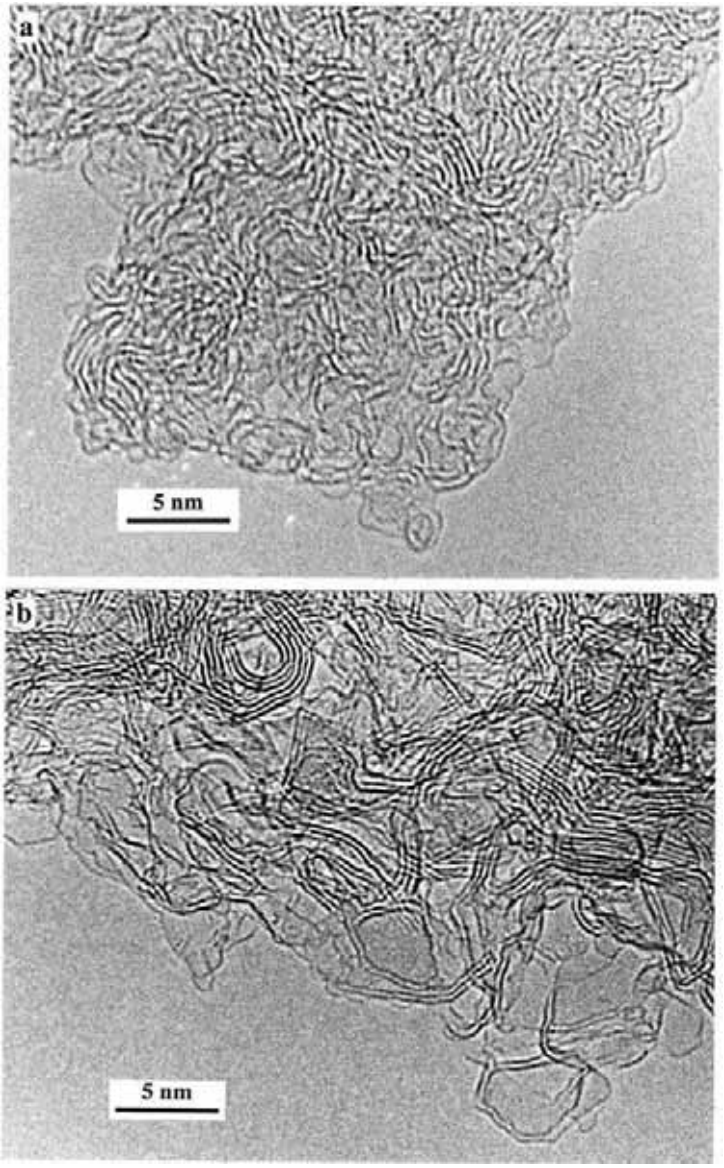


Figura 2.5 - Imagem de HRTEM de carbono vítreo comercial, preparado a: (a) 1000 °C; (b) 3000 °C (HARRIS, 2005).

2.1.3 Porosidade do Carbono Vítreo

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

aquecimento, pressão, etc, os poros nos materiais carbonosos são formados com tamanhos e formas heterogêneas (INAGAKI, TASCÓN, 2006).

O carbono vítreo apresenta valores de massa específica variando entre 1,4 e 1,5 $g.cm^{-3}$, o que implica em uma porosidade de cerca de 1/3 do volume total de poros do grafite (2,3 $g.cm^{-3}$). A presença de poros nos materiais tem efeito significativo em muitas características importantes, tais como, massa específica e área superficial. Propriedades tais como módulo de elasticidade e resistência mecânica, de uma maneira geral, são diretamente afetadas pela presença de poros, tornando-as inferiores, quando comparadas com as propriedades do material isento de poros (NISHIKAWA, FUKUYAMA, NISHIZAWA, 1998; GAEFKE, 2004). Entender a origem da formação dos poros é essencial para processar materiais carbonosos, que atendam requisitos específicos para determinadas aplicações (BURKET et al., 2006).

Durante o aquecimento da resina furfurílica em condições inertes há a formação de água, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio (WANG, YAO, 2006). De acordo com Li et al. (1996), há três temperaturas críticas durante o processo de pirólise dos materiais carbonosos: a temperatura de carbonização, sendo esta de aproximadamente 400°C, quando a estrutura molecular da resina furfurílica é degradada e se inicia o processo de carbonização; a temperatura de nucleação a 550 °C, quando um grande número de pequenos núcleos cristalinos grafíticos é formado; e a temperatura de crescimento do cristalito a 700 °C, quando o núcleo cresce e grandes grãos cristalinos são observados. O tamanho dos microcristalitos aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, assim como pelo aumento do tempo de aquecimento.

Um estudo realizado por Mariwala e Foley (1994) mostra a formação dos ultramicroporos e as mudanças associadas a estes, em função da temperatura e do tempo de processamento do carbono vítreo obtido com uma resina furfurílica comercial, também denominada de poli(álcool furfurílico). Em temperaturas entre 200 e 500°C ocorre a formação de carbono amorfo com uma estrutura bastante caótica, com alguns microdomínios aromáticos e com tamanhos de poros relativamente grandes (Figura 2.6 - Poro 1). Em temperaturas mais elevadas ou em tratamentos térmicos mais prolongados, os microdomínios aromáticos tornam-se maiores acompanhados pela formação de uma estrutura um pouco mais ordenada a curto alcance (Figura 2.6 - Poro 2). Em longo alcance, no entanto, a estrutura se mantém amorfa. Com a evolução do processo de carbonização, os microdomínios continuam a crescer e se arranjam em uma estrutura mais ordenada (Figura 2.6 - Poro 3). Com o aumento da temperatura do tratamento térmico ou em tempo prolongado, haverá o empacotamento dos

microdomínios aromáticos e uma diminuição do tamanho médio dos poros (MARIWALA, FOLEY, 1994; WANG, YAO, 2006).

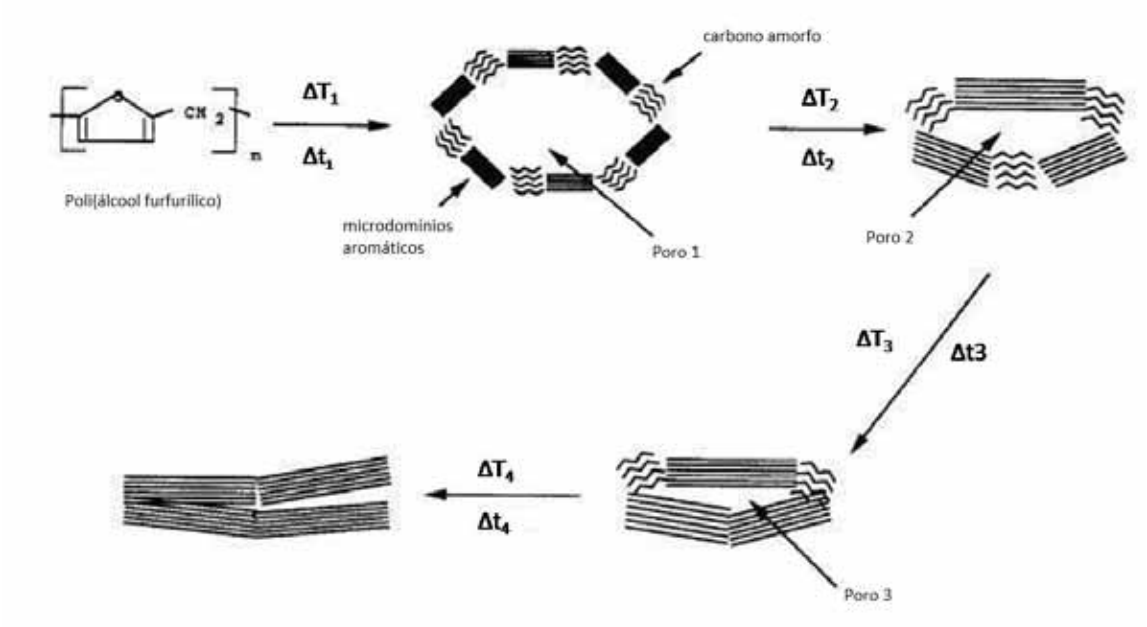


Figura 2.6 - Modelo conceitual para a evolução da estrutura durante a pirólise da resina furfurílica (MARIWALA, FOLEY, 1994; WANG, YAO, 2006).

Burket et al. (2006) caracterizaram extensivamente a resina furfurílica por FT-IR, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, NMR e análise termogravimétrica, na faixa de temperatura entre 200 a 600°C, sendo possível correlacionar o mecanismo de formação de micro e mesoporos na estrutura do carbono. De acordo com os resultados obtidos por Burket et al. (2006), em 300 °C, as ligações éter do anel furano fraturam levando a liberação de oxigênio na forma de CO e CO_2. Os anéis furanos remanescentes coalescem para formar os domínios aromáticos altamente desordenados, dentro do qual os microporos residem. Os fragmentos de polímeros e os átomos de oxigênio protegem os domínios aromáticos um do outro, criando vazios ou mesoporos no material. Acima de 400 °C, os polímeros restantes decompõem e os heteroátomos são liberados, levando a uma maior microporosidade. Em 600 °C, os poucos mesoporos residuais são na maioria eliminados, sendo esse efeito acompanhado novamente por um leve aumento no volume do microporo.

2.2 Furanos e Resina Furânica

Atualmente, há um grande interesse em materiais que possam ser obtidos a partir de fontes renováveis e que possam substituir os que são obtidos a partir do petróleo. O baixo custo e acessibilidade de alguns oligômeros furânicos aparecem como alternativa viável e possibilitam a síntese de polímeros com vastas aplicações industriais (GANDINI, 2008; ALIMUKHAMEDOV, MAGRUPOV, 2007). A maioria dos derivados furânicos é preparada a partir de duas estruturas básicas, o furfural e o hidroximetilfurfural, que constituem a primeira geração de precursores de derivados furânicos. O furfural é produzido a partir de recursos renováveis, como resíduos agrícolas (espigas de milho, aveia, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, lascas de madeira, etc) por meio da hidrólise ácida de pentoses poliméricas, seguida da desidratação catalisada por ácidos de aldopentoses (MARTÍNEZ-GARCÍA et al., 2004). Cerca de 85% do furfural é convertido industrialmente em álcool furfurílico, um precursor para diferentes tipos de resinas furânicas e materiais carbonosos.

As resinas furânicas se referem a uma família de resinas termorrígidas, que contém o anel furânico na sua estrutura molecular (XIA et al., 2008). As resinas furânicas podem ser produzidas pela reação de policondensação do furfural ou do álcool furfurílico ou da mistura do furfural com álcool furfurílico ou, ainda, a partir da reação entre o furfural e o fenol, com o objetivo de substituir o formaldeído pelo furfural, o que reduz a emissão tóxica de formaldeído (SHINDO, IZUMINO, 1994; PETROV et al., 2000). Os monômeros furânicos são uma alternativa estratégica na elaboração de novos materiais poliméricos, com aplicações em potencial, pois podem fornecer estruturas poliméricas originais, possuindo um comportamento químico muito peculiar (CHOURA, BELGACEM, GANDINI,1996).

O furano consiste em um heterociclo aromático, se comportando, quimicamente, de forma semelhante ao benzeno. Entretanto, os anéis furânicos são mais reativos que o benzeno, devido à participação do par de elétrons isolado no sistema de conjugação dos heterociclos de 5 membros, possibilitando o par de elétrons isolado fluir facilmente para os átomos de carbono, tornando-os mais ativos na reação de substituição eletrofílica, do que em compostos aromáticos. Isso significa que os átomos de hidrogênio se tornam mais vulneráveis para serem substituídos ou para serem arrancados. Portanto, nas mesmas condições de aquecimento, as velocidades de cura e de carbonização das resinas furânicas são sempre mais rápidas do que as observadas para outras resinas com anéis aromáticos (XIA et al., 2008; ALLINGER et al., 1976).

2.2.1 Resina Furfurílica

A resina furfurílica, ou poli(álcool furfurílico), é obtida a partir da policondensação do álcool furfurílico, cuja reação é extremamente exotérmica e pode ser catalisada pelo uso de ácidos orgânicos, inorgânicos, zeólitas, dentre outros (CHENG, TSENG, 2010). Para evitar uma reação muito violenta, a síntese desta resina é realizada a baixas temperaturas (entre 0 e 25 °C) e com um tempo de reação de até 24 h (GONZÁLEZ, MARTÍNEZ, ORTIZ, 1992; GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; PRINCIPE, MARTINEZ, ORTIZ, RIEUMONT, 2000). Durante a reação de policondensação, vários mecanismos diferentes dominam este complexo processo, o qual leva a uma progressiva coloração e resinificação (BARSBERG, BERG, 2006).

Os processos de oligomerização e resinificação catalisados por ácidos têm sido intensivamente estudados e, em geral, as características do processo são compreendidas. Porém, muitos aspectos ainda são desconhecidos, como seu mecanismo de iniciação. Para simplificar, pode-se considerar o processo de oligomerização e resinificação como independentes: o primeiro ocorrendo a baixas temperaturas e o segundo predominante em temperaturas mais elevadas. Esta hipótese não é completamente válida, pois não há uma diferença clara entre os dois processos e a resinificação já pode ocorrer durante a oligomerização (BERTARIONE et al., 2008).

O mecanismo mais amplamente aceito e confirmado por muitos autores foi proposto inicialmente por Dunlop e Peters e envolve duas reações: na primeira, o grupo metilol de um anel furano condensa com o C5 de outro anel furano para a formação de pontes metilênicas, e a segunda reação envolve a condensação de pares de grupos –OH para a obtenção do éter difurfurílico (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; GANDINI, BELGACEM, 1997; DOMINGUÉZ, GRIVEL, MADSEN, 2012). Posteriormente, Choura, Belgacem e Gandini (1996) propuseram um mecanismo mais complexo (Figura 2.7), que mostra a formação das sequências conjugadas nas cadeias poliméricas, associada ao surgimento da cor marrom escuro da resina.

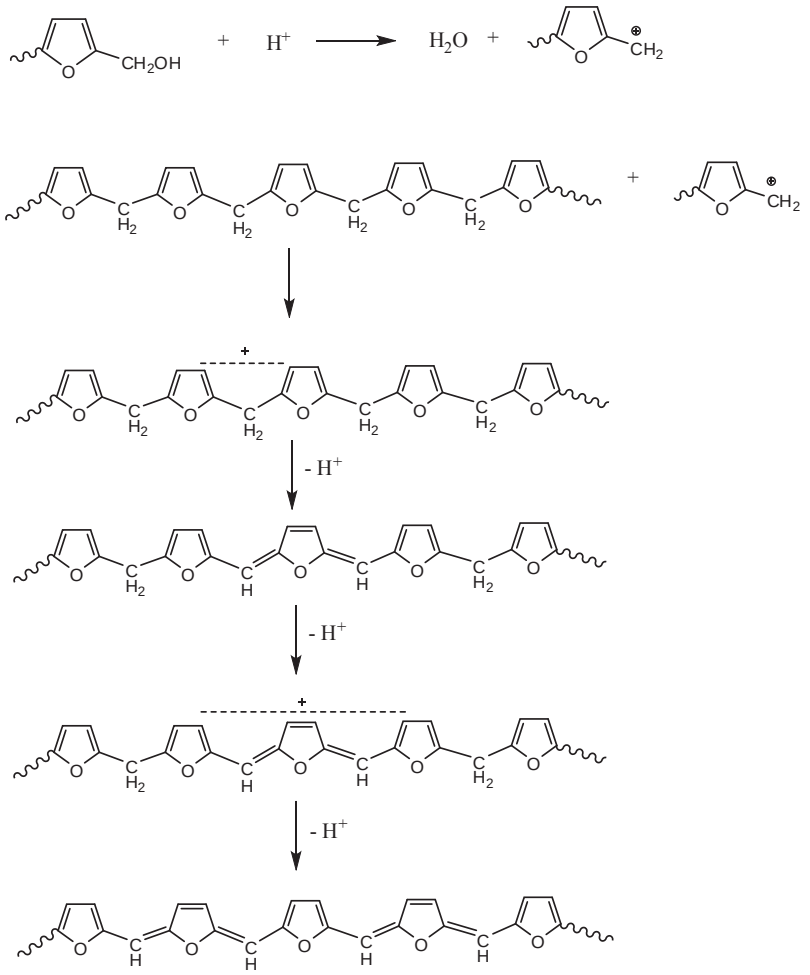


Figura 2.7 - Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; BERTARIONE et al., 2008).

Deve-se mencionar que, a reação lateral que leva à formação da cor da resina não é a única a ocorrer durante o processo. Espécies protônicas podem atacar os átomos de oxigênio do anel furano, levando à abertura do anel com a formação de estruturas γ-dicetona (Figura 2.8) (BERTARIONE et al., 2008).

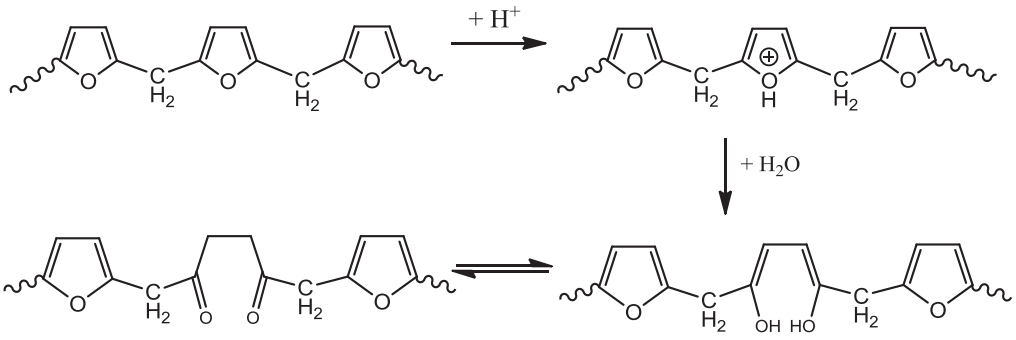


Figura 2.8 - Reação de abertura de anel com a formação de estruturas γ-dicetona (BERTARIONE et al., 2008).

Em um estágio posterior do processo de polimerização, o crescimento do polímero é caracterizado pela formação de espécies ramificadas da resina. Presume-se que a ligação cruzada entre dois segmentos de poli(álcool furfurílico) e a formação de gel seja promovida pela fusão Diels-Alder de um segmento conjugado com um não conjugado (Figura 2.9) ou por pontes metilênicas entre outras estruturas, como apresentado na Figura 2.10 (ZHANG, SOLOMON, 1997; PRINCIPE, ORTIZ, MARTINEZ, 1999; BARSBERG, THYGESEN, 2008). A reação de Diels-Alder (DA) geralmente envolve o acoplamento de um dieno com um dienófilo. Uma das muitas características interessantes da reação DA é a preparação de adutos para serem submetidos à reação inversa, quando aquecidos em uma temperatura adequada, regenerando, assim, os reagentes originais. Estudos sobre a aplicação desta reação reversível para a síntese de novos materiais macromoleculares se expandiram durante a última década (GOUSSÉ, GANDINI, HODGE, 1998; GANDINI, 2010).

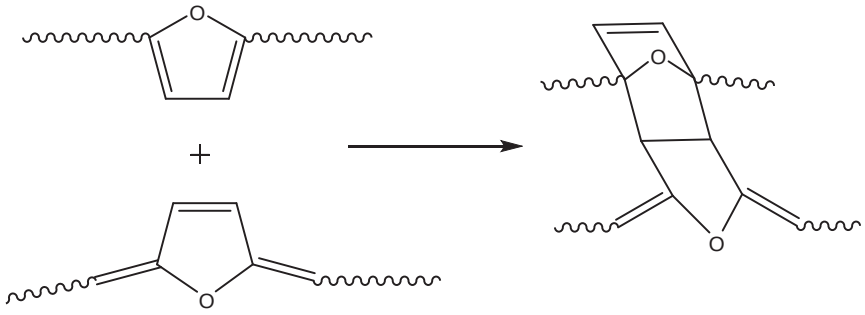


Figura 2.9 - Reação de Diels-Alder do anel furano (BARSBERG, THYGESEN, 2008).

A reação de síntese é finalizada a partir do resfriamento e da neutralização após ser alcançado o apropriado grau de condensação da resina (viscosidade). Como em muitos polímeros termorrígidos, a viscosidade da resina furfurílica é dependente da variação da temperatura e da extensão de conversão durante sua cura. A variação da viscosidade é um parâmetro chave, o qual pode governar as reações químicas em escala microscópica (GUIGO et al., 2007). Entender o comportamento desta reação possibilita melhorar a segurança e o controle da síntese, além de resultar em resinas com qualidade repetitiva.

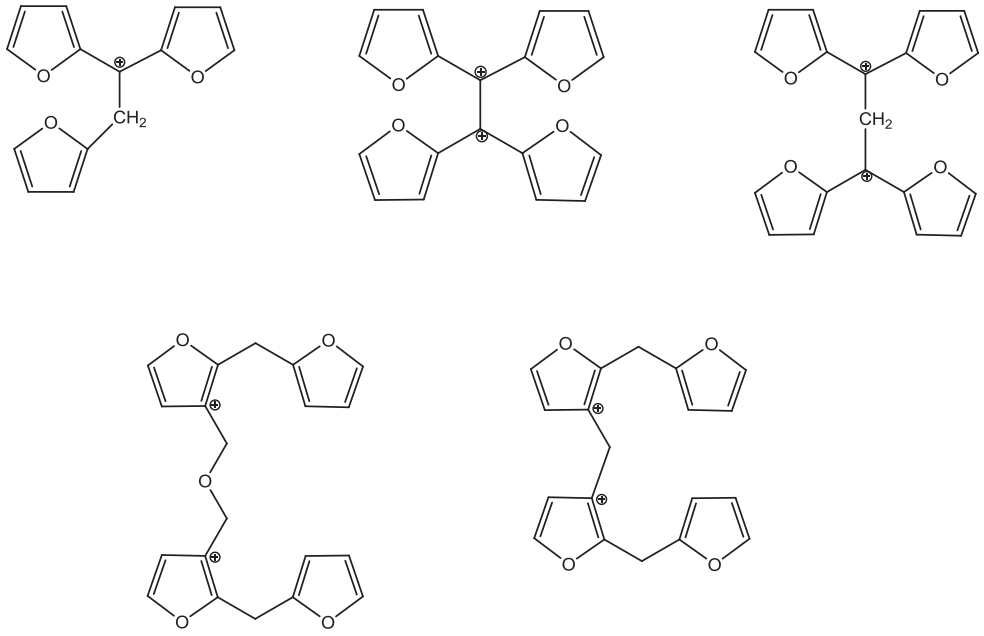


Figura 2.10 - Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico (ZHANG, SOLOMON, 1997).

O controle dos parâmetros iniciais da síntese da resina furfurílica leva a um processo mais eficiente e à obtenção de resinas com características físico-químicas mais repetitivas. A estrutura da resina obtida afeta a qualidade dos materiais que podem ser processados a partir desta, sendo que a qualidade depende de muitos fatores envolvidos na síntese dos polímeros, incluindo a temperatura e o tempo de condensação, variação do valor do pH, natureza e quantidade de catalisador (BERTARIONE et al., 2009).

A resina furfurílica tem atraído considerável atenção em trabalhos recentes, que visam o preparo e a caracterização de materiais carbonosos. Alguns exemplos são: 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), entre outros.

2.3 Poliarilacetileno

O PAA é um polímero de elevado desempenho térmico, obtido a partir de compostos etinil aromático apolar, como o *m* e *p*-dietinilbenzeno ou arilacetileno, que após a cura apresentam um número elevado de ligações cruzadas e uma estrutura química com somente

átomos de carbono e hidrogênio (RUDICK, PERCEC, 2007, 2008; WANG et al., 2010). Os compostos etinil aromáticos são utilizados como intermediários na preparação de estruturas carbono-carbono, com aplicações aeroespaciais e militares, além do uso como materiais precursores de semicondutores orgânicos (ANDERSON, 1987).

O PAA foi sintetizado pela primeira vez por Hay (1960a), utilizando-se da mesma metodologia para acoplamento oxidativo de grupos acetilenos (HAY, 1960a; GAO et al., 2010). Desde então, o PAA tem sido sintetizado com a utilização de polimerização térmica, alta pressão, irradiação, eletroiniciação e com o uso de catalisadores (ZHAN, YANG, 2001). As rotas de síntese mais utilizadas para a obtenção do PAA envolvem a reação de policiclotrimerização e a polimerização térmica. A ciclotrimerização é geralmente uma reação catalisada por complexos de cobalto, níquel, titânio, além de outros metais, na qual três grupos etinil são ligados para formar um anel benzeno, como apresentado na Figura 2.11. A razão para esta formação ocorrer depende do catalisador e das condições da reação (KORSHAK, 1974). A etapa de ciclotrimerização é designada para produzir um sólido solúvel, que amolece a uma temperatura menor que a sua temperatura de início de cura. A ciclotrimerização é importante, pois este processo produz anéis aromáticos estabilizados por ressonância, que melhoram a estabilidade térmica do sistema e aumentam a quantidade de carbono residual na pirólise.

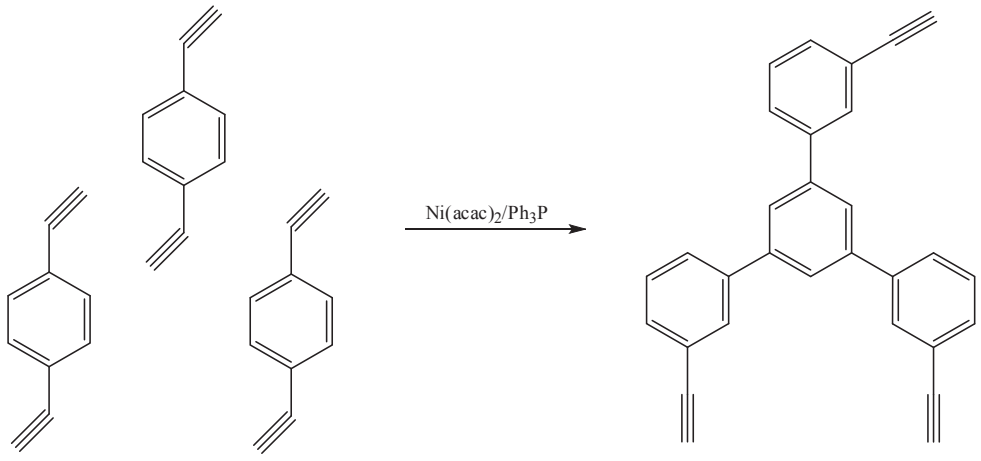


Figura 2.11 - Reação de ciclotrimerização do 1,4-dietinilbenzeno (DEB) (TSENG, CHEN, CHANG, 2009).

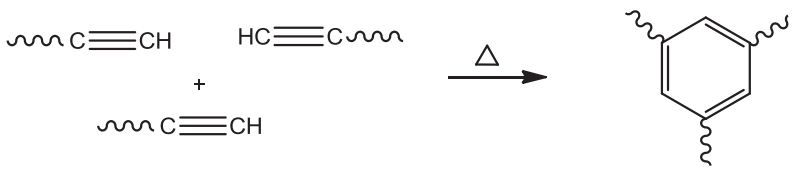
A polimerização térmica leva a estruturas variadas, devido à existência de diferentes mecanismos além da ciclotrimerização, tais como, acoplamento Strauss, produtos Diels-Alder, trímeros, tetrâmeros, naftalenos e polímeros conjugados, como apresentado na Figura 2.12 (QI et al., 2009; TSENG, CHEN, CHANG, 2009; SWANSON, FLEMING, HOFER,

1992). A Figura 2.13 mostra um exemplo de estrutura obtida por polimerização térmica. Um estudo com imidas contendo grupos terminais acetilênicos mostrou que 30% dos grupos acetilenos sofrem ciclotrimerização, enquanto o restante é consumido por outras reações (QI et al., 2009; SWANSON, FLEMING, HOFER, 1992). A reação pode ser finalizada quando o monômero atinge um grau de conversão entre 30 e 90% para produzir um pré-polímero com baixa massa molar média e não muito viscoso para ser utilizado em processamento. Caso contrário, se a reação é completada, o produto obtido torna-se um material infusível, insolúvel e com elevado número de ligações cruzadas (QI et al., 2009).

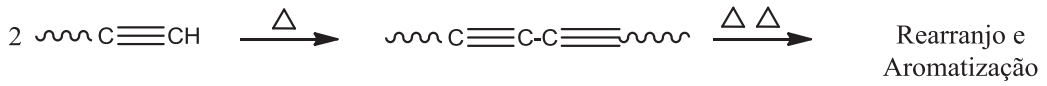
A escolha do catalisador também influencia na polimerização do dietinilbenzeno, resultando na formação de polímeros com diferentes estruturas. Korshak et al. (1973) publicaram um dos primeiros trabalhos sobre a policiclotrimerização do dietinilbenzeno para a obtenção de polifenilenos e outros polímeros aromáticos. Nesse trabalho foi utilizado como catalisador o complexo de trialquilfosfita de cobalto, que possui fórmula geral $[(RO)_3P]_{3\text{-}4}COX$, onde R é alquil e X é halogênio.

Os ligantes ciclopentadienil e fosfina são comumente utilizados na síntese de organometálicos. Acetiletos de metais de transição carregando ligantes fosfina têm sido utilizados como catalisadores efetivos para a polimerização de alcinos (ZHAN, YANG, 2000, 2001). Complexos de níquel contendo trifenilfosfina (PPh_3) como ligante são mais ativos do que aqueles contendo tributilfosfina (PBu_3), devido, provavelmente, à maior basicidade e à habilidade como doador sigma do PBu_3, o qual aumenta a densidade da nuvem eletrônica da ligação níquel-carbono, diminuindo a atividade de reação desta ligação.

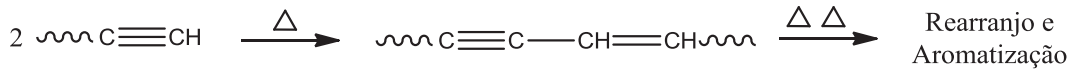
Ciclotrimerização



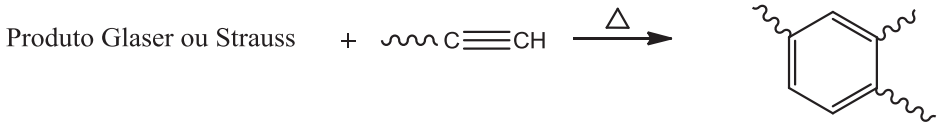
Acoplamento Glaser



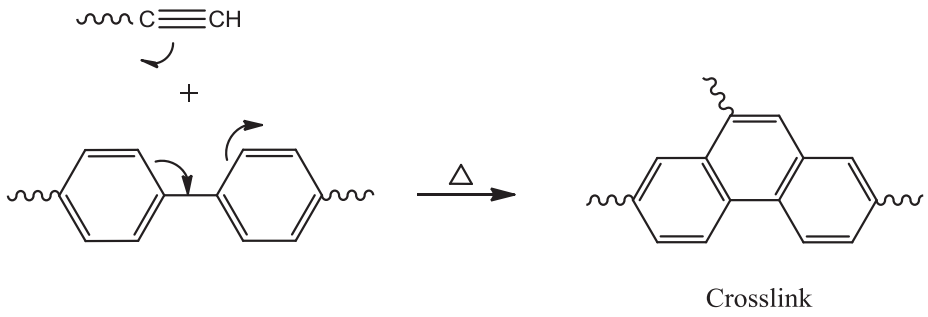
Acoplamento Strauss



Reação Diels-Alder de um produto resultante do acoplamento Glaser ou Strauss



Reação Diels-Alder com a cadeia polimérica



Polimerização via radical livre linear ou ramificada

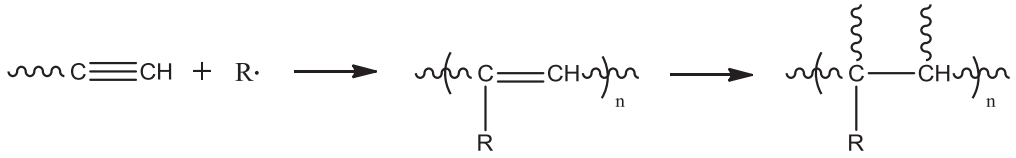


Figura 2.12 - Mecanismos da polimerização térmica de grupos acetilenos terminais (REGHUNADHAN NAIR, 2004; TSENG, CHEN, CHANG, 2009).

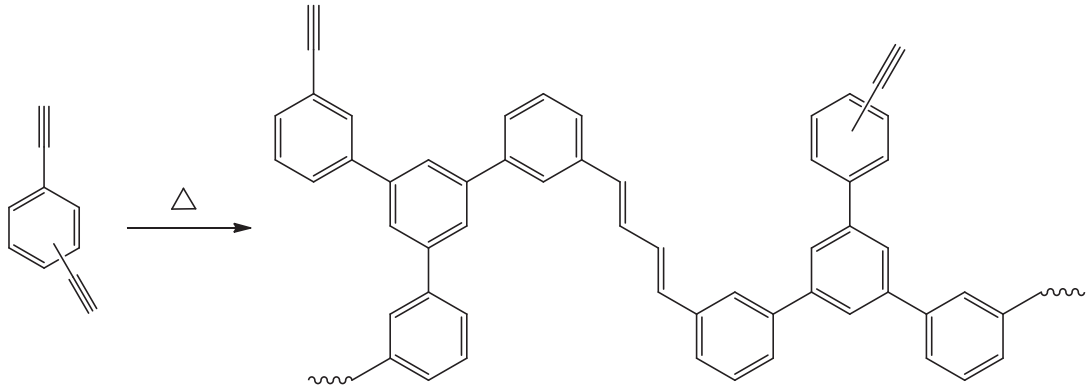


Figura 2.13 - Exemplo de estrutura obtida por polimerização térmica do dietinilbenzeno (QI et al., 2009).

De acordo com Zhan e Yang (2000, 2001), o catalisador acetileto de niqueloceno de um único componente é estável em meio ambiente e efetivo na polimerização do p-dietinilbenzeno, na qual somente alcinos terminais são capazes de polimerizar. A polimerização pode ocorrer em condições moderadas para a produção de polímeros solúveis e estáveis, com rendimento que pode atingir 85% e massa molar média de 23.400 g/mol. A estrutura obtida é uma cadeia linear de polieno π-conjugada, com um grupo pendente de *p*-C_6H_4-C≡C-C_6H_5, como apresentada na Figura 2.14.

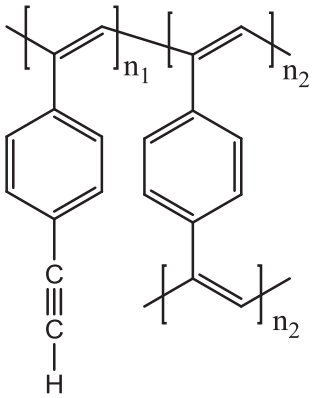


Figura 2.14 - Estrutura química do *p*-dietinilbenzeno preparado a partir do catalisador acetileto de niqueloceno (ZHAN, YANG, 2001).

Quando a estrutura química do poliarilacetileno é bem controlada, esta apresenta uma cadeia principal helicoidal e elevado conteúdo de geometria cis. Desse modo, as cadeias principais são muito rígidas e o poliarilacetileno passa a ter a habilidade de formar boas membranas. Se o sentido helicoidal do polímero é bem controlado, a sua estrutura se torna opticamente ativa (AOKI, KANEKO, TERAGUCHI, 2006).

De acordo com a literatura (ZALDIVAR et al., 1994; YANG et al., 2011; TSENG, CHEN, CHANG, 2009; WANG, LI, GU, ZHANG, 2010), o poliarilacetileno é considerado a melhor alternativa para a substituição de resinas fenólicas e furfurílicas, sendo precursor de uma nova geração de compósitos carbono-carbono para uso em foguetes e mísseis, por apresentarem maior resistência ao calor, menor incidência de defeitos de processamento e seu alto teor de carbono fixo, em torno de 90% a 700 °C. A resina PAA pode também ser utilizada para preparar espumas de carbono com elevada resistência à compressão, para ser utilizada como eletrodo, suporte para catalisador e filtros (LIU et al., 2007; ZHANG et al., 2010).

A cura do PAA leva a um material com elevada densidade de ligações cruzadas e, consequentemente, maior temperatura de transição vítrea (T_g) (acima da temperatura de decomposição). Diferentemente da maioria das resinas disponíveis, a resina PAA pode ser moldada sem a liberação de voláteis durante a cura e esta característica faz do PAA uma resina satisfatória para técnicas de processamento a baixa pressão, como a moldagem por transferência de resina (RTM) (WANG, ZHAO, 2007; WANG, LI, GU, ZHANG, 2010). Além disso, quando a reação é bem controlada, a resina PAA é líquida ou solúvel ou é um sólido fusível em temperatura ambiente, o que a torna aplicável aos processos convencionais de cura (LIU et al., 2008).

Porém, a resina PAA apresenta três principais desvantagens (TSENG, CHEN, CHANG, 2009; WANG, ZHAO, 2007):

1. o calor da cura exotérmica é superior a 1000 J/g e a velocidade de cura é tão rápida que podem ocorrer explosões durante o processamento;

2. as propriedades mecânicas dos compósitos de PAA são comparativamente baixas, principalmente a resistência ao cisalhamento interlaminar (*ILSS*); além dos compósitos apresentarem-se quebradiços e com baixa integridade estrutural, e

3. o custo da resina PAA comercial é elevado, quando comparado ao custo das resinas fenólicas e furfurílicas.

Devido às desvantagens apresentadas pela resina PAA, mais atenção tem sido dada na obtenção de uma resina modificada, de modo a contornar os problemas com processamento e propriedades mecânicas. A maneira mais simples apresentada por muitos autores (CHALK, GILBERT, 1972; KORSHAK, 1974; CALLSTROM et al., 1990; KATZMAN, MALLON, BARRY, 1994; XU, PENG, TANG, 2001), para controlar a massa molar do polímero resultante, de modo que esse ainda seja solúvel, é a partir da copolimerização do dietinilbenzeno com o fenilacetileno. O fenilacetileno age como um terminador de cadeia por

possuir somente um único grupo acetileno ativo. Deste modo, o polímero resultante é menos ramificado e viscoso, entretanto, esta formulação reduz o teor de carbono fixo para cerca de 85% (RELLIK, 1992).

A quantidade de fenilacetileno utilizada para produzir um copolímero solúvel com o dietinilbenzeno é a proporção de 1:3 (dietinilbenzeno:fenilacetileno) e depende da sua reatividade relativa. A presença de ligações triplas residuais é responsável pela cura, quando o polímero é aquecido. Entretanto, um grande excesso de fenilacetileno diminui a formação de ligações cruzadas e o material pode não curar (KORSHAK, 1974; XU, PENG, TANG, 2001).

Outras propostas para a modificação da resina PAA incluem o desenvolvimento de uma blenda. Qi et al. (2009) prepararam blendas utilizando a resina benzoxazina com diferentes porcentagens de PAA. As amostras curadas preparadas com esta blenda se apresentaram homogêneas, sem poros e com elevado teor de carbono fixo. A blenda também apresentou excelentes propriedades para processamento via RTM.

De acordo com Wang et al. (2010), o maior encolhimento durante a cura, a contração durante o resfriamento e a elevada fragilidade, são as principais razões que resultam em trincas, delaminações e baixo desempenho mecânico do PAA. Os autores propõem a modificação da resina PAA com a resina fenólica para a formação de uma blenda. Esta blenda mostrou-se efetiva no aumento da ductilidade e na resistência ao cisalhamento dos compósitos com fibra de quartzo, aumentando em até duas vezes estes valores, quando comparados com os obtidos com o compósito de fibra de quartzo processado com PAA.

De acordo com Yang et al. (2011), a natureza apolar da estrutura do PAA é a principal responsável pelo seu baixo desempenho mecânico. Para solucionar este problema, o autor sugere a introdução de grupos polares para substituir parte do grupo etinil na estrutura do PAA, obtendo-se uma nova resina. A introdução do grupo hidroxila resultou em uma resina com baixa viscosidade, excelente solubilidade em acetona e boa processabilidade. Os laminados com a resina hidroxilada exibiram melhores propriedades mecânicas, quando comparados ao laminado com PAA. Além disso, a resina hidroxilada curada apresentou elevada resistência térmica, com uma temperatura de decomposição de 400 °C e teor de carbono fixo de 78% a 900 °C.

Luo et al. (2011) prepararam uma resina fenólica com grupos arilacetilenos denominada EPAN100, a qual combina as vantagens da resina fenólica convencional com as boas propriedades da resina PAA, promovendo um desempenho balanceado. As vantagens obtidas foram: a cura adicional para resinas fenólicas; redução de risco de polimerização

explosiva, quando é utilizada uma densidade apropriada do grupo acetileno, e a melhora na interface de compósitos, devido à introdução de grupos hidroxilas.

Outra alternativa para melhorar a interface entre a fibra de carbono e a resina PAA em compósitos consiste no tratamento superficial da fibra de carbono. O trabalho realizado por Jiang et al. (2008) mostra que a grafitização do grupo viniltrimetoxisilano na fibra de carbono melhora a adesão interfacial, devido à reação da resina PAA com o viniltrimetoxisilano.

O processamento de nanocompósitos com a resina PAA pode também melhorar as propriedades térmicas e de impacto do material final. A utilização do silsesquioxano poliédrico oligomérico como aditivo apresentou boa dispersão na resina PAA e se mostrou um excelente modificador (ZHANG et al., 2006).

2.3.1 Dietinilbenzeno (DEB)

Nesta tese de doutorado, ênfase é dada na obtenção da resina PAA a partir do 1,4-dietinilbenzeno (1,4-DEB). Apesar do 1,4-DEB comercial apresentar um custo elevado (US$ 141/5g -Sigma-Aldrich), uma alternativa envolve a síntese do DEB a partir do divinilbenzeno (DVB), uma vez que este apresenta um custo por litro muito mais acessível (US$ 124/L-Sigma-Aldrich).

Os grupos hidrocarbonetos são geralmente pobres doadores de ligação de hidrogênio, mas o grupamento etinil é uma exceção, pois possui uma ligação C-H polarizada com o hidrogênio ácido agindo como um doador de ligação de H. A concentração da densidade eletrônica na ligação tripla pode agir como um aceptor de ligação de hidrogênio, ainda que bastante fraca. Portanto, o grupamento etinil pode formar ligações de H cooperativas, similares aos grupos OH. Este efeito cooperativo é evidente na estrutura cristalina do 1,4-DEB, como apresentado na Figura 2.15 (WEISS et al., 1997; PHILP, ROBINSON, 1998; KHAN et al., 2003).

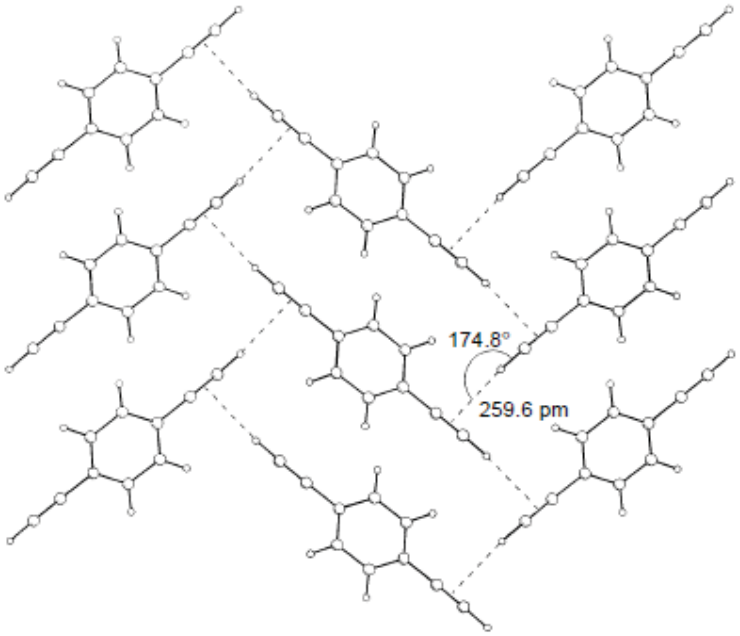


Figura 2.15 - Seção da camada da estrutura do 1,4-dietinilbenzeno na direção 100 (WEISS et al., 1997).

O dietinilbenzeno pode ser obtido por meio de diferentes rotas, sendo que muitas patentes tentam aumentar a sua escala para o uso na indústria aeroespacial (CAROSINO, 1992; CAI et al., 2008). Hay (1960b) foi o primeiro a publicar uma rota para a obtenção do *m* e *p*-dietinilbenzeno e esta tem sido a mais utilizada desde então. Essa rota envolve duas etapas de síntese. Na primeira, uma mistura de DVB (40% *m* e *p*-divinilbenzeno) sofre reação de bromação em solução de clorofórmio, na qual se obtém o tetrabromodietilbenzeno. Após tratamento com 4 moles de t-butóxido de potássio em t-butanol, ocorre a conversão do tetrabromodietilbenzeno em dietinilbenzeno, sendo esta a segunda etapa.

No entanto, este procedimento descrito por Hay (1960b) envolve a utilização de clorofórmio como solvente da reação de bromação. O clorofórmio pode causar câncer, dependendo do nível e duração da exposição, o que torna este procedimento impróprio para a produção do PAA em escala industrial.

Já Carosino (1992) apresentou uma proposta na qual o solvente utilizado é a tetrametilsulfona (sulfolano) (Figura 2.16). O processo consiste em uma reação "one-pot", na qual uma mistura de isômeros de DVB e bromo são adicionados em pequenas frações a um balão contendo sulfolano, a uma velocidade controlada de adição desses reagentes, de forma a não permitir a elevação da temperatura acima de 50 ^{o}C. Na segunda etapa, o produto intermediário bromado é deidrobromado, em meio alcalino e o DEB é então obtido, de acordo com a Figura 2.16. Embora seja um processo mais simples, o produto obtido é uma mistura de *m e p*-dietinilbenzeno.

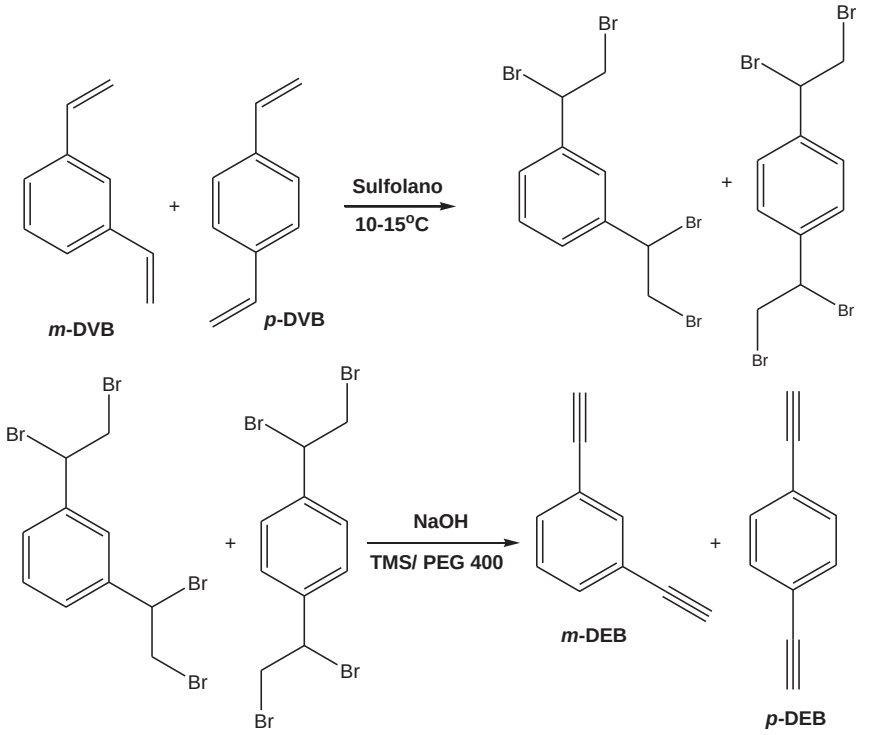


Figura 2.16 - Síntese do dietinilbenzeno proposta por Carosino (1992).

Neste trabalho, a síntese do 1,4-dietinilbenzeno foi baseada na patente chinesa de Yongjia et al. (2005a), que é muito similar ao procedimento adotado por Hay (1960b), entretanto utiliza diferentes solventes, como ilustrado na Figura 2.17.

Yongjia et al. (2005b) também propõem a síntese do 1,3-DEB a partir de uma reação Hack do 1,3-dihalobenzeno e 2-metil-2-hidroxi-3-butino, com razão molar de 1:(2-6) na presença de catalisador, que é uma mistura de trifenilfosfina, cloreto de paládio e iodeto cuproso. O produto formado é o 1,3-di(3'-metil-3'-hidroxibutinil) benzeno, que na presença da base inorgânica alquilbenzeno resulta no 1,3-dietinilbenzeno, com pureza de 98%. A Figura 2.18 ilustra esta reação. O 1,3-DEB pode ser também obtido a partir do resíduo da bromination do divinilbenzeno, entretanto, não é possível obtê-lo com pureza elevada, devido à contaminação com 1,4-DEB solúvel (KING, VAN PUTTEN, 1978).

Mais tarde, Kuan-yu et al. (2008) propõem a síntese do 1,4-dietinilbenzeno de pureza elevada, utilizando a mesma reação de acoplamento proposta por Yongjia et al. (2005b). Neste caso, utilizou-se o 1,4-dibromobenzeno para reagir com o 2-metil-3-butino-2-ol utilizando como catalisador o iodeto de cobre com diclorobis(trifenilfosfina)paládio, resultando em 4,4'-(1,4-fenileno)bis[2-metil-3-butino-2-ol]. Este produto intermediário foi hidrolisado com NaOH para fornecer o 1,4-dietinilbenzeno com 92,6% de rendimento.

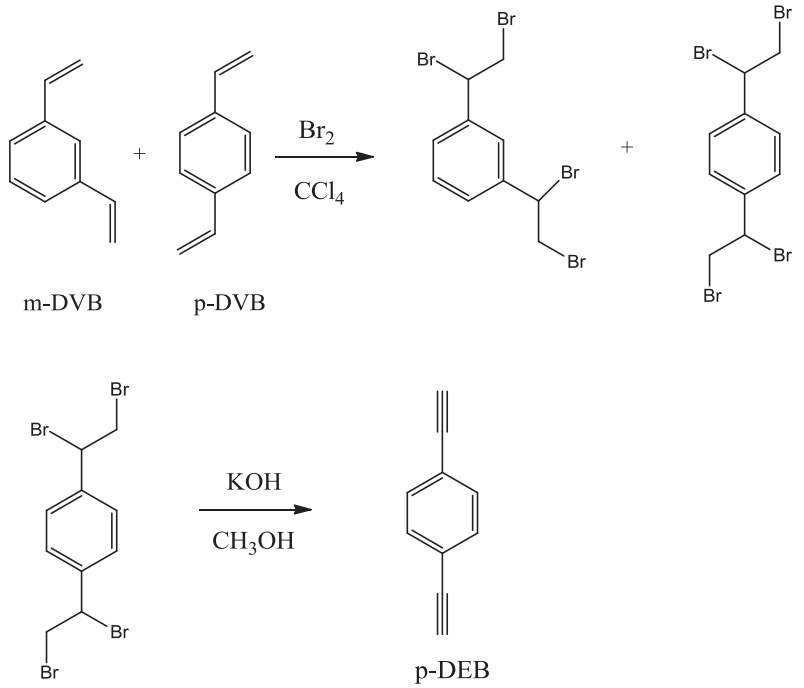


Figura 2.17 - Síntese do 1,4-dietinilbenzeno proposta por Yongjia et al. (2005a).

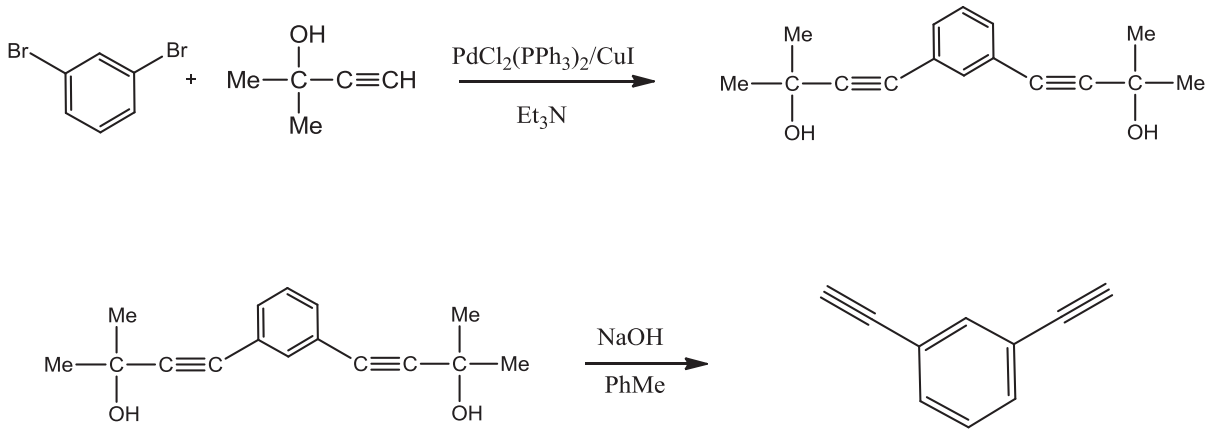


Figura 2.18. Síntese do 1,3-dietinilbenzeno proposta por Yongjia et al. (2005b).

A contribuição deste trabalho, em questão, reside na utilização do monômero 1,4-dietinilbenzeno, precursor do poliarilacetileno, para o processamento do CV. A literatura consultada e disponível relata poucos resultados envolvendo a caracterização do CV obtido a partir do poliarilacetileno. Com isso, busca-se contribuir com o domínio da obtenção do CV monolítico a partir da síntese de polímeros com elevado teor de carbono.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta o detalhamento do procedimento experimental adotado durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, descrevendo as seguintes atividades: planejamento de experimentos para a síntese da resina furfurílica, visando a obtenção de um material com elevado teor de carbono fixo e baixa porosidade; monitoramento da síntese da resina furfurílica; síntese do poliarilacetileno e o processamento do carbono vítreo monolítico a partir da resina furfurílica e do poliarilacetileno. A síntese do poliarilacetileno foi realizada durante o estágio no exterior nas instalações da Universidade de Washington.

3.1 Resina Furfurílica

3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados durante o estudo com a resina furfurílica foram de grau analítico e utilizados sem tratamento prévio, exceto o álcool furfurílico que foi utilizado na forma destilada durante o monitoramento da síntese. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

Os reagentes utilizados durante a síntese e caracterização da resina furfurílica foram: álcool furfurílico G.C. (Fluka, > 98,0%), ácido sulfúrico P.A. (FMaia, 95-98%), metanol anidro absoluto (Mallinckrodt Chemicals), solução Karl Fischer CombiTitrant5 monocomponente (Merck), ácido p-toluenossulfônico P.A (Cromoline), hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica).

3.1.2 Planejamento de Experimentos

Neste trabalho, as variáveis de processamento selecionadas para a resina furfurílica, visando a obtenção de um material com baixa porosidade após a cura, foram: (a) viscosidade (entre 1000-1500 mPa.s e 3000-3500 mPa.s); (b) pH (3 e 7) e (c) umidade (2% e 5%). Os dois níveis de variação selecionados para a viscosidade encontram-se baseados na faixa de condição de trabalho mais favorável ao processamento do carbono vítreo, pois abaixo de 1000 mPa.s existe uma maior quantidade de álcool furfurílico livre na resina, o que aumenta a exotermia da reação durante a cura; enquanto que, valores de viscosidade acima de 3500

mPa.s dificultam a liberação de bolhas de ar e voláteis durante o processamento do CVM (OISHI et al., 2010). Os valores de pH 3 e 7 encontram-se relacionados, respectivamente, à resina furfurílica ácida, obtida após o término da síntese, e a resina após a sua neutralização com hidróxido de sódio. A umidade em torno de 5% e 2% são valores obtidos, respectivamente, antes e após a destilação da resina sintetizada.

O planejamento de experimentos a ser aplicado neste trabalho encontra-se apresentado nas Tabelas 3.1 e 3.2. A Tabela 3.1 apresenta os valores de viscosidade, pH e umidade em cada nível estudado. No total, oito combinações foram conduzidas (Tabela 3.2) e a variável resposta escolhida foi o teor de carbono fixo, por ser um parâmetro importante na qualidade do carbono vítreo a ser obtido. O teor de carbono fixo foi determinado com base na norma ASTM D 3172-07a, conforme descrito no item 3.1.1.2.1, e todas as análises estatísticas foram processadas por meio do programa MINITAB® versão 14.

Tabela 3.1 - Níveis das variáveis viscosidade (A), pH (B) e umidade (C).

Variável	**Níveis**	
	Baixo (-)	Alto (+)
A Viscosidade (mPa.s)	~1500	~3500
B pH	~3	~7
C Umidade (%)	< 2	~5

Tabela 3.2 - Experimentos realizados com diferentes combinações das variáveis viscosidade, pH e umidade, totalizando 8 combinações.

Variável	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
A	-	+	-	+	-	+	-	+
B	-	-	+	+	-	-	+	+
C	-	-	-	-	+	+	+	+

3.1.2.1 Síntese da resina furfurílica

A reação de polimerização do álcool furfurílico (Fluka G.C.) foi conduzida em um balão de 3 bocas, sob refluxo e agitação magnética. Utilizou-se, como catalisador, uma

solução aquosa diluída do ácido sulfúrico (0,5 mol/L), na seguinte proporção: [álcool furfurílico]/[solução de ácido] = 70. Para se obter as resinas com viscosidade aproximada nos níveis baixo e alto (~1500 e ~3500 mPa.s, respectivamente), variou-se o tempo de reação entre 1 e 6 h.

A resina foi avaliada como obtida (pH~3) e neutralizada (pH~7). Para neutralizar a resina furfurílica utilizou-se uma solução concentrada de hidróxido de sódio (2,5 mol/L) e o pH foi medido diretamente na resina com um pHmetro da Metrohm Pensalab, modelo 827 pH lab, com eletrodo combinado de vidro Unitrode. A umidade elevada (~5%) foi avaliada no polímero como obtido após a síntese, ou seja, sem nenhum tratamento. Para reduzir a umidade a ~2%, destilou-se a resina com metanol em um evaporador rotativo da marca Solab.

3.1.2.2 Caracterização da resina sintetizada

As amostras de resina furfurílica sintetizadas foram analisadas por FT-IR, utilizando-se um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1}, com um total de 8 varreduras, sendo os espectros obtidos segundo 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 diretamente, ou seja, sem nenhum tratamento prévio.

O controle da viscosidade da resina sintetizada foi realizado utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro, com fuso SC4-27, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

O controle do pH da resina foi efetuado medindo-se o pH diretamente na resina com um pHmetro da Metrohm Pensalab, modelo 827 pH lab, adaptado com um eletrodo combinado de vidro (Unitrode). As medidas foram realizadas na resina de duas formas: após a síntese e após sua neutralização com solução básica. Esse pHmetro encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

A umidade da resina recém-sintetizada e após a destilação foi determinada utilizando-se um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

O ciclo de cura foi proposto por meio das análises de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) utilizando-se um equipamento DSC 2910 da TA Instruments, acoplado a uma célula de pressão, localizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da

UNESP/Guaratinguetá. Durante estas análises utilizou-se uma massa de, aproximadamente, 2 mg, razão de aquecimento de 10 ^{o}C/min, pressão em ambiente de N_2 de 300 psi e faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 250^{o}C.

3.1.2.2.1 Determinação do teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi determinado via ensaio gravimétrico, de acordo com a norma ASTM D 3172-07a. As amostras de resina foram curadas em uma estufa a 60°C por 15 h, 80°C por 2 h e 100°C por 2 h. Após a cura, as amostras foram trituradas em um moinho de bolas e passadas por uma peneira de 60 mesh. O cálculo do teor de carbono fixo, a partir desta análise, é realizado subtraindo-se do valor de 100, as porcentagens de umidade, materiais voláteis (MV) e cinzas, previamente determinadas, conforme apresentado na Equação (3.1).

$$C_{fixo} = 100 - \text{cinzas} - MV - \%H_2O\,, \qquad (3.1)$$

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

cinzas – teor de cinzas em %

MV – teor de materiais voláteis, em %

$\%H_2O$ – teor de umidade em %

A determinação do teor de umidade foi baseada na norma ASTM D 3173-08. Neste procedimento utilizou-se uma massa de aproximadamente 1,0 g de amostra de resina curada, pesada em cadinhos de porcelana. Em seguida, os cadinhos foram inseridos em uma estufa pré-aquecida a 100-110 °C por 1 h. Após esta primeira etapa, o material foi resfriado em um dessecador e pesado, sendo o teor de umidade calculado a partir da Equação (3.2).

$$\%\ H_2O = \left(\frac{A-B}{A}\right)\times 100\,, \qquad (3.2)$$

onde: A = massa da amostra antes do aquecimento (g)

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

O método para a determinação do teor de cinzas foi baseado na norma ASTM D 3174-04. Uma alternativa deste método consiste na utilização de uma amostra seca do teste de determinação de umidade (ASTM D3173). Este método consiste no aquecimento gradual de 1,0 g de resina curada e seca em um forno mufla a uma taxa na qual a temperatura atinja 450 a 500 °C após 1 h. Em seguida, as amostras são aquecidas até que a temperatura de 700 a 750°C seja atingida no final da segunda hora do aquecimento, sendo a amostra deixada nesta temperatura por mais 2 h. O cadinho com o resíduo é então removido da mufla, resfriado em um dessecador e pesado. O teor de cinzas é calculado por meio da Equação (3.3).

$$\% \text{ cinzas} = \left(\frac{C - D}{A} \right) \times 100 , \qquad (3.3)$$

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

D = massa do cadinho vazio (g)

A = massa inicial da amostra de resina curada e seca (g)

A determinação do teor de materiais voláteis foi baseada na norma ASTM D 3175-07. Este método consiste na queima de, aproximadamente, 1,0 g da amostra, em um forno mufla a (950 ± 20)°C, durante sete minutos, utilizando-se um cadinho de 10 mL com tampa. O material é resfriado com a tampa e pesado assim que estiver frio. A perda de massa é calculada por meio da Equação (3.4) e o teor de materiais voláteis é, então, calculado pela Equação (3.5).

$$\textit{Perda de massa (\%)} = \left(\frac{A - E}{A} \right) \times 100 , \qquad (3.4)$$

onde: A = massa inicial da amostra de resina curada (g)

E = massa da amostra após a queima (g)

$$\textit{\% Materiais Voláteis} = F - G , \qquad (3.5)$$

onde: F = perda de massa %

G = Umidade %

O teor de carbono fixo foi também verificado por análise termogravimétrica em um equipamento da SII Nanotechnology - Seiko, modelo TG/DTA 6200, à razão de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min. Esse equipamento encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

3.1.2.2.2 Microscopia óptica

Os materiais destinados para microscopia óptica foram processados utilizando-se duas placas de vidro delimitadas por um molde de silicone como mostra a Figura 3.1.

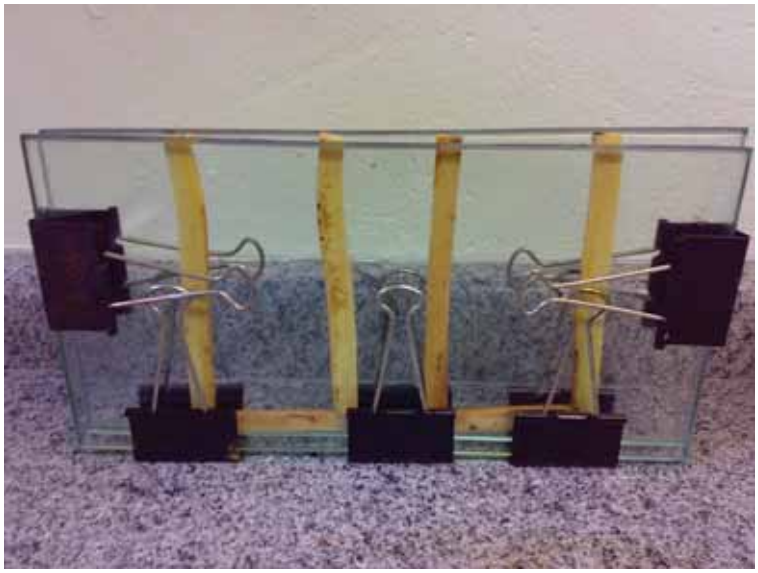


Figura 3.1 - Molde utilizado para a obtenção das amostras curadas.

Na catálise das amostras de resina furfurílica ácida e neutra utilizaram-se, respectivamente, 2% e 5% m/m do catalisador ácido p-toluenossulfônico (60% m/v). Após a cura, as amostras foram embutidas em resina poliéster e lixadas com lixas d'água de gramaturas 400, 600, 1200 e 1500. Em seguida, as amostras foram polidas com suspensão de alumina de 0,5 μm. As análises das superfícies embutidas foram realizadas em um microscópio óptico Nikon modelo EPIPHOT 200, com câmara de vídeo para captura de imagens digitais. O programa Image J foi utilizado para as análises de imagens.

3.1.3 Monitoramento da Síntese da Resina Furfurílica

Este estudo foi realizado com o intuito de complementar a investigação iniciada com o planejamento de experimentos, buscando controlar melhor a viscosidade durante a síntese e mostrar a eficiência da neutralização.

Para a reação de síntese da resina furfurílica, visando monitorar o seu comportamento, utilizou-se 600 mL de álcool furfurílico destilado e como catalisador 85 mL de solução de ácido sulfúrico diluído (50 g/L). Esta reação foi conduzida em um balão de 3 bocas de 2000 mL, colocado em banho-maria a 30 °C sob refluxo e agitação magnética. A reação foi controlada de modo a não ultrapassar a temperatura de 100 °C. Para isso, quando a velocidade da reação aumentava consideravelmente, a reação era resfriada com água fria. As medidas de temperatura da reação foram tomadas por meio de um termômetro digital Minipa, modelo MT-600. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos durante a reação e resfriadas em banho de gelo. Após o término da reação, a resina decantou e o líquido sobrenadante foi retirado. Em seguida, a resina foi neutralizada com aproximadamente 0,7 g de NaOH dissolvidos em 10 mL de água. O pH da resina foi então verificado com o auxílio de um pHmetro da Metrohm Pensalab, modelo 827 pHlab, adaptado com eletrodo combinado de vidro Unitrode.

Para reduzir a umidade da resina foi realizada uma destilação a pressão reduzida de 700 mmHg e 60°C, por 40 min, em um evaporador rotativo. O teor de umidade foi determinado por meio de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.

3.1.3.1 Técnicas de caracterização

3.1.3.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1}, com 8 varreduras, obtidos no modo UATR. Esse equipamento encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá. As análises foram realizadas nas amostras de resina furfurílica líquida retiradas durante a reação.

3.1.3.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises de DSC foram realizadas com o objetivo de monitorar a polimerização do álcool furfurílico destilado e não destilado após a adição do ácido sulfúrico diluído. Para isso, utilizou-se um analisador térmico da marca SII Nanotechnology - Seiko, modelo 6220, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. A massa utilizada foi de, aproximadamente, 4 mg, razão de aquecimento de 2 °C/min, temperatura de 30 a 120 °C, em porta-amostra de alumínio hermeticamente fechado e sob fluxo de nitrogênio constante (20 mL/min).

3.1.3.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial com Célula de Pressão (PDSC)

Análises de PDSC foram realizadas com o objetivo de se avaliar o ciclo de cura das resinas furfurílicas previamente catalisadas com APTS. Para isso, análises exploratórias foram realizadas utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo DSC 2910, acoplado a uma célula de pressão. Utilizou-se uma massa de, aproximadamente, 2 mg, em porta-amostra de alumínio, razão de aquecimento de 10 ^{o}C/min e a pressão de 300 psi em atmosfera de N_2. Trabalhou-se em uma faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 250 ^{o}C. Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

3.1.3.1.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As amostras de resina furfurílica curadas foram caracterizadas por análises dinâmico-mecânicas (DMA) em um equipamento SII Nanotechnology - Seiko, modelo DMS 6100. As amostras foram preparadas em forma de barras de, aproximadamente, 13,5 mm de largura, 2 mm de espessura e 45 mm de comprimento. A razão de aquecimento utilizada foi de 3 °C/min, frequência de 1 Hz, faixa de temperatura de 30-210 °C, amplitude de 15 μm, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min e solicitação mecânica tipo flexão, *dual cantilever*. Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

3.1.3.1.5 Ensaio de Resistência à Flexão

As propriedades mecânicas da resina furfurílica curada foram determinadas por ensaio de flexão em três pontos, de acordo com a norma ASTM D790-10. Para isto, utilizou-se uma máquina universal de ensaios da Shimadzu, modelo AG-X, com célula de carga de 5 kN e velocidade de 1 mm/min. As barras foram confeccionadas com tamanhos de, aproximadamente, 2 mm × 13,5 mm × 45 mm e o vão utilizado foi de 34 mm. Foram ensaiados, no mínimo, cinco espécimes para cada lote de amostras. Essas análises foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

3.1.4 Carbonização e caracterização do carbono vítreo obtido a partir da resina furfurílica

As amostras de resina furfurílica curadas, denominadas VBA (Viscosidade Baixa Ácida) e VBN (Viscosidade Baixa Neutra) foram carbonizadas para a obtenção do carbono vítreo monolítico, em um forno tubular FT-HI (EDG), disponível na Divisão de Fotônica/ Instituto de Estudos Avançados (IEAv). Durante esse processo utilizou-se a razão de aquecimento de 0,1 °C/min até as temperaturas de 600 °C e 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio.

3.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises morfológicas foram realizadas nas resinas curadas VBA e VBN e após a carbonização das mesmas a 600 °C e 1000 °C. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss West Germany, modelo EVO LS-15, com filamento de tungstênio, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá. As amostras foram metalizadas com uma camada de ouro de aproximadamente 6 nm.

3.1.4.2 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman é essencial para examinar a estrutura cristalina dos materiais carbonosos e fornecer informações sobre o seu grau de desordem a partir da 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), que foram calculadas pela deconvolução do espectro Raman, utilizando-se uma função Gaussiana. As deconvoluções foram realizadas por meio do programa Fityk 0.9.8.

A partir da razão das bandas D e G (I_D/I_G) pode-se calcular o tamanho de cristalito (*La*) para diferentes materiais carbonosos, que podem apresentar diferentes graus de grafitização, tais como, coques, carbono vítreo ou grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG). Neste estudo, a determinação do *La* foi realizada a partir da equação de Knight e White (KW), 1989 (Equação (3.6)), que leva em consideração a razão das intensidades das bandas D e G, e também a partir da equação de Cançado et al., 2006 (Equação (3.7)), que leva em consideração a razão das áreas das bandas D e G. Devido à forte dependência da razão I_D/I_G com a energia de excitação do laser, a equação de KW é válida somente quando o experimento é realizado com excitação do laser λ= 514,5 nm e $0{,}001 \leq I_G/I_D \leq 1$. Já a equação de Cançado et al. é válida para 5 energias de excitação do laser: 1,92 eV (647 nm), 2,18 eV (568 nm), 2,41 eV (514,5 nm), 2,54 eV (488 nm) e 2,71 eV (457,9 nm).

$$La\ (\text{nm}) = 4{,}4\ (I_D/I_G)^{-1} \qquad (3.6)$$

$$La\ (\text{nm}) = (2{,}4 \times 10^{-10})\lambda_l^{4}(I_D/I_G)^{-1} \qquad (3.7)$$

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

I_D/I_G = razão das intensidades das bandas D e G na Equação (3.6) e razão das áreas das bandas D e G na Equação (3.7)

λ_1 = comprimento de onda da fonte de laser utilizado

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras VBA e VBN carbonizadas a 600 °C e 1000 °C, utilizando-se um microscópio óptico Renishaw 2000 com um laser de íons de argônio a 514,5 nm. Esse equipamento encontra-se disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE. A calibração foi realizada previamente com diamante.

3.1.4.3 Difração de raios X

A análise por difração de raios X é o modo padrão e mais frequente para medir o tamanho do cristalito de nanocristais (CANÇADO et al., 2006). A distância interplanar (d_{002})

e o tamanho de empilhamento dos planos lamelares (L_{002} ou Lc) podem ser calculados por meio da medida da largura a meia altura da banda principal de difração, e da posição angular da intensidade máxima de reflexão, pelas Equações (3.8) e (3.9) (TAKAI et al., 2003).

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2.sen\theta}, \qquad (3.8)$$

$$L_{002} = \frac{0{,}89.\lambda}{W_{1/2}.\cos\theta}, \qquad (3.9)$$

onde: λ é o comprimento de onda da radiação incidente (λ = 0,154 nm);

θ é a posição angular da banda (002);

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

Os dados obtidos por difração de raios X para tamanho de cristalito *La* ao longo do plano basal foi determinado pelo uso da Equação (3.10), dada por Scherrer (TAKAI et al., 2003).

$$La(nm) = \frac{1{,}84.\lambda}{W_{1/2}\cos\theta} \qquad (3.10)$$

onde: λ é o comprimento de onda da radiação (λ = 0,154 nm);

θ é a posição da banda (110);

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

As análises de difração de raios X foram realizadas nas amostras VBA e VBN carbonizadas a 600 °C e 1000 °C, utilizando-se um equipamento Phillips, PW 1210/W/380/80. Esse equipamento encontra-se disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE.

3.2 Poliarilacetileno

Esta etapa do trabalho envolveu inicialmente a síntese do monômero 1,4-DEB, seguida da síntese do PAA e, em seguida, a obtenção do carbono vítreo.

3.2.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nas sínteses do 1,4-DEB e do PAA foram de grau analítico e utilizados sem tratamento prévio.

Os reagentes utilizados na síntese do 1,4-DEB foram: tetracloreto de carbono (Sigma-Aldrich, 99,9%), divinilbenzeno (80% mistura de isômeros, Alfa Aesar), bromo (Sigma-Aldrich, > 99,5%), sulfito de sódio (JTBaker), hexano (EMD, 98,5%), metanol (EMD, 99,8%), hidróxido de potássio (EMD, 85,0%).

Os reagentes utilizados na síntese do PAA foram: dimetilformamida (JTBaker, 99,8%), benzeno anidro (Alfa Aesar, 99,8%), níquel (II) acetilacetonato (Alfa Aesar), trifenilfosfina (Tokyo Chemical Industry, 98,0%).

3.2.2 Síntese do monômero 1,4-dietinilbenzeno (1,4-DEB)

O monômero 1,4-DEB foi preparado baseado na patente de Yongjia et al. (2005a). Em um balão de 3 bocas de 250 mL adicionou-se 12,5 mL de tetracloreto de carbono e 5,47 mL (5,0g) de divinilbenzeno (DVB). Um funil de adição de 25 mL foi carregado com 3,3 mL de bromo, que foi adicionado gota a gota à velocidade de, aproximadamente, 1 gota a cada 10 segundos. A reação foi realizada no escuro, com fluxo de nitrogênio, sendo que na saída foi colocada uma solução de 5% m/v de sulfito de sódio (Na_2SO_3) para neutralizar o ácido bromídrico formado e o bromo volatilizado. A literatura relata que o divinilbenzeno é formado por: 59,5% de 1,3-DVB; 21,8% de 1,4-DVB; 11,3% de 1,3- etilestireno e 7,4% de 1,4- etilestireno (CAI et al., 2008). O esquema da reação de bromação está ilustrado na Figura 3.2.

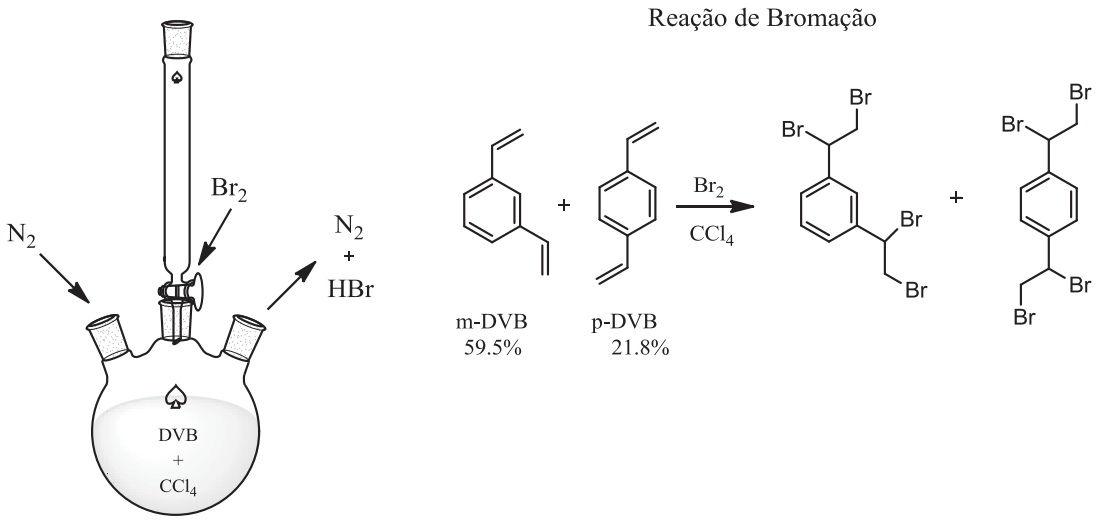


Figura 3.2 - Esquema da reação de bromação do DVB.

Após a completa adição do bromo, a reação foi mantida por mais 90 min, aproximadamente. Após esse período, observou-se a formação de uma grande quantidade de precipitado branco. O término da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (TLC). Para isso, utilizou-se uma folha de Sílica gel 60 F_{254} (marca EMD) cortada no tamanho de 1,5 cm x 5 cm e o hexano como solvente. Colocou-se uma gota de divinilbenzeno (padrão) diluído em hexano com o auxílio de um tubo capilar; uma gota do produto obtido na síntese diluído em hexano e no centro foi colocado uma gota do padrão (DVB) e do produto obtido (cospot). A TLC indica a presença de 2 produtos (Figura 3.3), sendo esses provavelmente o 1,3 e 1,4-dibromo-vinilbenzeno. Como não há presença de DVB no produto, a reação está concluída. A Tabela 3.3 apresenta os valores de fator de retenção (Rf) dos compostos encontrados.

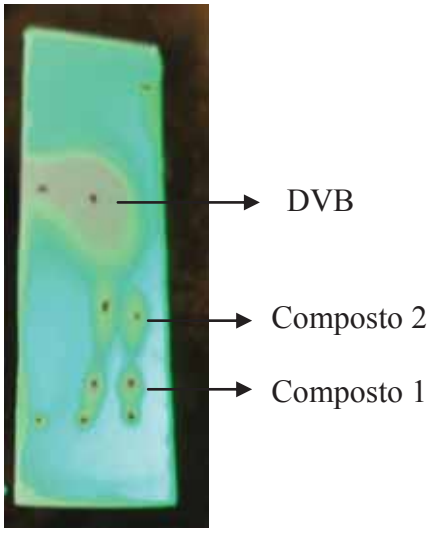


Figura 3.3 – Cromatografia em camada delgada confirmando a bromação do DVB.

Tabela 3.3 - Valores Rf* do DVB e dos compostos encontrados no DVB bromado.

Composto	Valores de Rf*
DVB	2,10/4,10=0,51
Composto 1	0,35/4,10=0,10
Composto 2	1,05/4,10=0,26

*Rf = distância percorrida pelo composto/distância percorrida pelo solvente

A solução foi então filtrada em um funil de Buchner com papel de filtro Whatman 50. O precipitado branco é o 1,4-dibromo-vinilbenzeno. O filtrado pode ser colocado no vácuo para reduzir o solvente (CCl_4) e obtém-se um resíduo oleoso (esta é a mistura 1,3-dibromo-vinilbenzeno e 1,4-dibromo-vinilbenzeno). De acordo com a patente, o rendimento total do 1,4-dibromo-vinilbenzeno é de 80%. Trabalhou-se somente com o precipitado para a obtenção do 1,4-DEB.

Para a etapa de desbromação do 1,4-dibromo-vinilbenzeno, um balão de fundo redondo de 100 mL foi carregado com 12,5 mL de metanol e lentamente adicionou-se 3,75 g de KOH, de forma a não aquecer a solução, até que este se solubilizasse totalmente. Adicionou-se ao frasco aproximadamente 3 g (quantidade obtida) do 1,4-dibromo-vinilbenzeno, então a mistura foi aquecida e mantida em refluxo (80°C) por 2 h com N_2. Observou-se a formação de uma grande quantidade de precipitado branco e, novamente, o término da reação foi indicado pela cromatografia em camada delgada (Figura 3.4). Observou-se que, os compostos presentes foram desbromados, pois a remoção do bromo torna a molécula mais apolar, portanto menor é a afinidade pela fase estacionária e maior é a distância percorrida pelo composto desbromado. A Tabela 3.4 apresenta os valores de retenção (Rf) dos compostos encontrados por TLC após a desbromação. O precipitado branco formado é o KBr, portanto, filtrou-se a solução e trabalhou-se com o filtrado. A Figura 3.5 ilustra o esquema da reação de desbromação.

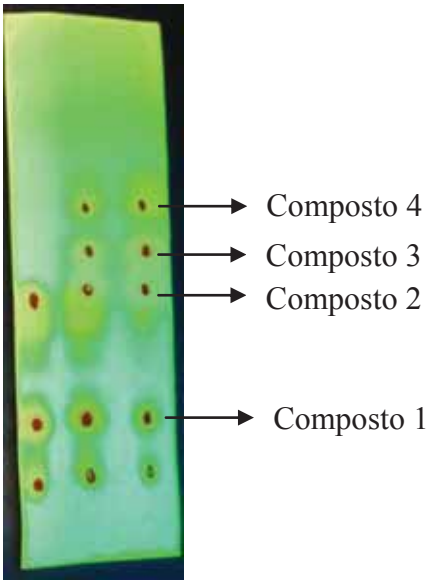


Figura 3.4 – Cromatografia em camada delgada confirmando a desbromação do 1,4- dibromo-vinilbenzeno.

Tabela 3.4 - Valores de Rf dos compostos após a desbromação.

Composto	**Valores de Rf**	
Padrão	0,40/3,90=0,10 (composto 1)	1,00/3,90=0,26 (composto 2)
Composto 1	0,40/3,90=0,10	
Composto 2	1,20/3,90=0,31	
Composto 3	1,50/3,90=0,38	
Composto 4	1,90/3,90=0,49	

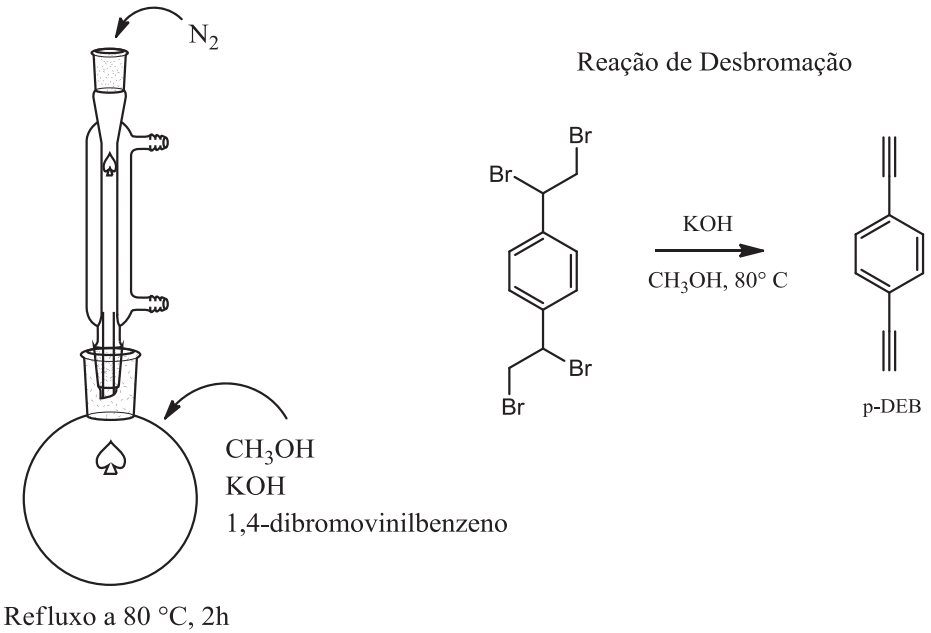


Figura 3.5 - Esquema da reação de desbromação.

O balão contendo o filtrado foi colocado na geladeira ou resfriado em banho de gelo e observou-se a formação de um sólido amarelo pálido, que foi removido por filtração e lavado com água deionizada gelada. O monômero foi então secado sob vácuo em um dessecador. Obteve-se, aproximadamente, 37% de rendimento por este método. O monômero seco foi então purificado por sublimação a pressão reduzida. Para isso, cerca de 1 g de monômero foi colocado na câmara de sublimação e o resfriamento foi feito com gelo seco. Utilizou-se uma pistola de ar quente para aquecer o monômero. O material foi coletado na forma de cristais brancos e secado em um dessecador conectado ao vácuo.

A patente de Yongjia et al. (2005a) realiza uma destilação por arraste a vapor no filtrado para a obtenção do monômero puro. Utilizando-se deste método não há a necessidade de se fazer a sublimação. Entretanto, quando este procedimento foi utilizado, não foi obtido um bom rendimento no laboratório e optou-se por trabalhar com a precipitação do monômero seguido de sublimação.

3.2.3 Síntese do pré-polímero PAA

3.2.3.1 Reação térmica

O pré-polímero PAA foi preparado por reação térmica, de acordo com o procedimento de Tseng, Chen e Chang (2009). Utilizou-se 0,1 g de 1,4-DEB e 0,65 mL do solvente dimetilformamida, medido em uma seringa descartável com capacidade para 1,0 mL. A reação foi mantida em refluxo a 150 °C com fluxo de N_2 por 45 h e 50 h. A solução foi vertida em metanol após o resfriamento e o sólido pardo (precipitado) foi coletado por filtração e secado em dessecador conectado ao vácuo. Os rendimentos obtidos em 45 h e 50 h foram, respectivamente, de 36,2% e 39,0%.

3.2.3.2 Reação com catalisador de níquel

A síntese do pré-polímero utilizando-se o catalisador de Ni foi baseada no procedimento de Tseng, Chen e Chang (2009). Este procedimento foi realizado empregando-se a técnica de Schlenk, na qual em um frasco Schlenk fez-se vácuo e introduziu-se nitrogênio, alternadamente com vácuo, várias vezes, para garantir a retirada de todo ar. Mantendo-se o frasco sob nitrogênio, acrescentou-se 0,1 g de 1,4-DEB, 0,65 mL de benzeno anidro

(previamente desaerado) e variou-se a quantidade de catalisador de Ni (entre 10% e 19%). A reação foi mantida em refluxo a 90 °C por diferentes horas (de 1 a 5 h). Após o resfriamento da solução, a mistura foi vertida em éter de petróleo e o sólido pardo-amarelado foi coletado por filtração e secado em um dessecador sob vácuo.

3.2.3.2.1 Síntese do catalisador de Ni

O catalisador de níquel foi preparado utilizando-se 0,16 g de níquel acetilacetonato, 0,5 g de trifenilfosfina e 15 mL de MEK. A mistura foi mantida em refluxo e atmosfera de N_2 por 2 h. Removeu-se o MEK em um evaporador rotativo e o catalisador foi secado em um dessecador conectado ao vácuo e depois triturado. Este composto foi preparado de acordo com o procedimento de Tseng, Chen e Chang (2009).

3.2.4 Técnicas de Caracterização do monômero 1,4-DEB e do PAA

3.2.4.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^{1}H NMR)

As análises de ^{1}H NMR foram realizadas utilizando-se um equipamento da Bruker Avance AV-300 ou AV-500 com frequências de 300 e 500 MHz, respectivamente. Aproximadamente 3 mg de amostra do monômero 1,4-dietinilbenzeno e do pré-polímero foram solubilizadas em aproximadamente 1 mL de clorofórmio deuterado (marca Cambridge Isotope Laboratories), contendo 1% v/v TMS como padrão interno. Foram utilizados tubos para NMR de 5 mm de espessura, 17,8 cm de comprimento e 400 MHz, da Wildmad labglass. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Washington.

3.2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

As análises de FT-IR foram realizadas em um equipamento da Bruker, série Vertex 70, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1}, com a média obtida a partir de 50 varreduras e configurado com interface de amostragem por reflectância total atenuada com cristal de diamante (DATR). As amostras do polímero na forma de pó foram colocadas diretamente sobre o cristal e pressionadas com uma ponteira metálica com pressão ajustável. Estas

análises foram realizadas no Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Washington.

3.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, série Q20, com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Utilizou-se entre 1 e 3 mg do pré-polímero em pó, em um porta-amostra de alumínio não hermético, na razão de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperaturas de 30 a 350°C. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Washington.

3.2.4.4 Análise Termogravimétrica

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da PerkinElmer, modelo TGA 7. Utilizou-se aproximadamente 5 mg de amostra, razão de aquecimento de 10 °C/min, fluxo de nitrogênio de 40 mL/min e faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 1000 °C. Estas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Washington.

3.2.4.5 Cromatografia de permeação em Gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas para se determinar a distribuição de massa molar média do pré-polímero. Utilizou-se um equipamento da Viscotek, modelo TDA 305, massa da amostra entre 1 e 3 mg, solubilizada em aproximadamente 1 mL de tetrahidrofurano, com 1% de LiCl. As amostras solubilizadas foram filtradas em um filtro de nylon de 0,2 μm e injetou-se em torno de 200 μL da amostra, com fluxo de 1 mL/min e temperatura do equipamento a 30 °C. Utilizaram-se padrões de poliestireno como referência. Estas análises foram realizadas no Instituto de Ciências e Engenharia Molecular da Universidade de Washington.

3.2.5 Carbonização do PAA

O pré-polímero PAA foi prensado utilizando-se um molde circular com 12,7 mm de diâmetro (1/2”). Para cada pastilha, utilizou-se em torno de 0,25 g de amostra e uma pressão de cerca de 34,5 MPa (5000 psi).

As pastilhas obtidas com o pré-polímero foram carbonizadas em um forno elétrico com câmara cilíndrica de mulita da CM Furnace Inc., sob fluxo de nitrogênio. Utilizou-se a razão de aquecimento de 1 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 600 °C ou 1000 °C, permanecendo 1 h na temperatura final escolhida. Este procedimento foi realizado no Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Washington.

3.2.5.1 Técnicas de caracterização para o material carbonizado

3.2.5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas foram realizadas nas superfícies das pastilhas obtidas com o pré-polímero PAA e após a carbonização a 600 °C e 1000 °C. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da Jeol, modelo JSM 7000F. As amostras poliméricas e a amostra carbonizada a 600 °C foram cobertas com uma liga de ouro/paládio. Devido à condutividade apresentada pela amostra carbonizada a 1000 °C, esta não precisou ser metalizada. Estas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Washington.

Análises da superfície fraturada das amostras foram também realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss West Germany, modelo EVO LS-15, com filamento de tungstênio, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá. Todas as amostras foram metalizadas previamente com ouro.

3.2.5.1.2 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas apenas nas amostras carbonizadas a 600 °C e 1000 °C, utilizando-se um microscópio Raman Renishaw inVia com radiação laser em 514 nm e 785 nm. A calibração foi realizada previamente com Si (100).

Estas análises foram realizadas no Instituto de Ciências e Engenharia Molecular da Universidade de Washington.

3.2.5.1.3 Difração de raios X

As análises de difração de raios x foram realizadas nas amostras carbonizadas a 600 °C e 1000 °C, utilizando-se um equipamento Phillips, PW 1210/W/380/80. Esse equipamento encontra-se disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE.

3.2.5.1.4 Propriedades Termofísicas

As propriedades termofísicas (difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico) das amostras de carbono vítreo processadas a 600 °C e 1000 °C foram avaliadas utilizando-se o método do *Flash* Laser. Este método é baseado na medição do aumento de temperatura na face posterior de uma pastilha cilíndrica, resultante de um pulso curto de energia na face frontal. O transiente do aumento de temperatura na face posterior da amostra é medido por um termômetro infravermelho e registrado em função do tempo. Esta técnica, amplamente utilizada, é uma das mais confiáveis para a medição da difusividade térmica. Neste trabalho, utilizou-se um sistema de medição a laser TC 9000 e safira como material de referência. As amostras foram lixadas até a obtenção de um disco com 10 mm de diâmetro e espessura entre 1 e 3 mm. A difusividade térmica e o calor específico foram medidos à temperatura ambiente, com e sem vácuo, para o cálculo da condutividade térmica. Estas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Washington.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta, inicialmente, o estudo estatístico realizado para verificar a influência da viscosidade, pH e umidade na porosidade da resina furfurílica curada, para uso no processamento do carbono vítreo monolítico. Em seguida, fez-se o monitoramento da polimerização do álcool furfurílico, com o intuito de apresentar como a síntese pode ser controlada para se obter a viscosidade desejada. A eficiência da neutralização do meio reacional é também avaliada visando a desaceleração da polimerização e a conservação da viscosidade da resina recém-sintetizada. A síntese do polímero poliarilacetileno, baseada na utilização de diferentes porcentagens de catalisador de níquel, é também descrita. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados relativos à obtenção e caracterização do carbono vítreo monolítico, pelo uso das resinas furfurílica e poliarilacetileno.

4.1 Resina Furfurílica

4.1.1 Planejamento de Experimentos

Os valores experimentais de viscosidade, pH e umidade das resinas furfurílicas sintetizadas estão apresentados na Tabela 4.1. Para o nível baixo foram utilizadas as resinas que, após sintetizadas, apresentaram viscosidades entre 1000-1500 mPa.s e no nível alto considerou-se as resinas com viscosidades entre 3000-3500 mPa.s. Entretanto, em alguns casos, estes valores foram excedidos, devido à dificuldade em se controlar esse parâmetro durante a síntese. O pH no nível alto se refere as resinas neutralizadas com solução de hidróxido de sódio concentrada e no nível baixo são das resinas ácidas, ou seja, como obtidas. A umidade da resina no nível baixo foi considerada satisfatória após atingir valores menores que 2% após a destilação. Já o nível alto de umidade se refere as resinas antes da destilação.

Tabela 4.1 - Valores de viscosidade (A), pH (B) e umidade (C) dos oito tipos de resinas sintetizadas.

Resina	A	B	C	Viscosidade (mPa.s)	pH	Umidade (%)
1	-	-	-	1233	3,0	1,5
2	+	-	-	3558	4,6	1,1
3	-	+	-	1506	6,8	1,8
4	+	+	-	3662	6,9	1,3
5	-	-	+	1173	1,9	4,6
6	+	-	+	3034	3,5	6,5
7	-	+	+	1561	7,4	4,5
8	+	+	+	3002	7,0	6,7

Neste trabalho, os resultados de PDSC possibilitaram definir o ciclo de cura mais adequado para as resinas sintetizadas, o qual se baseia em estudos anteriores (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; OISHI et al., 2010). Os resultados provenientes das análises térmicas por PDSC mostram que uma polimerização lenta, realizada próxima à temperatura de *onset,* permite obter um material com porosidade mais baixa. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos a partir da avaliação das temperaturas de *onset*, pico e *endset*, assim como a variação de entalpia de cura de cada uma das oito resinas avaliadas. Deste modo, iniciou-se a cura de todas as amostras a 60°C, caracterizando uma cura mais lenta. Como pontos intermediários deste processo foram adotados dois valores próximos à maior exotermia da reação, ou seja, 80 e 100°C e, por fim, visando garantir a cura completa e homogênea do material, optou-se por finalizar a cura a 150°C.

A neutralização do meio reacional de síntese ajuda a manter a resina com a viscosidade inicial (recém-sintetizada), aumentando sua durabilidade. Porém, neste caso, são necessárias temperaturas mais elevadas para iniciar e finalizar a cura. Desse modo, para que o mesmo ciclo de cura fosse utilizado, as resinas neutralizadas foram catalisadas com 5% em massa (m/m) de catalisador APTS, ao invés da concentração de 2% m/m utilizada nas resinas ácidas. Assim, o comportamento da cura pode ser ajustado com a porcentagem de catalisador utilizada, de modo a atingir um mesmo grau de cura pelo uso do mesmo ciclo térmico.

Tabela 4.2 - Temperaturas de pico, *onset e endset* e variação de entalpia dos oito tipos de resinas furfurílicas sintetizadas.

Resina	**Temperatura de *Onset* (°C)**	**Temperatura de pico (°C)**	**Temperatura de *Endset* (°C)**	**- ΔH (J/g)**
1	72,7	103,3	151,0	158,5
2	72,0	100,8	146,8	120,9
3	65,3	76,4	106,0	134,1
4	64,2	78,0	133,6	124,6
5	71,8	94,3	122,4	163,9
6	72,8	91,8	119,6	106,9
7	68,0	76,4	138,3	175,9
8	67,1	74,3	99,1	127,4

Ainda, a partir dos resultados encontrados, observa-se que nos experimentos em que a resina apresentava menor viscosidade (resinas 1, 3, 5 e 7), a entalpia da reação foi maior. Este comportamento é atribuído à presença de monômeros livres nestas resinas, o que leva à uma maior exotermia da reação de cura. Quanto maior a viscosidade da resina, maior é o calor de reação liberado durante a síntese, tornando a cura final mais controlada.

A Tabela 4.3 resume os principais resultados obtidos de teor de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo provenientes dos oito tipos de resinas sintetizadas neste trabalho. Observa-se em relação ao teor de umidade, que os valores variaram de 1,60% (resina 7) a 2,40% (resina 2) para a resina não curada. Como todas as amostras de resina passaram pelas mesmas condições de cura e moagem, uma grande parte da umidade foi liberada durante esses processos.

O teor de cinzas está relacionado com a presença de resíduos inorgânicos após a queima da resina furfurílica em atmosfera de ar e, neste caso, era esperado que os maiores valores fossem obtidos para as amostras neutralizadas com hidróxido de sódio. No entanto, não se verifica a interferência da base nos teores de cinzas, já que o maior valor foi determinado para a resina de código 5 (2,63%). O maior teor de cinzas nesta amostra de resina ácida pode estar relacionado com a presença de contaminações provenientes do álcool furfurílico não destilado.

Tabela 4.3 - Teores de umidade, cinzas, materiais voláteis (M. vol.) e carbono fixo (C. fixo) dos oito tipos de resinas sintetizadas.

Resina	A	B	C	% Umidade	% Cinzas	% M. vol.	% C. fixo
1	-	-	-	1,99 ± 0,02	0,36 ± 0,02	52,6 ± 0,22	45,0 ± 0,16
2	+	-	-	2,40 ± 0,06	1,29 ± 0,01	51,2 ± 0,12	45,1 ± 0,07
3	-	+	-	2,13 ± 0,08	0,91 ± 0,03	53,6 ± 0,14	43,4 ± 0,24
4	+	+	-	2,19 ± 0,06	0,58 ± 0,03	51,9 ± 0,12	45,3 ± 0,16
5	-	-	+	2,26 ± 0,07	2,63 ± 0,46	52,0 ± 0,35	43,1 ± 0,49
6	+	-	+	2,09 ± 0,07	0,63 ± 0,01	53,4 ± 0,18	43,9 ± 0,20
7	-	+	+	1,60 ± 0,05	0,58 ± 0,02	55,5 ± 0,32	42,3 ± 0,31
8	+	+	+	1,68 ± 0,19	0,44 ± 0,02	56,3 ± 0,14	41,6 ± 0,07

Os materiais voláteis, gerados a partir da resina furfurílica curada, são determinados pela porcentagem de produtos gasosos e vapores de umidade na amostra, sendo estes liberados sob condições específicas do teste (norma ASTM D 3175). Em relação à porcentagem de materiais voláteis gerados, a resina 2 apresentou o menor valor (51,2%) e a resina 8 o maior valor (56,3%), dentre as amostras analisadas.

O teor de carbono fixo é um importante parâmetro na busca por materiais carbonosos, por exemplo, o carbono vítreo, com o mínimo de defeitos, tais como poros e trincas. A partir dos resultados encontrados neste estudo, o teor de carbono fixo mais elevado foi obtido para a resina 4 (45,3%) e o menor valor foi obtido para a resina 8 (41,6%), dentre as resinas estudadas.

A Figura 4.1 apresenta o gráfico de Pareto para os teores de carbono obtidos a partir das amostras avaliadas, no qual o comprimento das barras é proporcional ao valor absoluto dos efeitos principais estimados. Para este gráfico, a linha vertical corresponde ao intervalo de 95% de confiança e todos os efeitos que ultrapassam esta linha podem ser considerados significantes, com relação ao teor de carbono fixo. Neste estudo, verifica-se que todos os efeitos, exceto a interação entre a viscosidade e o pH, influenciam no teor de carbono fixo da resina. O sinal negativo do efeito estimado para o pH e a umidade mostra que o teor de carbono fixo é aumentado, quando esses parâmetros se encontram no nível baixo. Observa-se que a viscosidade tem menor influência quando comparada aos demais efeitos e, para a obtenção de uma resposta otimizada, a viscosidade deve estar no nível alto, como evidencia o sinal positivo da barra.

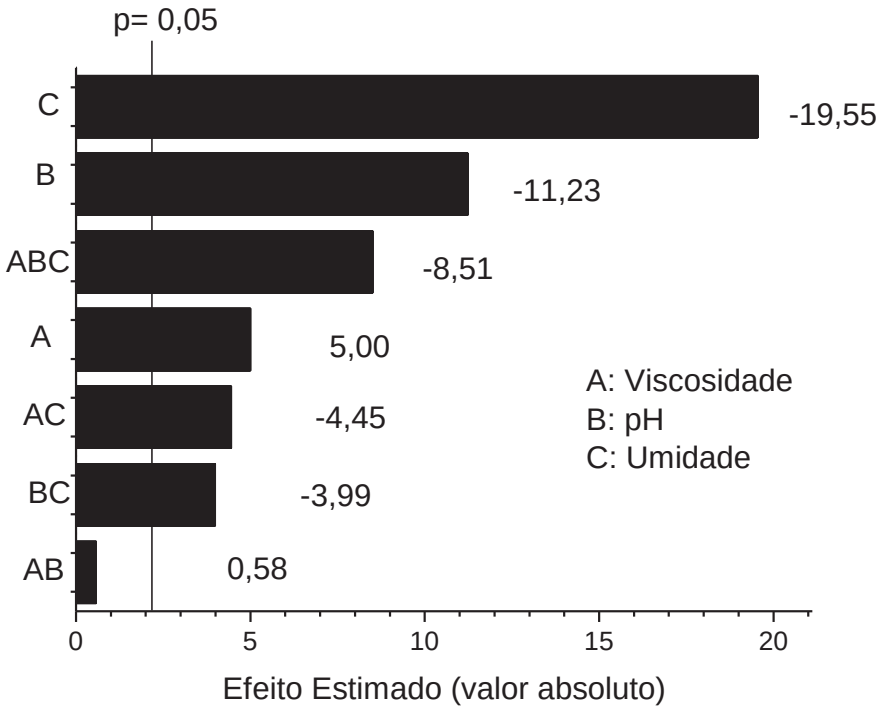


Figura 4.1 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais no teor de carbono fixo.

Outro modo de obtenção do teor de carbono fixo é por meio da análise termogravimétrica (TGA). A Figura 4.2 mostra que, quando as amostras são analisadas por TGA, os teores de carbono fixo das resinas 1 e 8 (resinas com características opostas de viscosidade, pH e umidade) são iguais a 49,1% e 43,5%, respectivamente. Os valores obtidos por TGA são maiores do que os obtidos pela norma ASTM D 3172. Essas diferenças podem estar relacionadas com a presença de resíduos inorgânicos, ou seja, o teor de cinzas que não é descontado dos valores obtidos por TGA. De um modo geral, os valores de teor de carbono fixo estão próximos dos valores encontrados na literatura (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; GAEFKE et al., 2007; SHINDO, IZUMINO, 1994).

A partir dos resultados de TGA observa-se que ambas as resinas (amostras 1 e 8) apresentam um comportamento similar de perda de massa, que ocorre de maneira mais significativa entre 300 e 700 °C, de acordo com o pico da derivada. Como as análises foram realizadas a partir da resina curada, a perda de massa inicial é pequena e pode estar relacionada com a umidade presente nas mesmas. Já a perda de massa entre 300 e 700 °C pode ser atribuída às perdas de CO, CO_2, CH_4, H_2O e H_2, provenientes do processo de degradação deste material. Em temperaturas superiores a 450 °C há uma possível reação das pontes metilênicas com a água residual, formando grupos cetona, com a liberação de uma

quantidade significativa de hidrogênio (JENKINS, KAWAMURA, 1976; FITZER, SCHAEFER, YAMADA, 1969; FITZER, SCHAEFER, 1970).

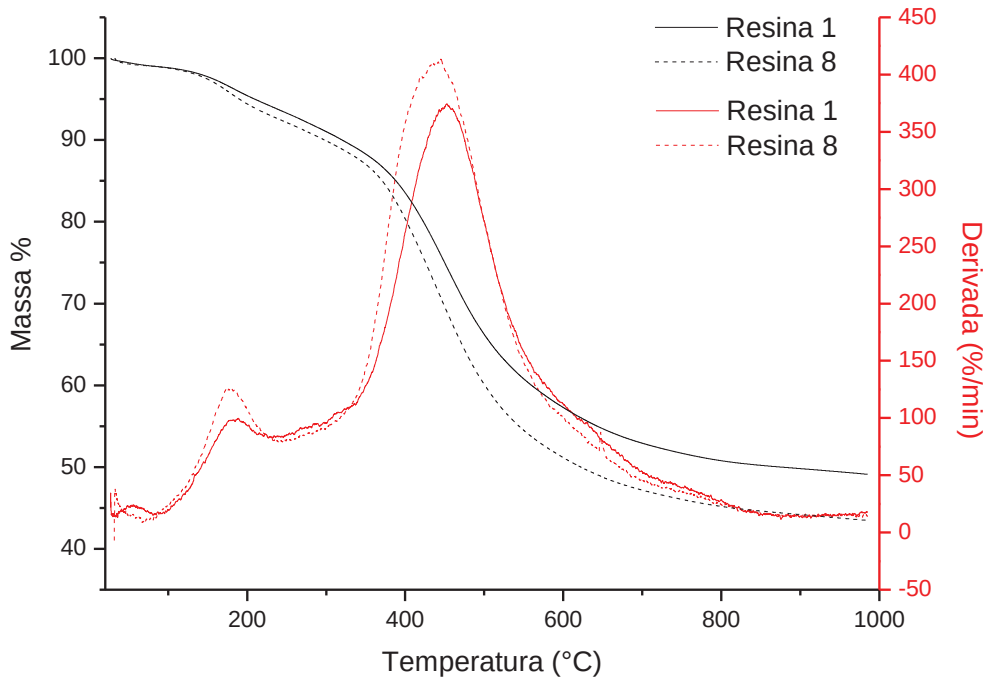


Figure 4.2 - Análise termogravimétrica das resinas 1 e 8.

A Figura 4.3 apresenta os espectros de FT-IR do álcool furfurílico e das resinas 1 e 8 líquidas e curadas. A Figura 4.4 apresenta alguns modelos estruturais da resina furfurílica com os grupos funcionais marcados que foram associados às bandas observadas nos espectros FT-IR correspondentes. Pode-se observar que a resina ainda apresenta características do espectro do álcool furfurílico e as principais alterações espectrométricas para a estrutura durante a polimerização do álcool furfurílico são: a diminuição das bandas em 3400 cm^{-1} e 915 cm^{-1}, atribuídas, respectivamente, ao estiramento OH e ao álcool furfurílico que não reagiu; o surgimento de uma banda fraca em 1715 cm^{-1}, que pode estar relacionada com a ocorrência de abertura de anel relativa à formação de estruturas dicetonas (letra A na Figura 4.4) e o aparecimento de uma banda em 1562 cm^{-1}, atribuída às espécies C=C conjugadas (letra E na Figura 4.4), conforme cita a literatura (GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; BERTARIONE et al., 2009; CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; SHINDO, IZUMINO, 1994). Embora as características de viscosidade, pH e umidade das resinas 1 e 8 sejam opostas, os espectros são similares entre si, podendo ser observada somente a banda de

OH mais pronunciada, a qual pode estar relacionada à presença do hidróxido de sódio nesta resina.

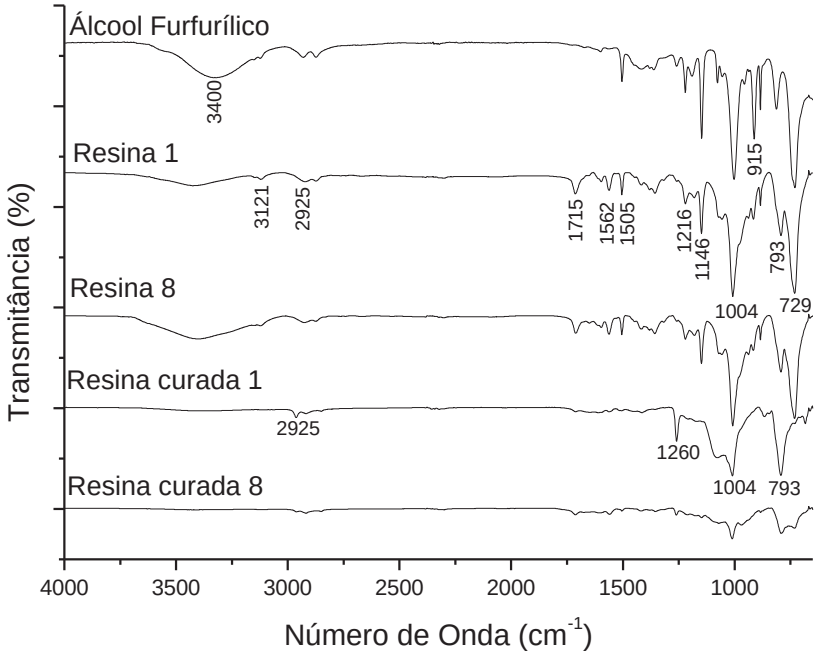


Figure 4.3 - FT-IR do álcool furfurílico e das resinas 1 e 8 líquidas e curadas.

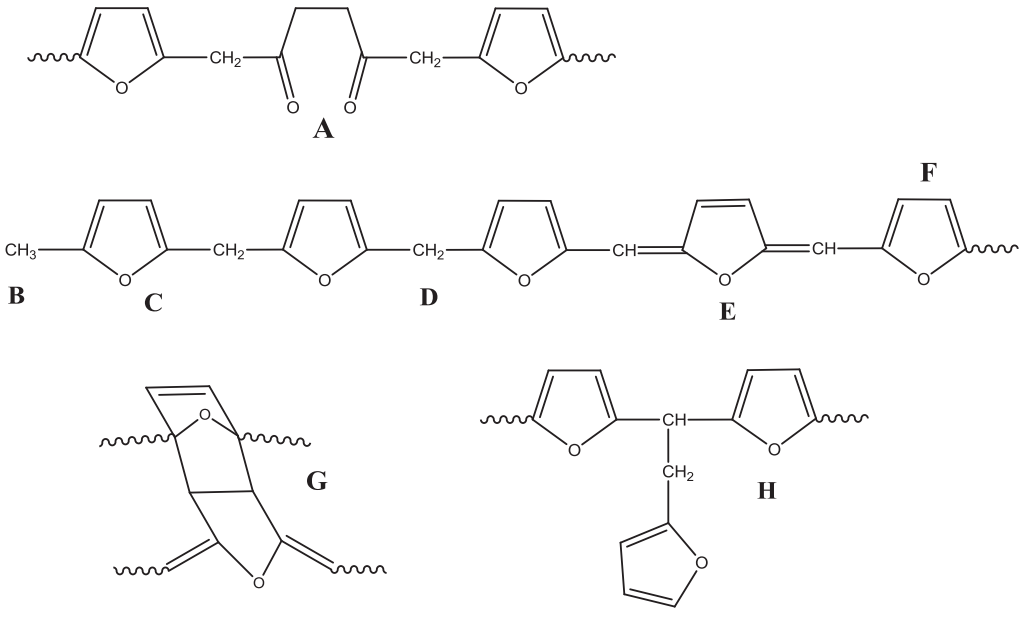


Figura 4.4 - Modelos das estruturas encontradas na resina furfurílica: (A) grupos carbonilas; (B) grupo metil terminal; (C) carbonos 2,5; (D) pontes metilênicas; (E) conjugação da cadeia; (F) carbonos 3,4; (G) reação de Diels-Alder; (H) ramificação.

Nos espectros das resinas curadas, há uma diminuição da intensidade de todas as bandas. Pode-se destacar as seguintes bandas, a partir do espectro das resinas curadas: 793 cm^{-1} característica do anel furano 2,5-dissubstituído (letra C na Figura 4.4); 1004 cm^{-1} atribuída ao νC-O do anel furano; 1260 cm^{-1} relacionada ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos =C-O-C pertencente ao anel furano 2-substituído e a banda fraca em torno de 2925 cm^{-1}, sugerindo a presença de grupos metilênicos (letra D na Figura 4.4) (GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; BERTARIONE et al., 2009; CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; SHINDO, IZUMINO, 1994; BARSBEG, THYGESEN, 2008). A resina 8 apresenta bandas com uma intensidade reduzida, quando comparadas com as da resina 1. Este comportamento pode estar relacionado com a presença de NaOH proveniente da reação de neutralização, causando mudanças na estrutura do material o que leva ao aparecimento de trincas durante o processo de carbonização.

A Figura 4.5 apresenta as micrografias representativas de cada tipo de resina sintetizada e a Tabela 4.4 apresenta os resultados de porosidade e o tamanho médio dos poros determinados a partir de técnicas de análise de imagens. O tamanho dos poros foi definido pelo diâmetro de Feret, que é o comprimento do eixo que liga os pontos mais afastados do perímetro da partícula. Como os poros apresentam dimensões com variabilidade elevada, o diâmetro de Feret é uma medida adequada para o nosso estudo.

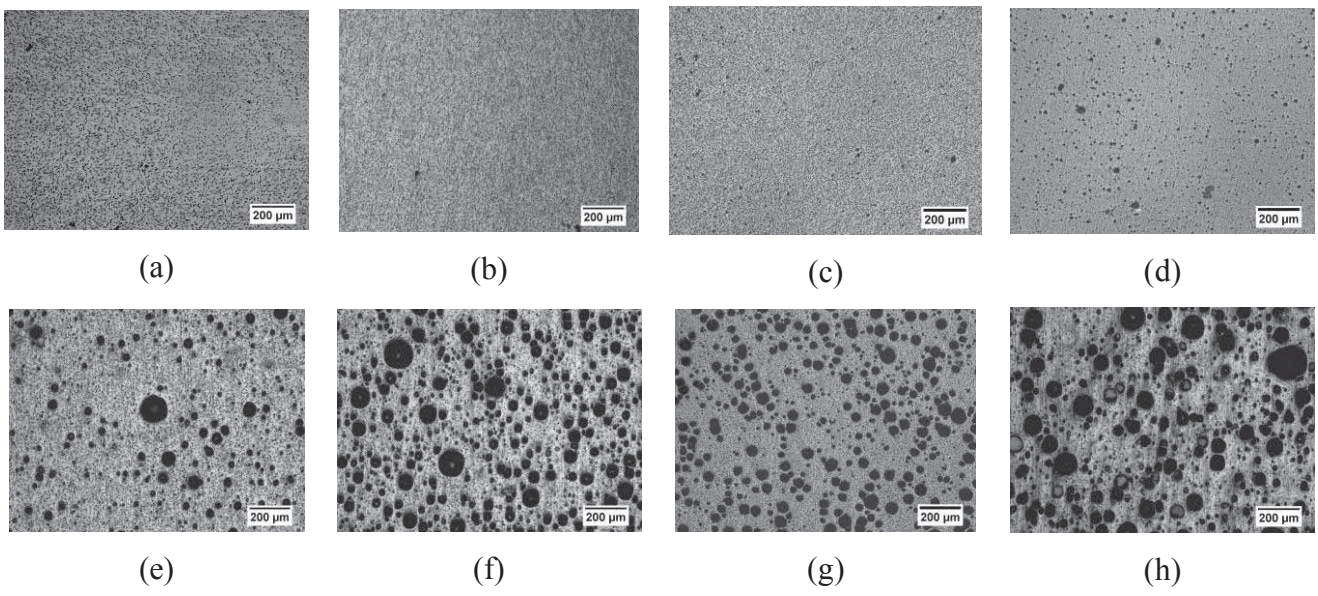


Figura 4.5 - Micrografias ópticas da resina curada: a) resina 1; b) resina 2; c) resina 3; d) resina 4; e) resina 5; f) resina 6; g) resina 7 e h) resina 8.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos a partir de microscopia óptica e análise de imagens dos oito tipos de resinas estudadas.

Resina	Parâmetros	
	Porosidade total (%)	Tamanho médio dos poros (μm)
1	5,58±2,84	10,2±1,72
2	7,72±3,46	10,1±2,78
3	8,11±3,06	9,47±2,52
4	10,1±1,34	13,3±2,55
5	24,3±4,03	49,2±11,7
6	40,7±1,85	126±16,8
7	32,6±5,65	81,9±20,7
8	43,3±3,65	194 ±24,6

Observa-se que as amostras de 1 a 4, com teor de umidade inferior a 2%, apresentam uma menor quantidade de poros e os tamanhos médios dos poros encontram-se próximos, considerando seus respectivos desvios padrão. Por outro lado, as amostras de 5 a 8, com umidade em torno de 5%, apresentam porosidade mais elevada, chegando a representar 43,3% da superfície analisada. Observa-se, também, um aumento considerável no tamanho médio dos poros.

O gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 4.6, apresenta os efeitos dos parâmetros na porosidade do material curado. Nessa avaliação, verifica-se que somente a umidade ultrapassa a linha vertical, sendo portanto, significante com 95% de confiança. O sinal positivo do efeito estimado para a umidade mostra que para evitar a porosidade deve-se trabalhar no nível considerado como baixo, visto que durante o processo de cura a água evapora resultando em poros. Como este estudo mostra que nenhuma outra variável é significante, pode-se optar trabalhar no nível alto ou baixo, levando-se em conta as condições que levam ao menor custo. Porém, as análises de FT-IR mostram uma modificação na estrutura da resina neutra após a cura, portanto, neste caso, é aconselhável trabalhar com a resina ácida, pois resultará em um carbono vítreo de melhor qualidade.

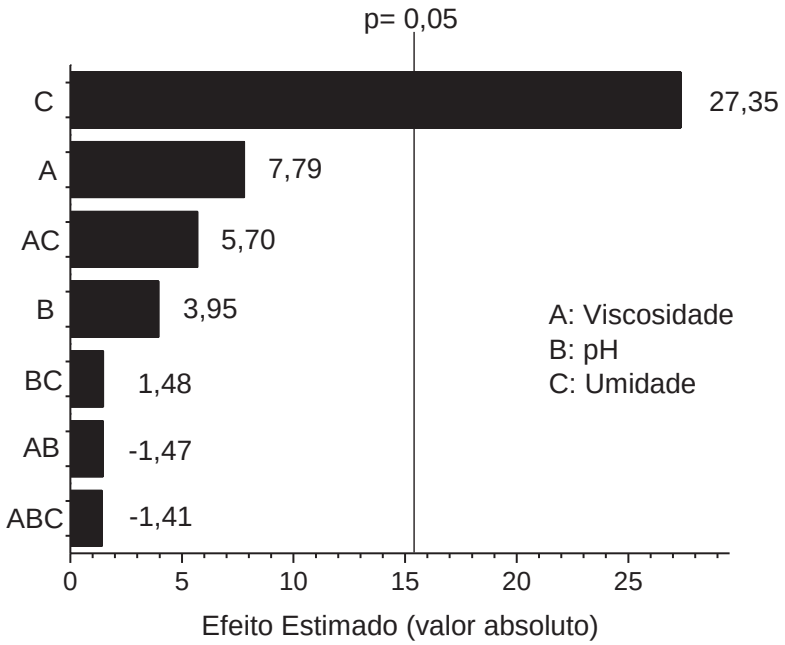


Figura 4.6 - Gráfico de Pareto dos principais efeitos obtidos para a variável resposta porosidade.

Na faixa avaliada de viscosidade não é observada nenhuma significância estatística para este efeito. Entretanto, a escolha de menores viscosidades poderia aumentar a relevância desta variável, devido à tendência observada de menor porosidade e menor tamanho de poros para as resinas 5 e 7.

A Figura 4.7 mostra os resultados do gráfico de Pareto em relação ao tamanho médio dos poros. Neste caso, nenhum efeito significante é observado, uma vez que nenhuma variável alcançou a linha vertical. No entanto, os resultados mostram a mesma tendência verificada para a porosidade, ou seja, a relevância da umidade e o aumento da resposta no nível alto.

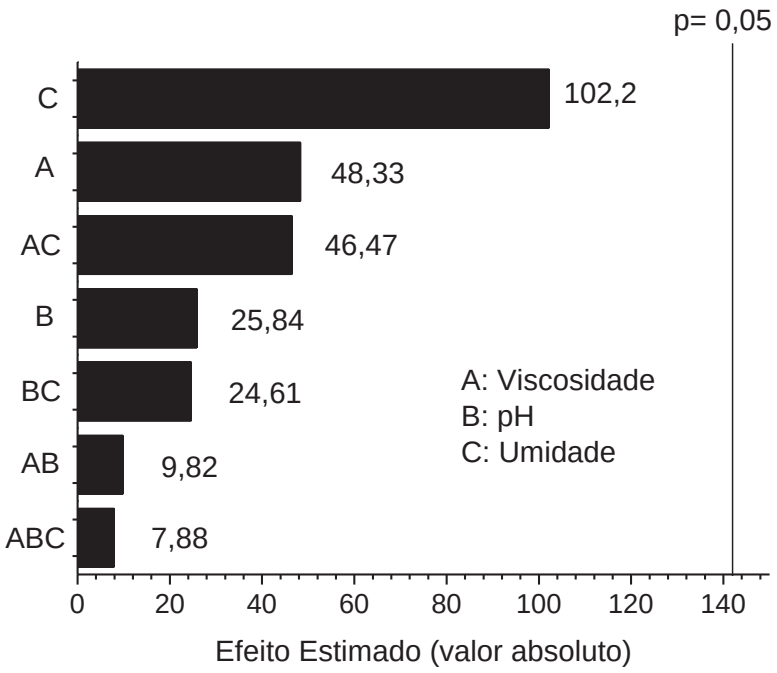


Figura 4.7 - Gráfico de Pareto dos principais efeitos obtidos para o tamanho médio dos poros.

4.1.2 Monitoramento da síntese da resina furfurílica

A Figura 4.8 apresenta o comportamento da temperatura da síntese da resina furfurílica nas condições experimentais iniciais citadas anteriormente, ou seja, com volumes fixos de álcool furfurílico (600 mL) e catalisador ácido (85 mL) e com agitação e temperatura do banho constantes (32 °C). Devido à exotermia da reação de síntese da resina furfurílica, a temperatura aumenta sem a necessidade de aquecimento, desde que a temperatura inicial do banho se encontre acima de 30 °C. Em temperaturas iniciais menores que 30 °C, a reação se torna demasiadamente lenta necessitando, posteriormente, de aquecimento ou de um maior tempo de reação para atingir viscosidades mais elevadas. O uso de temperaturas acima de 35°C, para a síntese da resina, leva a uma reação de difícil controle. Portanto, a temperatura inicial de 32 °C foi selecionada por esta ser considerada segura para a obtenção de viscosidades baixas ou elevadas em um tempo otimizado.

É possível concluir, baseando-se na Figura 4.8, que a partir de 50 °C a velocidade da reação aumenta rapidamente e se esse aumento não for controlado com resfriamento, o álcool furfurílico pode atingir a ebulição, o que leva a um aumento indesejável da viscosidade.

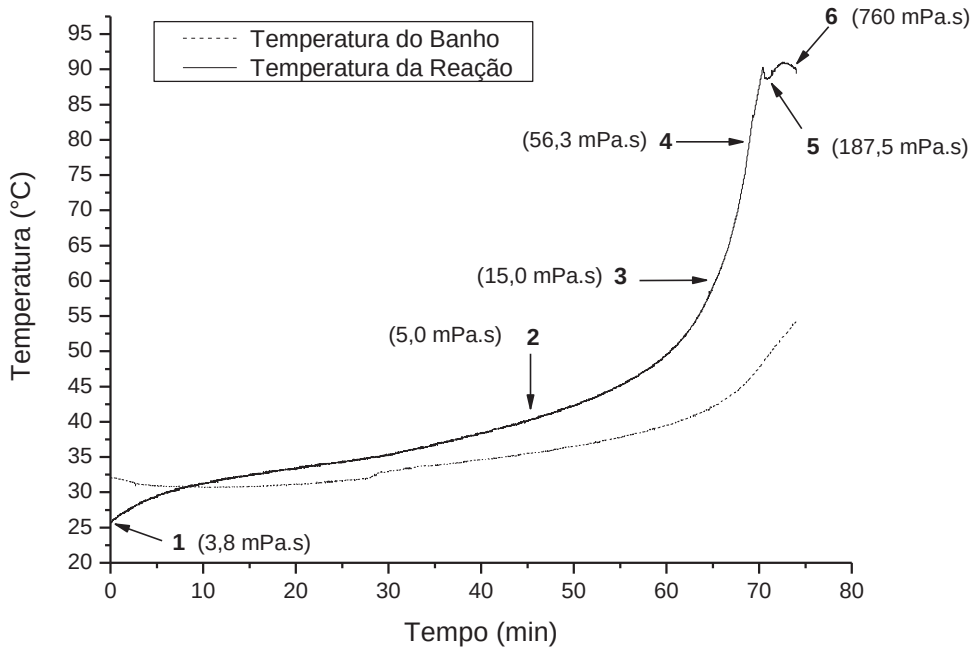


Figura 4.8 - Comportamento da reação durante a polimerização do álcool furfurílico.

As setas na Figura 4.8 indicam alíquotas que foram retiradas durante a síntese da resina furfurílica e resfriadas imediatamente em banho de gelo. A temperatura em que as alíquotas foram retiradas e suas respectivas viscosidades estão indicadas na Tabela 4.5. A partir desses resultados, observa-se que a viscosidade aumenta consideravelmente de 56,3 mPa.s para 187 mPa.s, após permanecer 2 min a aproximadamente 90 °C (alíquota 5). Também é observado que após 2 min a 90 °C o produto final atinge a viscosidade de 760 mPa.s (alíquota 6). Esse comportamento mostra a dificuldade em se utilizar os resultados de amostragens para a tomada de decisão no controle da viscosidade. Por isso, conhecendo-se o comportamento da reação, é possível interrompê-la no momento apropriado para a obtenção da viscosidade desejada. A Tabela 4.5 também apresenta a viscosidade das alíquotas após 15 h à temperatura ambiente. É possível notar que se a amostra não for resfriada ou neutralizada a polimerização continua a ocorrer.

Tabela 4.5 – Temperatura de retirada das alíquotas e suas respectivas viscosidades.

Alíquota	1	2	3	4	5	6*
Temperatura (°C)	27	40	60	80	90	90
Viscosidade (mPa.s)	3,8	5,0	15,0	56,3	187	760
Viscosidade (mPa.s)**	15,0	30,0	53,8	85,0	370	1280

*Produto final, **Após 15 h de repouso à temperatura ambiente

4.1.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 4.9 apresenta os espectros de infravermelho das alíquotas retiradas durante o processo de polimerização do álcool furfurílico. Com relação a esta análise, as principais alterações espectrométricas observadas são: a diminuição da banda em 3352 cm^{-1} referente ao estiramento OH; o aumento da banda em 1716 cm^{-1}, atribuída à presença do grupo carbonila; o aparecimento da banda em 1557 cm^{-1}, atribuída à existência de espécies conjugadas C=C, e o desaparecimento da banda em 910 cm^{-1}, indicando o consumo do álcool furfurílico. A banda encontrada em 1633 cm^{-1}, na alíquota 1, está relacionada à presença de umidade, devido à adição do ácido sulfúrico diluído. A Tabela 4.6 mostra as atribuições das demais bandas presentes no espectro de FT-IR, de acordo com a literatura (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; BARSBERG, BERG, 2006; GUIGO et al., 2007; XIA et al., 2008).

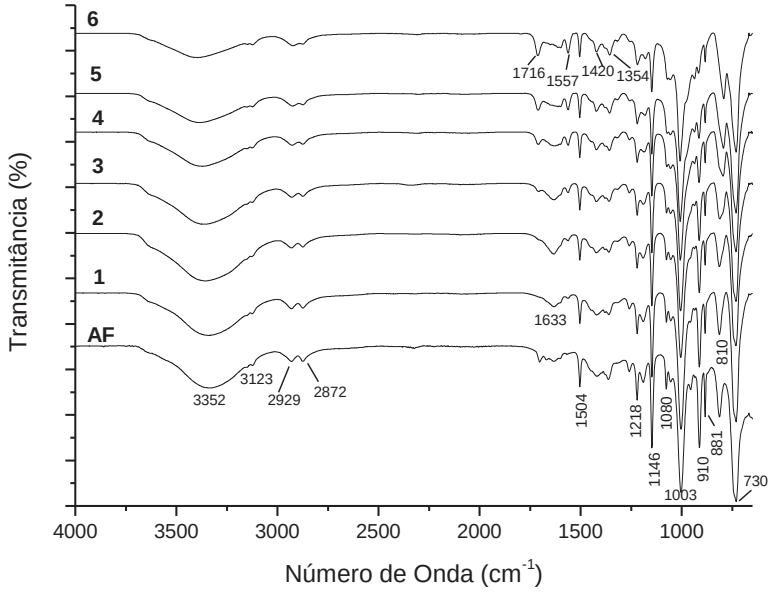


Figura 4.9 - Espectros de FT-IR das alíquotas retiradas durante a síntese da resina furfurílica.

É ainda possível observar que a partir da alíquota 6 não há nenhuma alteração espectrométrica significativa em relação a alíquota 5, e a banda em 910 cm^{-1}, relacionada ao consumo do álcool furfurílico, desaparece. Desse modo, pode-se considerar que o álcool furfurílico se torna uma resina quando atinge viscosidades em torno de 760 mPa.s, visto que esta é a viscosidade apresentada pela alíquota 6.

Tabela 4.6 - Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica sintetizada, de acordo com a literatura (CHOURA, BELGACEM, GANDINI, 1996; GONZÁLEZ, FIGUEROA, GONZÁLEZ, 2002; BARSBERG, BERG, 2006; XIA et al., 2008).

Número de onda (cm^{-1})	**Atribuição**
3352	Estiramento O-H
3123	-CH em anel aromático
2929	Estiramento alifático $–CH_2$ e –CH
2872	Estiramento alifático $–CH_2$ e –CH
1716	Estiramento C=O
1557	Estiramento C=C de espécies poliinsaturadas neutras ou catiônicas
1504	Estiramento –C=C-do anel furano
1420	Deformação da ligação CH
1354	Deformação do anel –CH e estiramento CO e CH no plano
1218	Estiramento assimétrico CO do anel
1146	Estiramento dos hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool
1080	Estiramento C-O-C
1003	Estiramento C-O
881	Deformação C-H fora do plano do anel aromático
810	Deformação anel-CH
730	Deformação C-H vibração por flexão fora do plano do anel aromático

4.1.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento da polimerização do álcool furfurílico destilado e não destilado foi também investigado por DSC, via varreduras dinâmicas (Figura 4.10), o qual foi submetido a um aumento linear de temperatura de 2 °C/min. A polimerização isotérmica não foi utilizada, pois parte do calor liberado é perdido durante a estabilização do equipamento e fica abaixo da sensibilidade desse. A partir dos resultados encontrados observa-se que a curva de DSC dinâmico do álcool furfurílico destilado apresenta um pico exotérmico, com o valor de entalpia equivalente a -116 J/g, enquanto o álcool furfurílico não destilado apresenta um valor de -71,4 J/g. Esta diferença pode estar relacionada com a maior reatividade do álcool furfurílico destilado, uma vez que o álcool não destilado pode conter um excesso de grupos funcionais como aldeídos e ácidos carboxílicos, provenientes da oxidação do álcool primário, que prejudicam a reação de síntese da resina furfurílica. Os valores apresentados na Tabela 4.7 mostram que as diferenças nas temperaturas de *onset*, pico *e endset* do álcool furfurílico destilado e sem destilar não são significativas.

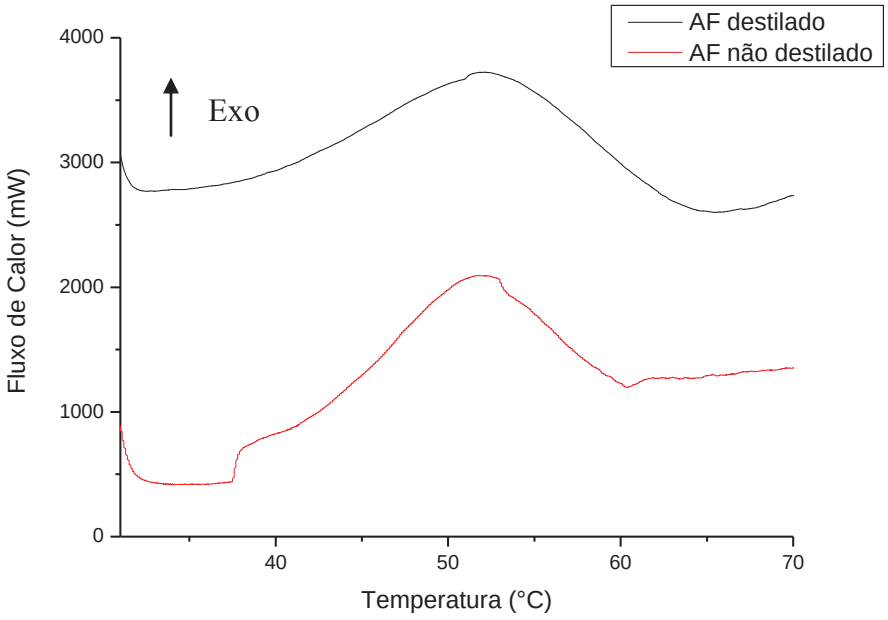


Figura 4.10 - Curvas de DSC do álcool furfurílico (AF) destilado e não destilado.

Tabela 4.7 - Resultados de DSC do álcool furfurílico (AF) destilado e não destilado.

	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	-ΔH (J/g)
AF destilado	43,1	52,1	62,4	116
AF não destilado	43,5	51,7	55,6	71,4

4.1.2.3. Caracterização viscosimétrica da resina furfurílica

Para a realização dos estudos viscosimétrico e térmico sintetizou-se, por meio do controle da reação, duas resinas com viscosidades diferentes, denominadas alta (867 mPa) e baixa (206 mPa), conforme apresentado na Figura 4.11. Em seguida, uma alíquota de cada uma das resinas obtidas foi neutralizada e outra mantida ácida (como obtida), como pode ser observado na Tabela 4.8.

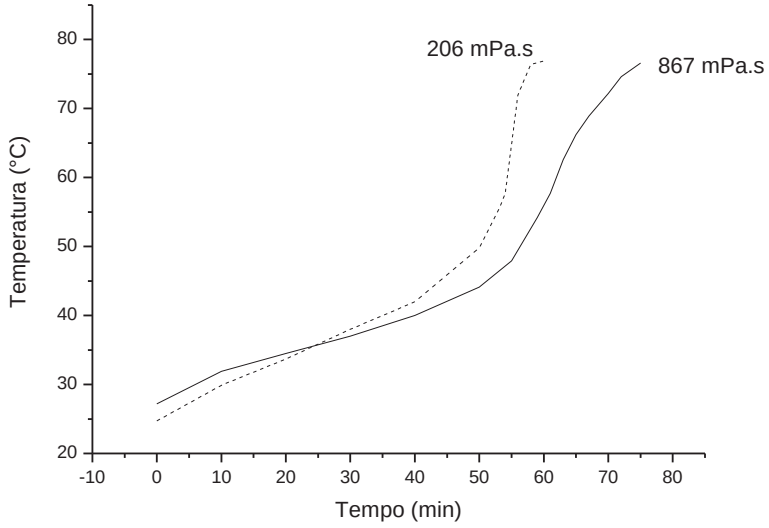


Figura 4.11 - Temperatura em função do tempo da reação de polimerização do álcool furfurílico com as respectivas viscosidades resultantes.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de viscosidade e umidade após a destilação das resinas. A destilação realizada a 65 °C, por aproximadamente 30 min, reduz a umidade inicial, que é em torno de 6%, para valores abaixo de 1%, em massa. Em relação à viscosidade, é possível observar um aumento considerável da viscosidade da resina VAA, em mais de 100 vezes do seu valor inicial, consequentemente, não foi possível realizar a medição de umidade nessa amostra. Já a mesma resina neutralizada (VAN) apresenta um aumento de viscosidade de 2,4 vezes sobre o seu valor inicial. Isso mostra que a neutralização desacelera o processo

de polimerização, o que torna a resina mais estável, conservando suas propriedades por um maior período de tempo. As resinas com viscosidades baixas, VBA e VBN, apresentam aumentos de 2,6 e 1,8 vezes, respectivamente, na viscosidade em relação a seus valores iniciais. Portanto, observa-se que resinas com viscosidades em torno de 200 mPa.s não atingem viscosidades abruptas após a destilação, mesmo estando com o pH ácido e, provavelmente, apresentam maior tempo de vida de prateleira.

Tabela 4.8 – Viscosidade antes e após a destilação das resinas VAA, VAN, VBA e VBN e umidade resultante após a destilação.

Resina	**VAA (Viscosidade Alta Ácida)**	**VAN (Viscosidade Alta Neutra)**	**VBA (Viscosidade Baixa Ácida)**	**VBN (Viscosidade Baixa Neutra)**
Viscosidade inicial (mPa.s)*	867	825	206	210
pH inicial	1,8	6,9	1,4	7,0
Viscosidade após destilação (mPa.s)*	100.875	1953	525	374
Umidade (% m/m)	----	0,63	0,97	0,34

*medições de viscosidade realizadas a 25 °C

As propriedades reológicas das resinas VAA, VAN, VBA e VBN foram avaliadas antes de suas respectivas destilações, de modo que este estudo (reológico) fosse realizado nas viscosidades iniciais escolhidas. A Figura 4.12 apresenta as curvas de viscosidade em função do aumento da temperatura na presença ou não do catalisador APTS. A resina VAA não gelifica após ser aquecida até 90°C na ausência de catalisador, como ilustra a Figura 4.12. No entanto, ao ser resfriada, há um aumento na sua viscosidade como ocorre após a destilação dessa mesma resina. Esse fato mostra que a gelificação não ocorre na ausência de catalisador, portanto o aumento da viscosidade após o resfriamento pode estar relacionado ao crescimento da cadeia linear, ligações secundárias e reações de cicloadição Diels-Alder. A reação de Diels-Alder possui a particularidade de ser termo-reversível em temperaturas elevadas (GUIGO et al., 2007; GOUSSÉ, GANDINI, HODGE, 1998). Por esse motivo, somente quando a resina VAA é resfriada, há um aumento considerável na viscosidade. A gelificação é

um evento não reversível, que ocorre quando uma das moléculas em crescimento atinge uma massa muito elevada interligando cada fronteira do sistema. O ponto de gel pode ser definido como o instante em que a massa molar tende ao infinito, ou seja, a transformação irreversível de um líquido viscoso em um gel elástico (BHATTACHARYA, PARAMITA, 2009).

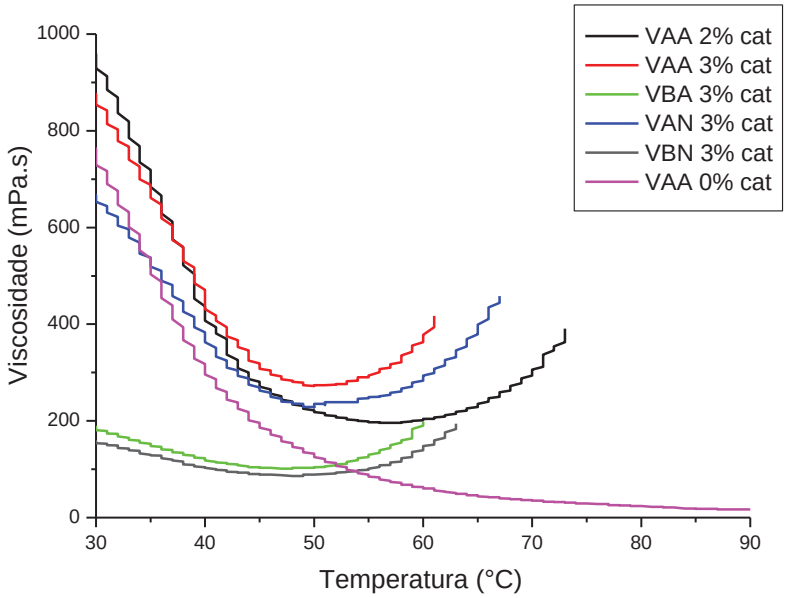


Figura 4.12 - Viscosidade em função do aumento da temperatura das resinas VAA, VAN, VBA e VBN catalisadas com diferentes porcentagens de APTS.

Comparando-se as curvas catalisadas com 3% de APTS observa-se que não há uma diferença significativa na temperatura de gel entre as resinas ácidas e neutras, sejam essas de viscosidades baixas ou mais elevadas. A Tabela 4.9 mostra que a temperatura de gel das resinas com 3% de catalisador variou entre 55 °C e 60 °C, inclusive a resina furfurílica comercial utilizada como referência (Figura 4.13). Este resultado mostra que a temperatura de gel não varia significativamente entre as resinas com diferentes viscosidades, utilizando-se a mesma porcentagem de catalisador.

Outro fator importante a ser observado é a viscosidade mínima atingida pelas resinas, para se estabelecer os parâmetros necessários ao processamento de materiais carbonosos. Neste caso, a diminuição da viscosidade é atribuída à destruição gradativa das forças de interações secundárias existentes, como as forças de van der Waals. A viscosidade mínima de uma dada resina é influenciada por sua composição química; por seu histórico térmico precedente; pela taxa na qual a temperatura é aumentada durante a análise e pela tensão e deformação aplicadas (MENARD, 1999). Dentre as resinas estudadas, as que apresentam

menores valores de viscosidade mínima são as resinas VBA e VBN, sendo estes iguais a 101 mPa.s e 86 mPa.s, a 47 °C e 48 °C, respectivamente. As resinas VAA e VAN atingiram os valores mais elevados de viscosidade mínima, sendo estes de 272 mPa.s e 233 mPa.s, respectivamente, ambos a 50 °C.

A Figura 4.12 mostra ainda que uma redução na porcentagem de catalisador, como observado para a resina VAA com 2% de APTS, aumenta a temperatura de gel em 10 °C, além de reduzir a viscosidade mínima para 196 mPa.s, a 56 °C.

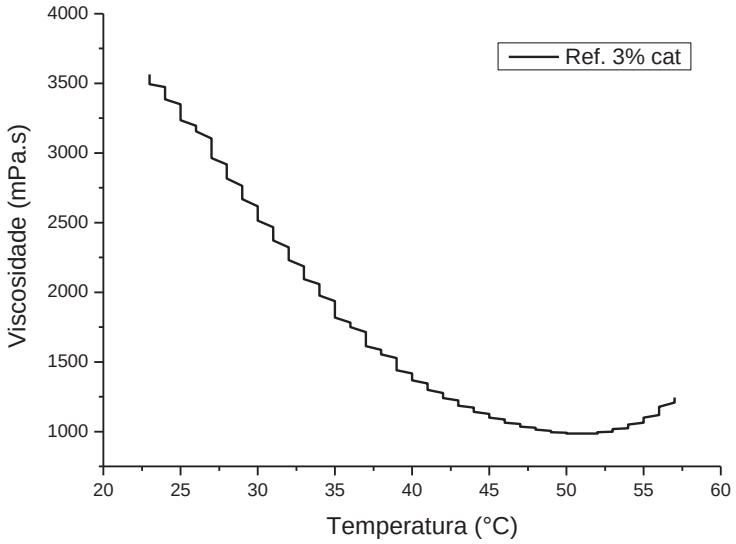


Figura 4.13 - Viscosidade dinâmica da resina furfurílica de referência, catalisada com 3% m/m de APTS.

Tabela 4.9 - Temperatura e tempo de gel das resinas furfurílicas catalisadas com diferentes porcentagens do catalisador APTS (‘cat’).

Resina furfurílica	**VAA 2%cat**	**VAA 3%cat**	**VBA 3%cat**	**VAN 3%cat**	**VBN 3%cat**	**Ref * 3%cat**
Tgel (°C)	68	58	55	60	55	57
tempo gel (min)	____	7,0	12,6	8,8	14,1	____

*Ref – resina furfurílica comercial

As isotermas a 40 ºC apresentadas na Figura 4.14 mostram que, embora as resinas apresentem valores de temperaturas de gel próximos (55 – 60 ºC, Tabela 4.9), os tempos de gel variam entre 7 e 14 min, que correspondem ao menor e maior valor de tempo de gel obtido para as resinas VAA e VBN, respectivamente. Observa-se que, a neutralização não altera de maneira significativa os tempos de gel entre as resinas com viscosidades alta (7,0 e

8,8 min para VAA e VAN, respectivamente) e baixa (12,6 e 14,1 min para VBA e VBN, respectivamente). No caso da resina com menor viscosidade atribui-se o aumento do tempo de gel à menor polimerização atingida por esta amostra na síntese e, consequentemente, a maior presença de monômeros livres. O uso da resina furfurílica no processamento de materiais carbonosos, como o carbono vítreo monolítico, necessita de características como baixa viscosidade para favorecer a liberação de bolhas e também maior tempo de gel, de modo que haja tempo suficiente para a manipulação da resina e também tempo para a retirada de bolhas de ar aprisionadas, antes da cura da resina. Outra alternativa é reduzir a porcentagem de catalisador na resina, objetivando aumentar o tempo de gel.

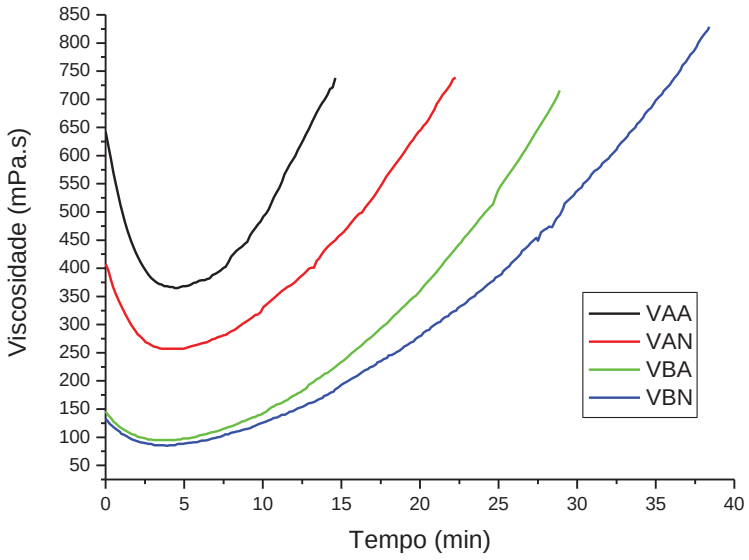


Figura 4.14 – Curva viscosimétrica da resina furfurílica catalisada com 3% de APTS, com isoterma a 40°C.

4.1.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Célula de Pressão (PDSC)

Os resultados de PDSC, apresentados na Figura 4.15, foram obtidos antes da destilação das resinas e a Tabela 4.10 apresenta as temperaturas de *onset*, pico e *endset* provenientes desta análise. A partir destes resultados, observa-se um comportamento de cura similar entre as resinas ácidas (VAA e VBA) e entre as neutralizadas (VAN e VBN). As resinas neutralizadas possuem um pico mais achatado e temperatura final de cura mais elevada. A resina VBA apresenta uma cura mais rápida, que pode resultar em aumentos súbitos de viscosidade da resina, formando materiais com uma maior quantidade de poros. A temperatura de *onset* das resinas apresenta uma pequena variação ficando entre 42,8 °C e 46,7 °C. A diferença mais significativa é observada nas entalpias das amostras com viscosidades

baixas. O valor de entalpia mais elevado para as resinas VBA e VBN encontra-se associado com a exotermia da reação e com a maior presença de monômeros livres no meio reacional.

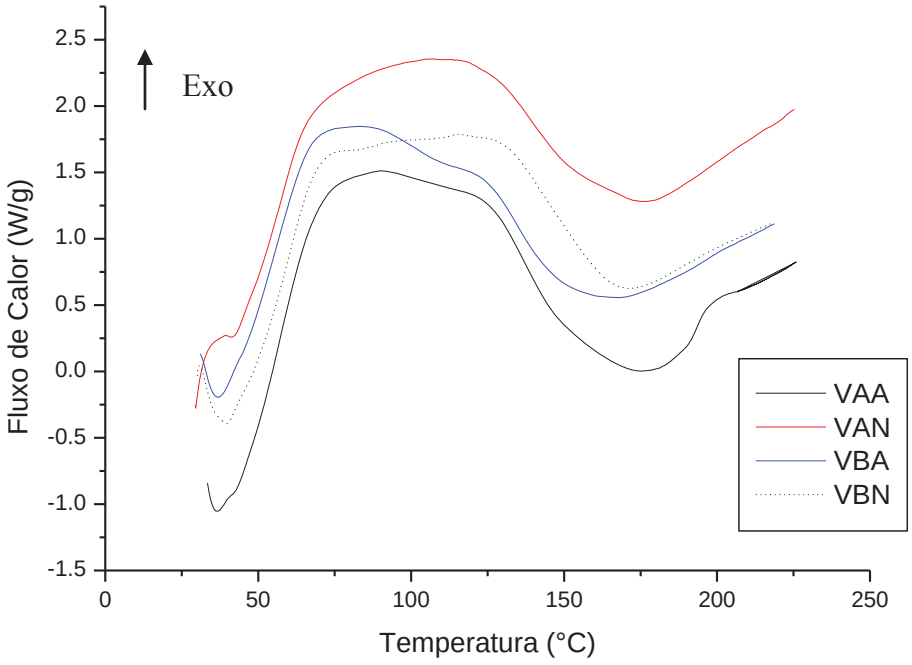


Figura 4.15 - Resultados de PDSC das resinas VAA, VAN, VBA e VBN, antes da destilação, catalisadas com 3% m/m de APTS.

Tabela 4.10 - Temperatura de *onset*, pico, *endset* e variação de entalpia das resinas VAA, VAN, VBA e VBN, antes da destilação.

	T*onset* (°C)	**Tpico (°C)**	**T*endset* (°C)**	**- ΔH (J/g)**
VAA 3%cat	44,8	81,2	165,1	207,7
VAN 3%cat	45,6	90,6	167,0	201,6
VBA 3%cat	42,8	75,1	155,7	234,9
VBN 3%cat	46,7	97,7	167,5	239,0

4.1.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica

Para avaliar o comportamento viscoelástico da resina furfurílica curada, foram realizadas análises por DMA. Para esta análise, os corpos de prova foram preparados a partir da resina destilada para que a porosidade proveniente da água residual da condensação não influenciasse os resultados obtidos. Neste caso, a resina VAA não foi utilizada por apresentar uma elevada viscosidade após a destilação. A Figura 4.16 apresenta as curvas de variação de

tan δ, módulo perda (E”) e módulo de armazenamento (E’), com o aumento da temperatura de análise para as resinas VAN, VBA e VBN curadas.

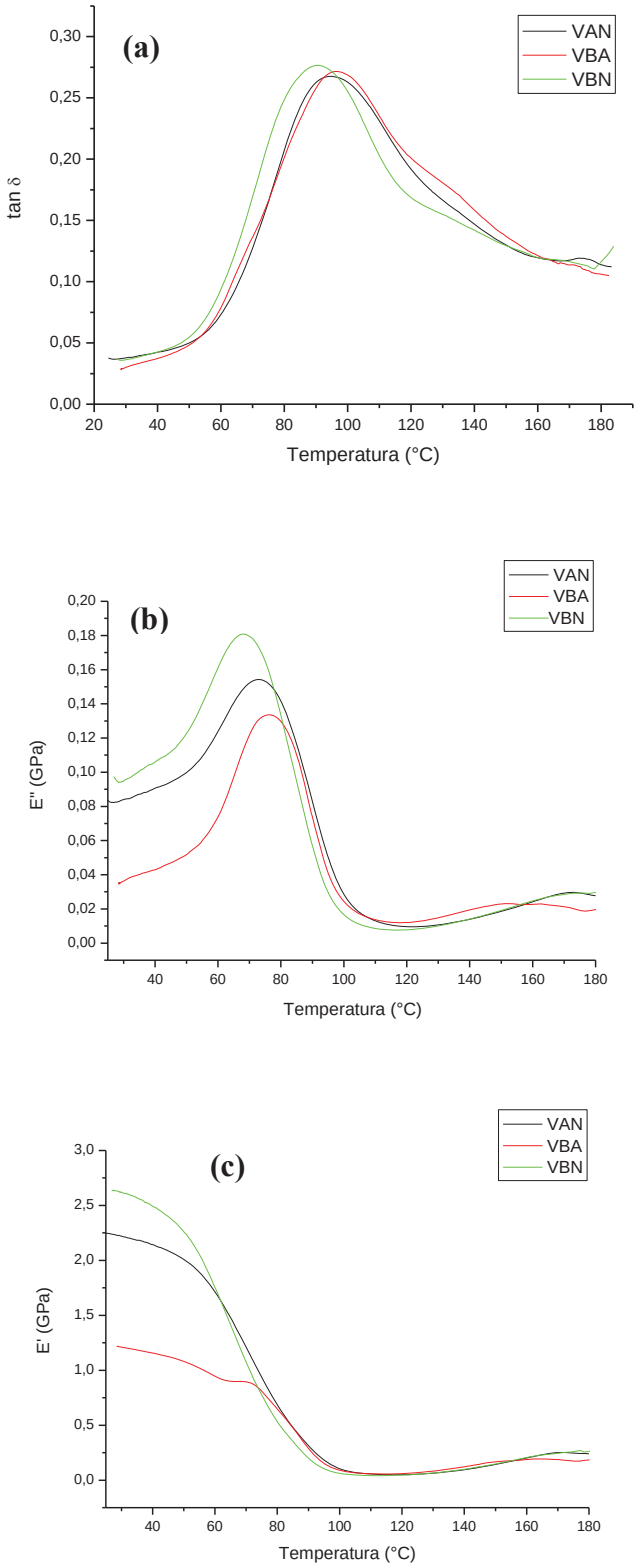


Figura 4.16 – Curvas de DMA das resinas VAN, VBA e VBN curadas: a) tan δ, b) módulo de perda (E”) e c) módulo de armazenamento (E’).

Embora todas as amostras tenham sido tratadas em um mesmo ciclo de cura, estas apresentam uma pequena variação na temperatura de transição vítrea (Tg), como mostra a Tabela 4.11. As resinas neutralizadas VAN e VBN apresentam menor grau de cura, quando comparadas à resina VBA. Este resultado mostra que a neutralização retarda o início das ligações cruzadas, como comprovado pelas análises viscosimétricas e também induz a uma maior porosidade, como já discutido no Capítulo 4.1.1. Esses fatores, juntamente com a viscosidade inicial da amostra podem interferir na Tg do material curado.

Tabela 4.11 - Temperaturas de transição vítrea das resinas VAN, VBA e VBN obtidas a partir de tan δ.

Resina furfurílica	**VAA**	**VAN**	**VBA**	**VBN**
Tg (°C)	----	94,3	96,1	89,6

4.1.2.6 Ensaio de Resistência à Flexão

Com o intuito de verificar a influência da neutralização e da viscosidade inicial da resina furfurílica nas propriedades mecânicas da resina curada, realizou-se o ensaio de resistência à flexão. A Tabela 4.12 apresenta estes resultados para as amostras das resinas VAN, VBA e VBN curadas. Os resultados mostram que a resina VBA possui o maior valor de resistência à flexão (56 MPa), além do menor desvio padrão. Esse fato pode estar relacionado com a sua maior Tg, ou seja, o maior grau de reticulação desta amostra levou a um melhor resultado de resistência à flexão.

As resinas neutralizadas VAN e VBN apresentam um menor desempenho mecânico e maiores valores de desvio padrão, quando comparadas à resina VBA, com uma perda de 17% e 21%, respectivamente, na resistência à flexão. No entanto, levando-se em consideração o desvio padrão, os resultados são bastante próximos. O maior desvio padrão pode ser atribuído à tendência de maior porosidade nas amostras neutralizadas, que leva a uma maior heterogeneidade no material.

A viscosidade parece não influenciar significativamente no desempenho mecânico, quando se compara os resultados das amostras VAN e VBN. Entretanto, devido à presença de outros efeito deletérios (neutralização e porosidade), esta afirmação não pode ser feita para essas amostras.

Tabela 4.12 - Resultados de resistência à flexão das resinas VAN, VBA e VBN.

Resina	VAA	VAN	VBA	VBN
Resistência à Flexão (MPa)	-----	46,6±8,7	55,9±2,0	44,4±9,0

4.1.2.7 Avaliação Morfológica das Resinas Curadas

A Figura 4.17 apresenta as micrografias representativas da superfície fraturada da resina furfurílica VAN, VBA e VBN, quando analisadas com um aumento de 3000x.

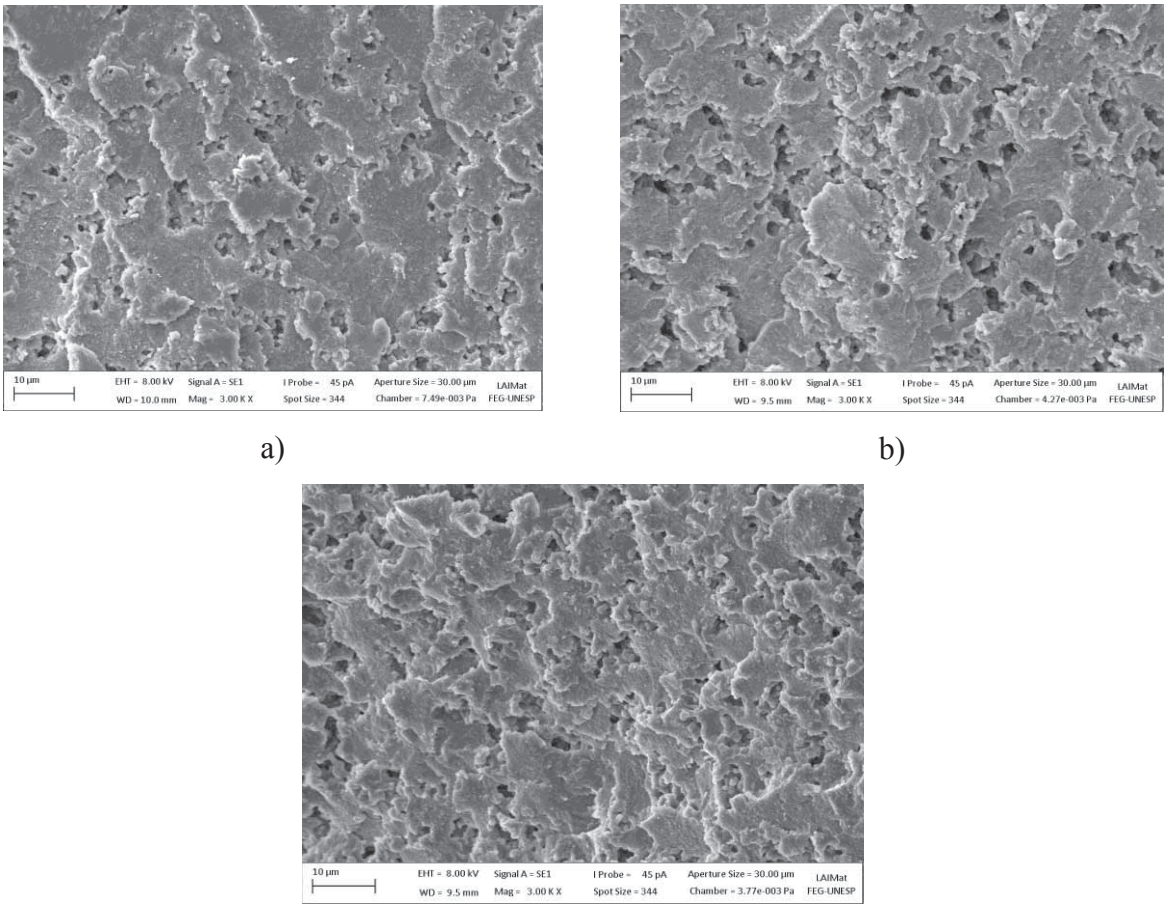


Figura 4.17 – Micrografias com ampliação de 3000x da resina furfurílica: a) VAN, b) VBA e c) VBN.

A comparação destas imagens revela que todas as amostras apresentam morfologias similares, com regiões tipo camadas se sobrepondo uma sobre as outras e porosidade elevada. Verifica-se, neste caso, que a amostra VAN apresenta, comparativamente, uma superfície com um pouco menos de poros. Este aspecto morfológico da resina furfurílica leva a entender a

formação dos poros não comunicantes e a dificuldade em quantificar a porosidade nessas amostras, já que a superfície é bastante irregular.

4.1.2.8 Caracterização do carbono vítreo monolítico

A carbonização da resina furfurílica foi realizada somente nas amostras VBA e VBN, devido ao interesse em analisar a influência da neutralização na morfologia e na microestrutura do carbono vítreo resultante. Desse modo, os tópicos a seguir mostram os resultados da caracterização por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e difração de raios X das amostras VBA e VBN, carbonizadas a 600 °C e 1000 °C.

4.1.2.8.1 Avaliação morfológica do carbono vítreo monolítico

As micrografias das superfícies fraturadas obtidas por SEM, representativas das amostras VBA e VBN, carbonizadas a 600 °C e 1000 °C, estão apresentadas na Figura 4.18. A partir destes resultados é possível observar, de maneira geral, uma boa homogeneidade na estrutura, revelada por uma superfície mais lisa e plana observada a partir de 600 °C. As amostras tratadas a 600 ºC apresentam uma superfície mais irregular que as demais, principalmente a amostra VBN600. Esses aspectos observados podem estar relacionados com a sua neutralização e também com a temperatura mais baixa de tratamento térmico, que favorece a obtenção de um produto intermediário entre os materiais poliméricos e os carbonosos, denominados de piropolímeros (JENKINS; KAWAMURA, 1976).

Tendo em vista a grande quantidade de poros observada nas superfícies analisadas, realizou-se uma avaliação mais precisa desses defeitos por análise de imagens, a partir de micrografias das superfícies transversais polidas obtidas por microscopia óptica. A Figura 4.19 reúne as micrografias representativas obtidas por microscopia óptica com o aumento de 200x. A Tabela 4.13 mostra os resultados de porosidade total e do tamanho médio dos poros, obtidos com o auxílio do programa ImageJ.

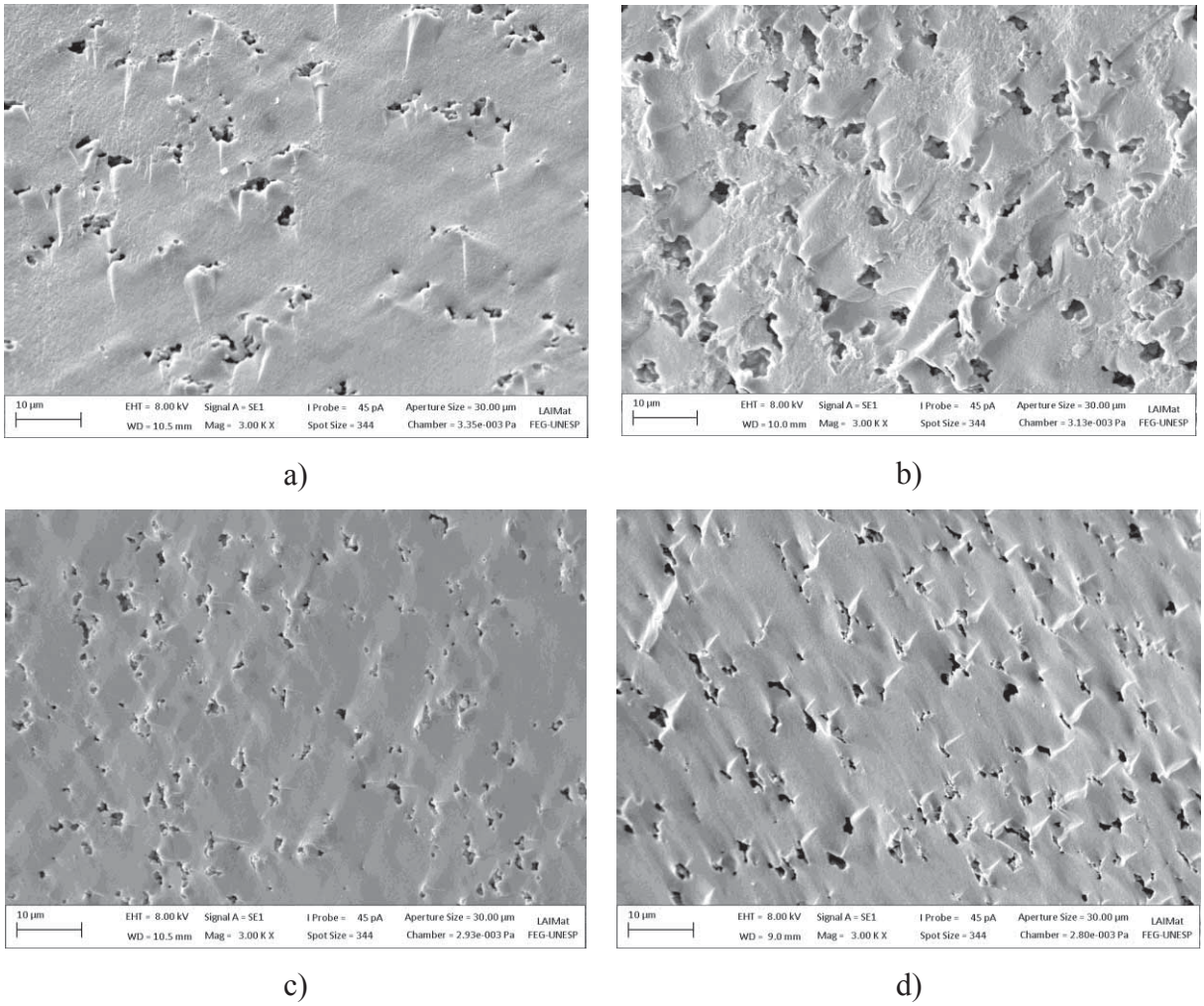
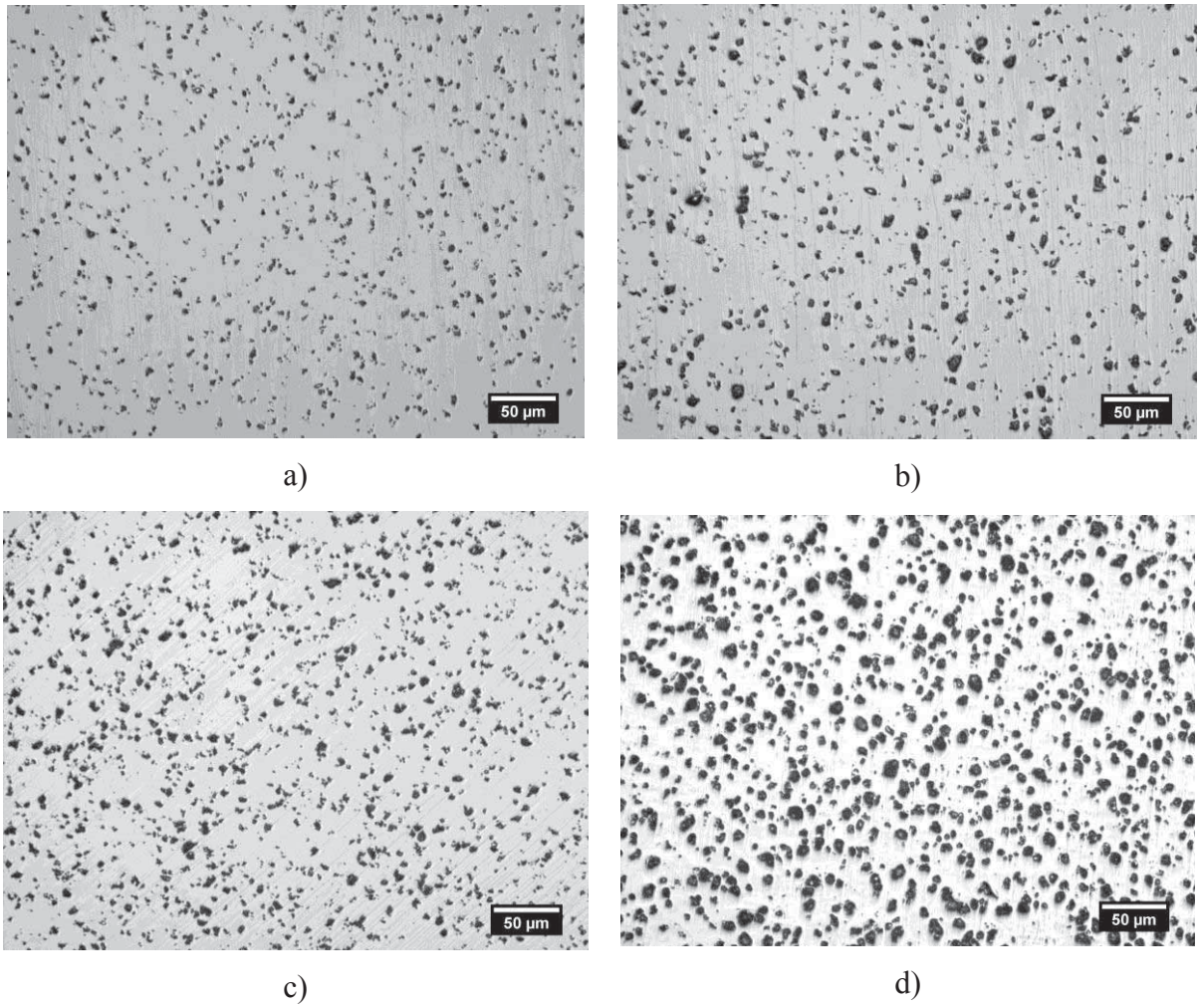


Figura 4.18 – Micrografias das superfícies fraturadas obtidas por SEM com ampliação de 3000x da resina furfurílica carbonizada: a) VBA600, b) VBN600, c) VBA1000 e d) VBN1000.

Os resultados das análises de imagens mostram que há um aumento significativo na porosidade e no tamanho médio dos poros das amostras tratadas entre 600 °C e 1000 °C. A amostra VBA1000 apresenta um aumento de 100% na porosidade e de 17,5% no tamanho médio dos poros, quando comparada com a amostra VBA600. Já a amostra VBN1000 apresenta um aumento de 113% na porosidade e de 32% no tamanho médio dos poros, em relação à amostra VBN600. Esse aumento não era esperado, visto que as amostras tratadas a 1000 °C sofrem uma contração volumétrica superior à apresentada pelas amostras tratadas a 600 °C, o que levaria a uma redução dos mesoporos. A amostra VBN600 apresenta porosidade e tamanho médio dos poros de 32% e 10%, respectivamente, maiores que a amostra VBA600. Já a amostra VBN1000 apresenta, em relação à amostra VBA1000, valores de porosidade e de tamanho médio dos poros 41% e 23%, respectivamente, maiores. Esses resultados mostram que o aumento da temperatura de tratamento térmico e a neutralização

influenciam significativamente no aumento da porosidade e no tamanho médio dos poros da amostra de carbono vítreo.



a) b)

c) d)

Figura 4.19 – Micrografias obtidas por microscopia ópticas com ampliação de 200x da resina furfurílica carbonizada: a) VBA600, b) VBN600, c) VBA1000 e d) VBN1000.

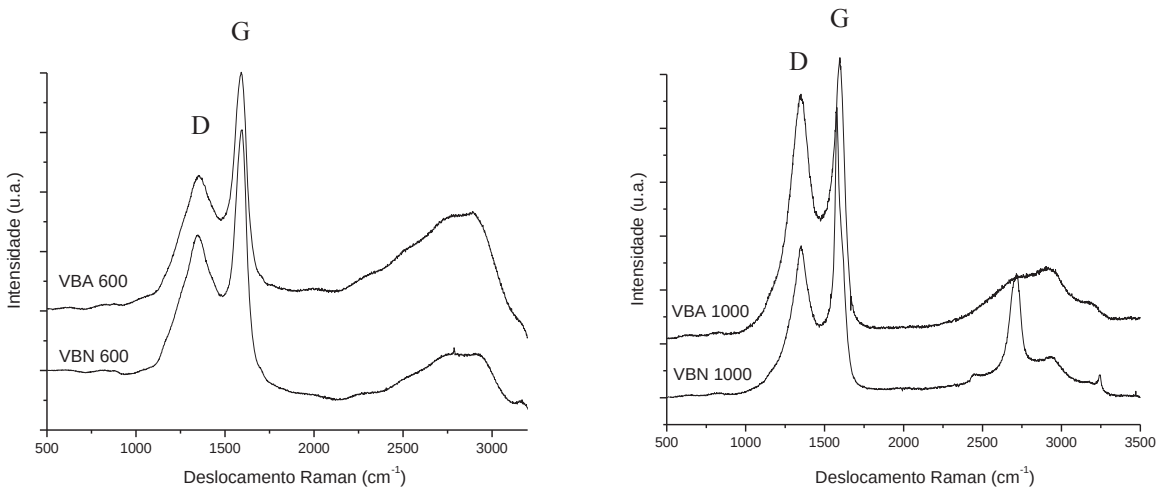
Tabela 4.13 - Resultados de porosidade e tamanho médio dos poros obtidos a partir de análises de imagens das micrografias das amostras VBA600, VBN600, VBA1000 e VBN1000.

Amostra	**Parâmetros**	
	Porosidade total (%)	**Tamanho médio dos poros (µm)**
VBA600	6,20±1,3	4,0±0,3
VBA1000	12,4±2,7	4,7±0,5
VBN600	8,20±1,7	4,4±0,4
VBN1000	17,5±4,3	5,8±1,0

4.1.2.8.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é, geralmente, utilizada para estudar quantitativamente o ordenamento cristalográfico de amostras carbonosas ou o efeito de tratamento térmico sobre amostras de coques ou de precursores orgânicos, a partir das bandas de ordem (banda G) e desordem (banda D). A banda D representa a estrutura desordenada do carbono e reflete a vibração sp^2 do anel, que é causada por defeitos como impurezas, efeitos de borda e tamanho finito, que destroem a simetria translacional do A_{1g}. A banda G, por outro lado, corresponde às vibrações no plano grafítico, com simetria E_{2g}, a qual reflete o grau de grafitização do material analisado (JAWHARI, ROID, CASADO, 1995; CHENG, TSENG, 2010; FERRARI, ROBERTSON, 2000; TAKAI et al., 2003).

A Figura 4.20 apresenta os espectros Raman de primeira e segunda ordem das resinas VBA e VBN, carbonizadas a 600 °C e 1000 °C. As bandas de primeira ordem estão relacionadas com o ordenamento estrutural dentro das lamelas grafênicas, enquanto as bandas de segunda ordem estão relacionadas com o empilhamento desordenado ao longo do eixo-c cristalográfico (KNIGHT, WHITE, 1989). É possível observar que o material carbonizado a 600 °C e 1000 °C apresentam as bandas D e G. Variações na intensidade, posição e largura das bandas decorrentes do tratamento térmico e da neutralização da resina fornecem informações importantes sobre a microestrutura dos materiais grafíticos. De acordo com Lespade et al. (1984), as características do espectro Raman como o número de onda da banda G, a largura da banda G, a razão da intensidade D/G (I_D/I_G) e a largura da banda de segunda ordem em 2700 cm^{-1}, podem ser relacionadas com o índice de grafitização.



(a) (b)

Figura 4.20– Espectros Raman de primeira e segunda ordem das amostras VBA e VBN carbonizadas a: (a) 600 °C e (b) 1000 °C.

Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas tendem a não grafitizar, devido às ligações fortes e estáveis que impedem transformações estruturais. Por outro lado, materiais menos reticulados tendem a grafitizar mais facilmente com o tratamento térmico, para atingir a configuração termodinamicamente mais estável (FOLEY, 1995). Verifica-se, a partir dos resultados obtidos, que a neutralização da resina pode ter reduzido a reticulação do material, devido à presença do hidróxido de sódio, levando à uma maior grafitização do material. Esse comportamento é comprovado pela presença da banda G' na amostra VBN1000 (em torno de 2715 cm^{-1}), mais bem definida em comparação à observada para a amostra VBA1000. De acordo com a literatura, a banda G' é, geralmente, notada apenas em amostras de carbono vítreo tratadas termicamente acima de 2000 °C (SARMENTO, 2007). De acordo com Burket, Rajagopalan e Foley (2008), a grafitização é um processo localizado em carbono altamente desordenado.

McNamara et al. (2013) relata a interação de metais alcalinos com o carbono nanoporoso, obtido a partir da resina furfurílica, resultando no aparecimento de regiões de cristalização localizadas dentro do carbono. O processo de grafitização de carbonos envolvendo a interação de um metal ou compostos inorgânicos com a resina fenólica ou furfurílica, entre outras matrizes, já foi estudado anteriormente e foi constatado que a presença dessas impurezas metálicas atua como centros catalíticos na promoção da grafitização (OYA, OTANI, 1979, 1981; OYA, YAMASHITA, OTANI, 1979; MARSH, CRAWFORD, TAYLOR, 1983; WEISWEILER, SUBRAMANIAN, TERWIESCH, 1971).

Tabela 4.14 – Posições das bandas D e G das resinas furfurílicas VBA e VBN carbonizadas a 600 e 1000 °C.

	VBA600	**VBA1000**	**VBN600**	**VBN1000**
Banda D (cm^{-1})	1359,5	1350,1	1355,0	1358,7
Banda G (cm^{-1})	1589,7	1599,2	1592,5	1586,5

A Tabela 4.14 apresenta as posições das bandas D e G das amostras VBA e VBN carbonizadas a 600 °C e 1000 °C. As posições das bandas D e G de um carbono grafítico desordenado ocorrem em torno de 1360 cm^{-1} e 1590 cm^{-1}, respectivamente (TAKAI et al., 2003). A posição da banda G tende a aumentar com o aumento da temperatura de carbonização (TAKAI et al., 2003). A posição da banda D não é muito explorada na literatura, mas observa-se a tendência de deslocamento para valores menores com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Analisando-se os resultados obtidos, somente as amostras processadas a partir da resina ácida (VBA) seguem o comportamento esperado com o aumento do tratamento térmico, ou seja, o deslocamento da banda D para valores menores (de 1360 cm^{-1} para 1350 cm^{-1}) e o deslocamento da banda G para valores maiores (de 1590 cm^{-1} para 1599 cm^{-1}). A amostra VBN apresenta um comportamento oposto, onde as bandas D e G, localizadas a 1355 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} a 600 °C, deslocam-se para 1359 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} a 1000 °C. Esse comportamento pode ser um indicativo da heterogeneidade dessas amostras, com a presença de regiões grafíticas localizadas.

A partir da deconvolução dos espectros Raman em 4 componentes Gaussianas, foi possível calcular 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 (*La*), como apresentado nas Figuras 4.21 a 4.23. A razão I_D/I_G foi calculada tanto pela intensidade da banda quanto pela área, utilizando-se as equações de KW e Cançado (KNIGHT, WHITE, 1989; CANÇADO et al., 2006), respectivamente. A diminuição da razão da intensidade I_D/I_G está relacionada com a diminuição de defeitos estruturais e, consequentemente, a formação de uma estrutura mais ordenada (GONÇALVES, REZENDE, FERREIRA, 2006; CHENG, TSENG, 2010). Entretanto, o comportamento obtido a partir da equação de KW (Figura 4.20) é o inverso do esperado, pois há um aumento da razão I_D/I_G e uma diminuição do *La*. De acordo com Ferrari e Robertson (2000), em sistemas mais desordenados a equação de KW não pode ser aplicada, já que em carbono amorfo o desenvolvimento da banda D indica a tendência de ordenamento, exatamente o

oposto ao que ocorre no grafite. Portanto, o material carbonizado a 600 °C pode não se ajustar à equação de KW, devido à sua estrutura ainda estar bastante desordenada.

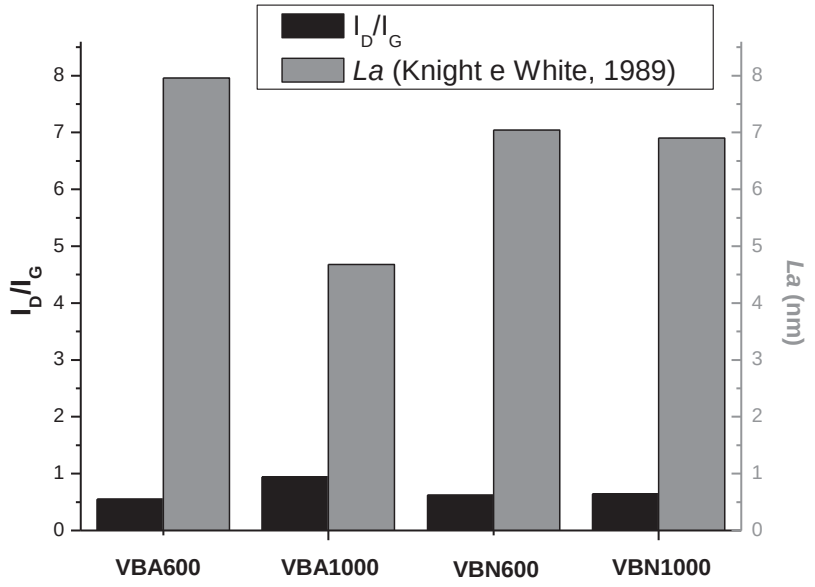


Figura 4.21 - Razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho do cristalito (*La*), calculados a partir da equação de Knight e White (1989) das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000.

A equação de Cançado (Equação 3.7), a qual leva em consideração a razão das áreas das bandas D e G, parece se ajustar melhor ao comportamento esperado. De acordo com Wang et al. (1997), espera-se que microcristalitos grafíticos sejam formados a 600 °C e acima de 700 °C os tamanhos dos cristalitos na resina furfurílica pirolisada aumentam com o aumento do tempo e da temperatura do tratamento térmico. A amostra VBN600 se mostra mais desordenada que a amostra VBA600, porém após a carbonização até 1000 °C a amostra VBN1000 apresenta maior ordenamento e maior tamanho de cristalito do que a amostra VBA1000. Esse fato pode ser explicado pela presença do hidróxido de sódio, que dificulta a reticulação e provoca uma desordem maior no material a 600 °C, quando comparado com a amostra VBA600. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a presença de partículas de NaOH atua como centros catalíticos, resultando em um material carbonoso mais grafitizado. Esse resultado está de acordo com o observado no espectro da amostra VBN1000, a qual apresenta a banda de segunda ordem em 2700 cm^{-1} mais bem definida, o que indica um maior índice de grafitização.

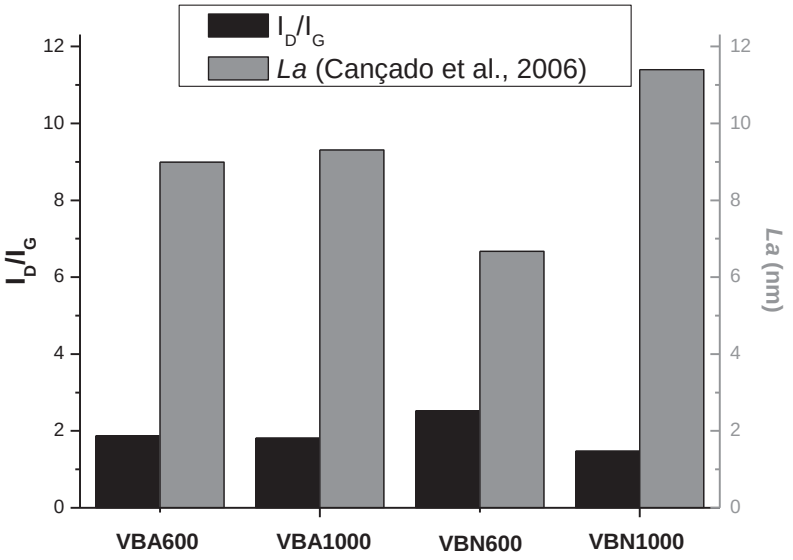


Figura 4.22 - Razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho do cristalito (*La*), calculado a partir da equação de Cançado et al. (2006) das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000 .

A largura a meia altura da banda D (ω_D) das amostras VBA600 e VBN600 reduz significativamente após o tratamento térmico a 1000 °C. A largura a meia altura da banda G (ω_G) também apresenta uma redução para a amostra VBA600, mas há um pequeno aumento no ω_G da amostra VBN600 após o tratamento térmico a 1000 °C. A banda G é menos sensível a variações estruturais, quando comparada com a banda D, sugerindo que o tratamento térmico reduz a população de defeitos e forma uma estrutura mais ordenada (CHENG, TSENG, 2010).

Embora a amostra VBN1000 tenha apresentado indícios de maior grafitização, devido à presença da banda G' em 2715 cm^{-1} e maior *La*, de acordo com a equação de Cançado, outros resultados indicativos de uma estrutura mais ordenada como a posição da banda D e G e ω_G, mostram um resultado oposto. Uma explicação para esse fato é que as regiões grafíticas são localizadas, o que torna as amostras heterogêneas. Portanto, resultados divergentes podem ocorrer.

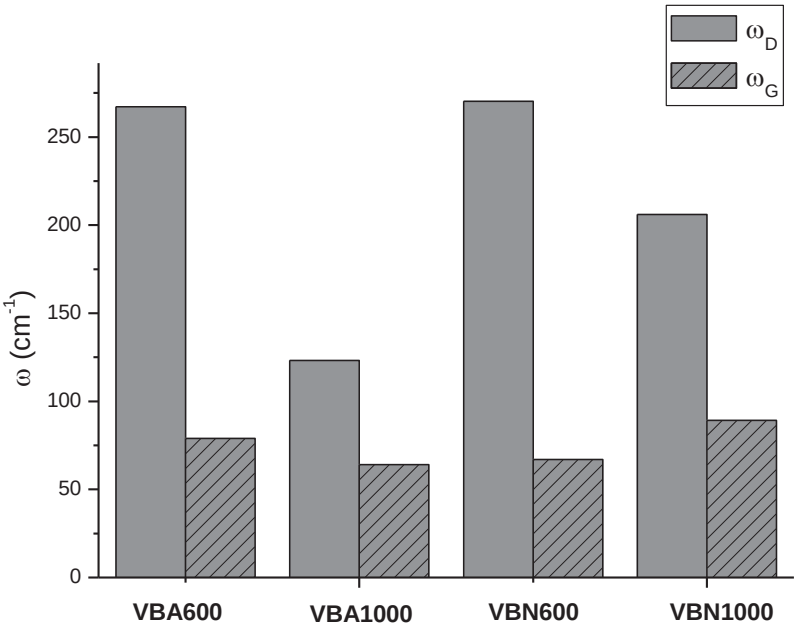


Figura 4.23 – Comportamento da largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G e a razão ω_D/ω_G das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000.

4.1.2.8.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para auxiliar na caracterização estrutural da resina furfurílica VBA e VBN tratadas termicamente a 600 °C e 1000 °C. A Figura 4.24 apresenta os difratogramas de raios X obtidos a partir das amostras VBA600, VBN600, VBA1000 e VBN1000.

Os difratogramas das amostras carbonizadas apresentam duas bandas localizadas em aproximadamente 2θ = 24° e 43,4°, que correspondem, respectivamente, ao espaçamento interplanar (002) e ao espaçamento entre os átomos de carbono contidos em um plano (100). Esse difratograma é típico para carbonos rígidos, que consistem principalmente de estrutura amorfa com grafitização incompleta (CHENG, TSENG, 2010).

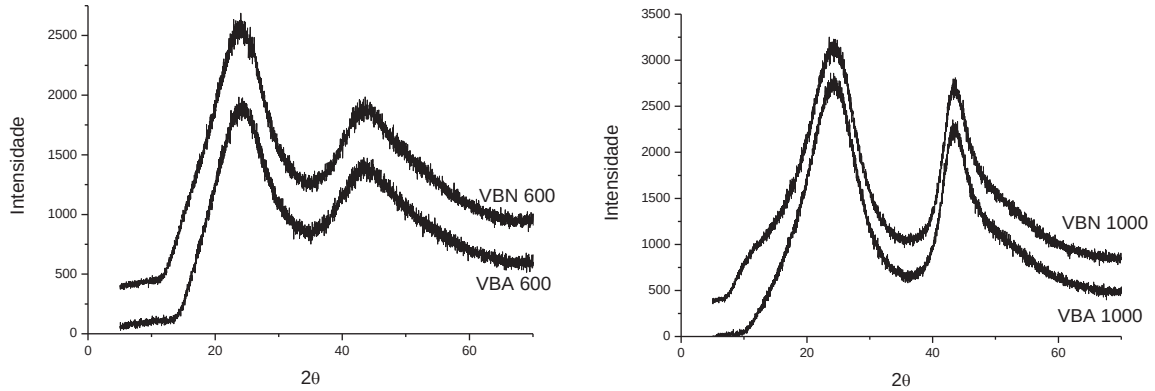


Figura 4.24 – Difratogramas de raios X das amostras VBA e VBN carbonizadas a: (a) 600 °C e (b) 1000 °C.

A Tabela 4.15 apresenta as posições e a largura a meia altura (FWHM) das bandas 002 e 100, o espaçamento interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (*La*) e altura do empilhamento (*Lc*) das amostras tratadas termicamente. Os dados que compõem a Tabela 4.15 foram obtidos a partir da deconvolução dos difratogramas em 4 componentes Gaussianas ou Lorentzianas. Os parâmetros *Lc* e *La* foram calculados a partir da fórmula de Scherrer (Equações 3.4 e 3.5).

Tabela 4.15 – Parâmetros das bandas 002 e 100 e valores da distância interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (*La*) e altura do empilhamento (*Lc*) das amostras VBA600, VBA1000, VBN600 e VBN1000.

Amostra	**2θ (°) banda 002**	**2θ (°) banda 100**	**$W_{1/2}$ (°) 002**	**$W_{1/2}$ (°) 100**	**d_{002} (nm)**	***Lc* (nm)**	***La* (nm)**
VBA600	23,2	43,2	9,16	8,41	0,38	0,87	2,08
VBA1000	24,1	43,4	8,12	4,28	0,37	0,99	4,09
VBN600	23,8	43,4	11,2	16,0	0,37	0,71	1,09
VBN1000	24,2	43,7	8,07	4,43	0,37	0,99	3,95

Observa-se que, os valores de FWHM das bandas 002 e 100 tendem a diminuir com o aumento da temperatura do tratamento térmico, enquanto a intensidade da banda aumenta, sugerindo que a estrutura grafítica se torna mais significativa na estrutura local, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O espaçamento interplanar (d_{002}) é tradicionalmente utilizado para calcular o grau de grafitização. Maiores domínios grafíticos tendem a dar menor distância interplanar, uma vez que as folhas grafíticas hexagonais planas podem se empilhar mais facilmente formando camadas densas, ao contrário do

empacotamento de folhas defeituosas, ou seja, menos planas (TAKAI et al., 2003). Valores de d_{002} > 0,35 nm estão relacionados com materiais desordenados (CUESTA et al., 1998), portanto os valores obtidos neste estudo estão dentro dessa classe de materiais. Os valores de d_{002} apresentaram pequena variação entres as amostras VBA600 e VBA1000 e nenhuma variação entre as amostras VBN600 e VBN1000. De acordo com 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. Portanto, o valor de d_{002} das amostras tratadas termicamente até 1000 °C se mostram acima do esperado, com d_{002} = 0,37 nm. Já os valores de *La* e *Lc* das amostras VBA1000 e VBN1000, obtidos neste trabalho, estão abaixo do valores apresentados na literatura, com La = 4,0 nm e Lc = 1,0 nm, para ambas as amostras. Quanto maior o valor de *La* e *Lc*, maior é a acomodação das lamelas na estrutura do material, a qual está associada com o índice de grafitização, que aumenta com a temperatura de tratamento térmico (BALDAN et al., 2007).

A Figura 4.25 apresenta o comportamento de *La* obtido a partir de difração de raios X e espectroscopia Raman, das amostras processadas com a resina furfurílica utilizando as equações de KW, 1989; Cançado et al., 2006 e a fórmula de Scherrer.

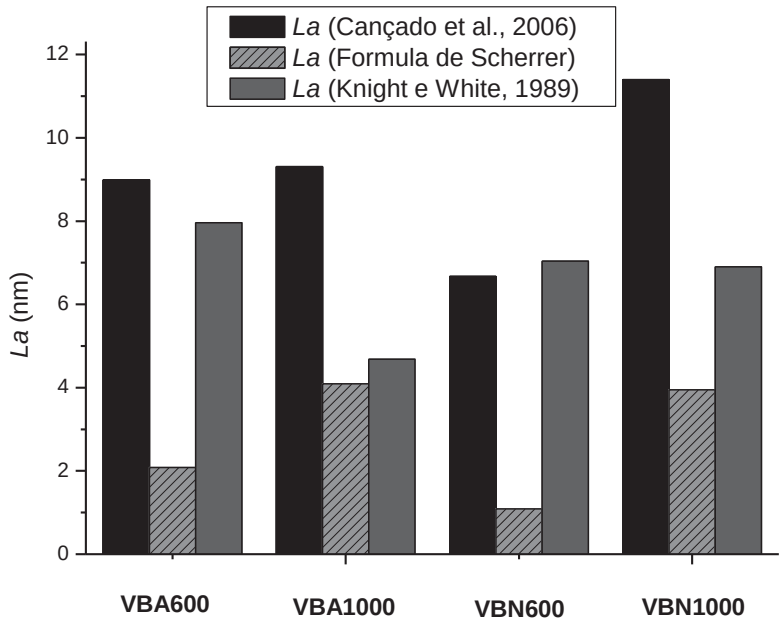


Figura 4.25 – Valores de La obtidos a partir da Equação de Knight e White, 1989; Cançado et al., 2006 e Formula de Scherrer das amostras VBA e VBN tratadas termicamente a 600 °C e 1000 °C.

Comparando-se as informações fornecidas pelas técnicas de Raman e difração de raios X, observa-se que os valores de *La* obtidos pelas diferentes equações são bastante divergentes.

A amostra VBN1000 não apresenta o maior *La* pela Fórmula de Scherrer, diferentemente do *La* calculado pela Equação de Cançado. Desse modo, a partir dos resultados de difração de raios X não é possível afirmar se a neutralização da resina aumenta o índice de grafitização do material, mas devido aos valores próximos de *La* para as amostras VBA1000 e VBN1000, o NaOH pode ser utilizado como reagente para neutralizar a resina furfurílica, sem influenciar negativamente na sua estrutura cristalina.

De acordo com Cuesta et al. (1998), a fórmula de Tuinstra e Koenig (generalizada por KW) é válida somente como uma primeira aproximação para o cálculo do *La*, e erros maiores que 100% são possíveis, portanto é recomendável o uso da técnica de difração de raios X para calcular o *La*. Deve-se ter em mente que o cálculo de *La* por Raman é somente uma estimativa do tamanho de cristalito, portanto os valores de La obtidos por Raman e difração de raios X não podem ser comparados.

4.2 Poliarilacetileno

Este item apresenta a síntese do monômero 1,4-dietinilbenzeno, do pré-polímero poliarilacetileno e a obtenção e caracterização do carbono vítreo monolítico.

4.2.1 Caracterização do 1,4-dietinilbenzeno

O espectro de ^{1}H NMR apresentado na Figura 4.26 confirma a obtenção do 1,4-DEB pelos sinais dos prótons em δ = 7,44 ppm (s, 4H, prótons aromáticos) e δ = 3,17 ppm (s, 2H, ≡C-H). O cálculo da integração do número de prótons, que é de 1 e 2,15, mostra concordância com a proporção esperada (1:2).

Na Figura 4.27 é apresentado o espectro de FT-IR do monômero 1,4-dietinilbenzeno, que confirma os resultados de ^{1}H NMR encontrados, quanto à obtenção do mesmo, pela presença das bandas características dos alcinos em 3267 cm^{-1} (estiramento C≡C-H) e 2101 cm^{-1} (estiramento -C≡C-). A banda em 827 cm^{-1} está relacionada com a do benzeno p-dissubstituído.

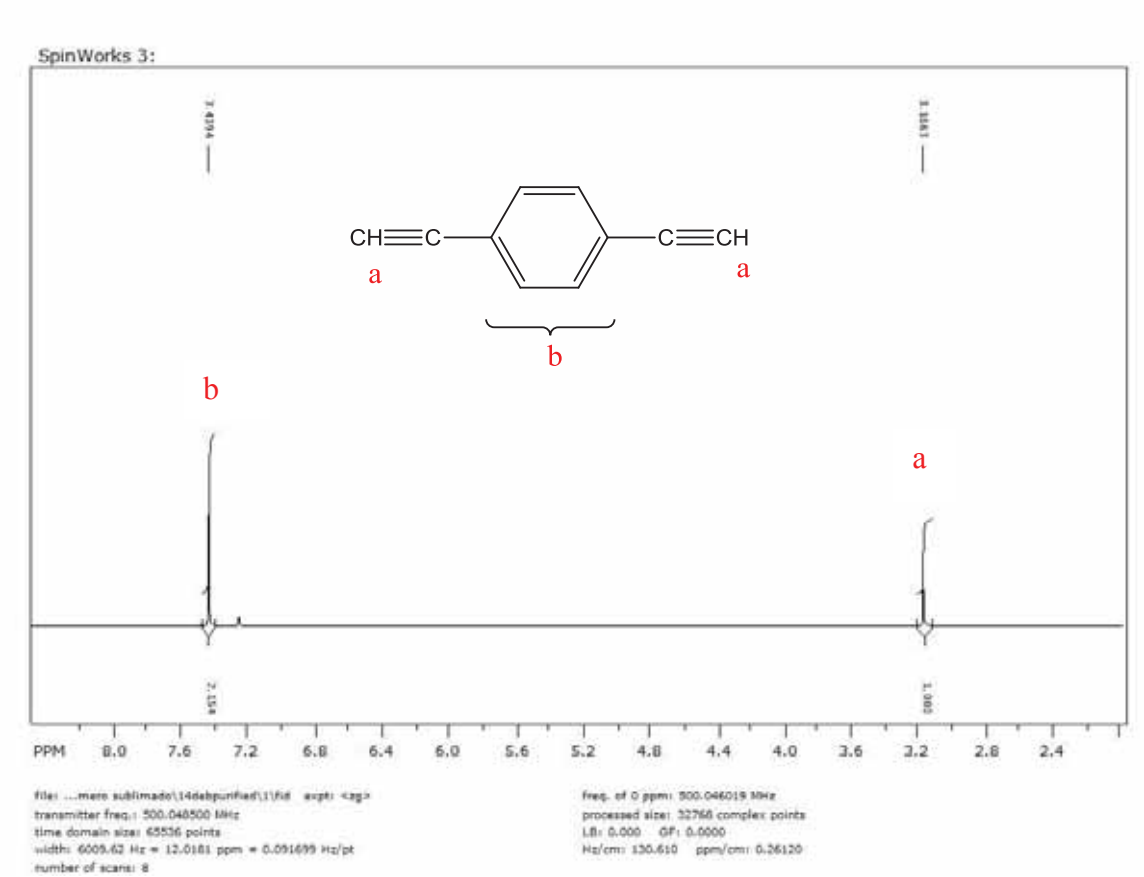


Figura 4.26 - Espectro de ^{1}H NMR do 1,4-dietinilbenzeno.

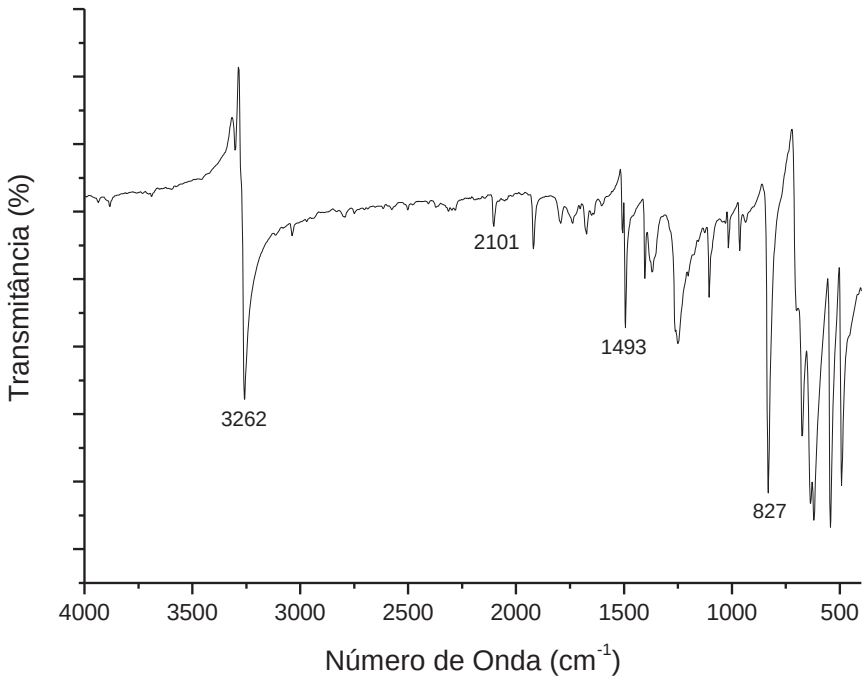


Figura 4.27 - Espectro de FT-IR do 1,4-dietinilbenzeno.

Os resultados provenientes de DSC para o 1,4-DEB são apresentados na Figura 4.28, a qual mostra o pico endotérmico em torno de 100 °C, atribuído à fusão do 1,4-DEB e um pequeno pico exotérmico, que evidencia o início e o final da reação de cura em, aproximadamente, 140 °C e 200 °C, respectivamente. A literatura (TSENG, CHEN, CHANG, 2009; WANG, ZHAO, 2007) menciona a cura altamente exotérmica do monômero dietinilbenzeno, de cerca de -1730 J/g, que pode refletir no perigo de explosão durante o seu processamento. No entanto, a entalpia de cura obtida neste estudo foi de -128 J/g, devido ao uso de um porta-amostra de alumínio não hermético durante as análises de DSC, o que possibilita a perda de calor durante a análise.

A curva de perda de massa do 1,4-DEB, proveniente da análise de TGA, apresentada na Figura 4.29, mostra a elevada volatilidade do monômero em torno de 100 °C, perdendo quase 80% em massa. Esta temperatura coincide com a temperatura de fusão do monômero e mostra que antes de serem expostos a elevadas temperaturas, os monômeros precisam formar ligações cruzadas para prevenir a sua vaporização. Este comportamento realça a necessidade em se trabalhar com o pré-polímero, tanto para liberar parte do calor da reação, quanto para evitar a perda de monômeros, pelo fato do 1,4-DEB ser muito volátil.

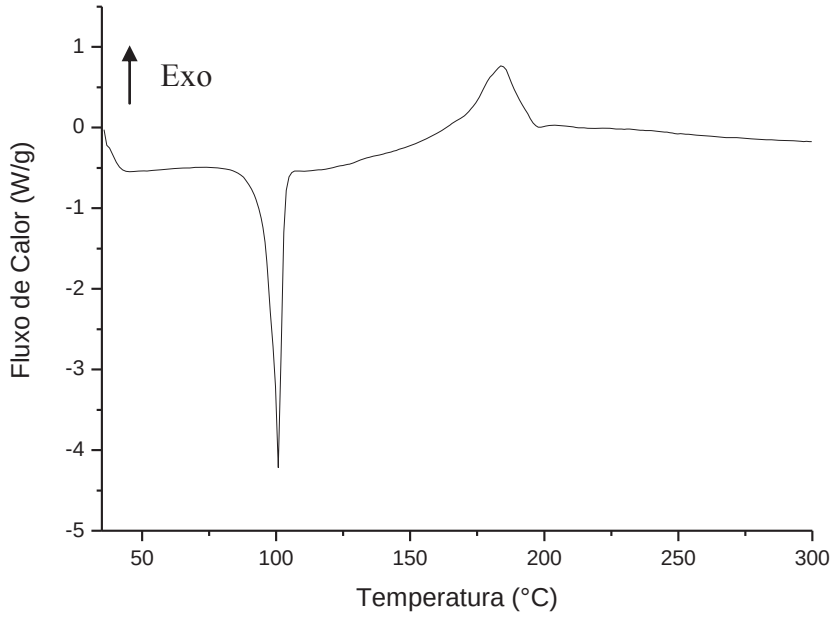


Figura 4.28 - Curva de DSC do 1,4-DEB.

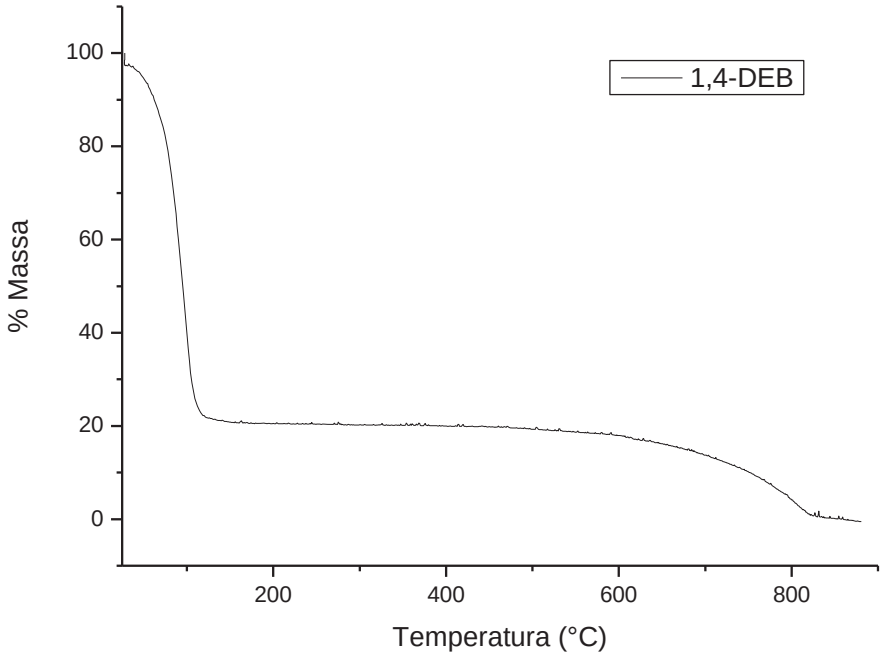


Figura 4.29 – Curva de TGA do monômero 1,4-DEB.

4.2.2 Caracterização do pré-polímero poliarilacetileno

A Tabela 4.16 mostra os resultados de rendimento da reação, da massa molar numérica média (Mn), do índice de polidispersividade (PDI) e do teor de carbono fixo dos pré-polímeros, obtidos a partir da reação térmica com diferentes quantidades de catalisador de níquel. Observa-se que, os polímeros obtidos por reação térmica possuem os menores rendimentos, além de necessitarem de um tempo de reação muito elevado. A reação térmica também proporciona polímeros com elevada massa molar numérica média e maiores índices de polidispersividade.

Tabela 4.16 - Condições de reação e resultados de rendimento, da massa molar numérica média (Mn) e do índice de polidispersividade (PDI).

PAA	Tempo de reação	Rendimento (%)	Mn (g/mol)	PDI
Reação térmica	45h	36,2%	2619	2,62
Reação térmica	50h	39,0%	1847	4,09
10% Ni	5h	52,8%	1044	3,55
13%Ni	2h30min	42,0%	1118	2,72
13%Ni	3h30min	70,7%	1065	3,82
16%Ni	2h30min	72,6%	1155	2,98
19%Ni	1h	42,0%	1260	2,43
19%Ni	2h	77,2%	1217	2,31

O catalisador de Ni acelera, significativamente, a velocidade da reação, que ocorre principalmente por ciclotrimerização, sendo, portanto, o modo mais eficiente. A quantidade de catalisador de níquel e o tempo de reação foram ajustados, de forma a se obter um bom rendimento, sem que o polímero atingisse a gelificação. Observa-se que, com o aumento da porcentagem de catalisador de Ni, há uma redução no tempo de reação, com um rendimento da reação de até 77,2%, utilizando, para isto, 19% de Ni.

Em relação à massa molar deve-se considerar que os resultados obtidos são somente uma estimativa, já que o padrão utilizado é o poliestireno, um polímero linear; enquanto que o PAA é um polímero ramificado. Vale mencionar, entretanto, que o PAA resultante da polimerização térmica leva a estruturas variadas, devido à existência de diferentes mecanismos além da ciclotrimerização, tais como, acoplamento Strauss, produtos Diels-Alder, trímeros, tetrâmeros, naftalenos e polímeros conjugados (QI et al., 2009; TSENG, CHEN, CHANG, 2009; SWANSON, FLEMING, HOFER, 1992). Desse modo, a presença de defeitos estruturais, como as cadeias de alquila formadas na polimerização térmica, leva à obtenção de uma estrutura menos emaranhada, o que permite valores de massa molar mais próximos dos reais, como pode ser observado na Tabela 4.16.

O cloreto de lítio foi utilizado nas análises de GPC objetivando quebrar agregados e estabilizar o volume das macromoléculas. A Tabela 4.17 apresenta os resultados de massa molar e a polidispersividade de alguns pré-polímeros, sem o uso do LiCl. A partir dos resultados encontrados, observa-se que houve um aumento na massa molar e uma redução na polidispersividade, após a adição do LiCl. Esta variação foi mais significativa nos polímeros catalisados com 19% de Ni e pode estar relacionada com a baixa solubilidade que este polímero apresentou em THF e que foi melhorada com a adição do LiCl.

Tabela 4.17 - Valores de massa molar das amostras de PAA antes e após a adição do LiCl.

PAA	Tempo de reação	Mn (g/mol) s/ LiCl	PDI s/ LiCl	Mn (g/mol) c/ LiCl	PDI c/ LiCl
13% Ni	3h30min	950	3,86	1065	3,82
16% Ni	2h30min	921	3,67	1155	2,98
19% Ni	1h	533	3,73	1260	2,43
19% Ni	2h	501	4,27	1217	2,31

Com base no tempo de reação e no rendimento dos pré-polímeros obtidos, optou-se por trabalhar com concentrações de catalisador de Ni de 13%, 16% e 19%, e nos tempos de reação nos quais se obteve um rendimento superior a 70%. Utilizando-se a concentração de 10% de catalisador tem-se um tempo de reação longo (5h) e um baixo rendimento (52,8%). As reações com 19% de catalisador ocorrem em um tempo de reação mais curto e com uma maior conversão do monômero. Logo, nesta condição tem-se um maior rendimento, com a formação de um polímero com menor solubilidade. A baixa solubilidade do pré-polímero pode não ser vantajosa em alguns tipos de processamento e aplicações, tais como moldagem por transferência de resina e processos convencionais de cura (WANG, ZHAO, 2007; WANG, LI, GU, ZHANG, 2010; LIU et al., 2008).

Outra característica observada no pré-polímero com 19% de Ni é a sua larga distribuição de massa molar, verificada pela presença de dois picos exotérmicos na análise de calorimetria exploratória diferencial. Esta larga distribuição de massa molar não é observada por GPC, pois as cadeias poliméricas insolúveis ficam retidas no filtro antes de serem injetadas, enquanto que nas análises por DSC toda a porção é analisada. As curvas de DSC dinâmicas dos pré-polímeros com diferentes quantidades de catalisador de Ni estão apresentadas na Figura 4.30. O pré-polímero com 16% de Ni também apresenta um leve

abaulamento (indicado pela seta), que pode estar relacionado com a larga distribuição de massa molar. Este comportamento não é observado quando se utiliza 13% de catalisador de Ni.

A Tabela 4.18 apresenta os valores obtidos de temperatura de *onset*, pico e *endset* dos pré-polímeros analisados. A formação das ligações cruzadas para o pré-polímero com 13% de Ni se inicia em 133 °C e finaliza em 281 °C. Devido à larga distribuição de massa molar do polímero com 19% de Ni, a temperatura de *onset* se inicia em 117 °C e a temperatura de *endset* finaliza em 296 °C, ou seja, a cura também se estende por uma faixa mais larga de temperaturas, em relação ao pré-polímero com 13% de Ni. O valor de entalpia pode ser correlacionado com a quantidade de grupos acetilenos residuais (TSENG, CHEN, CHANG, 2009). Quanto maior o valor de entalpia, maior é a quantidade de grupos acetilenos terminais no pré-polímero e quanto menor esse valor tem-se uma reação exotérmica mais controlada durante a cura. Portanto, os resultados mostram que o pré-polímero com 19% de Ni tem a cura mais controlada, enquanto os pré-polímeros com 13% e 16% de Ni apresentam maiores quantidades de grupos acetilenos residuais.

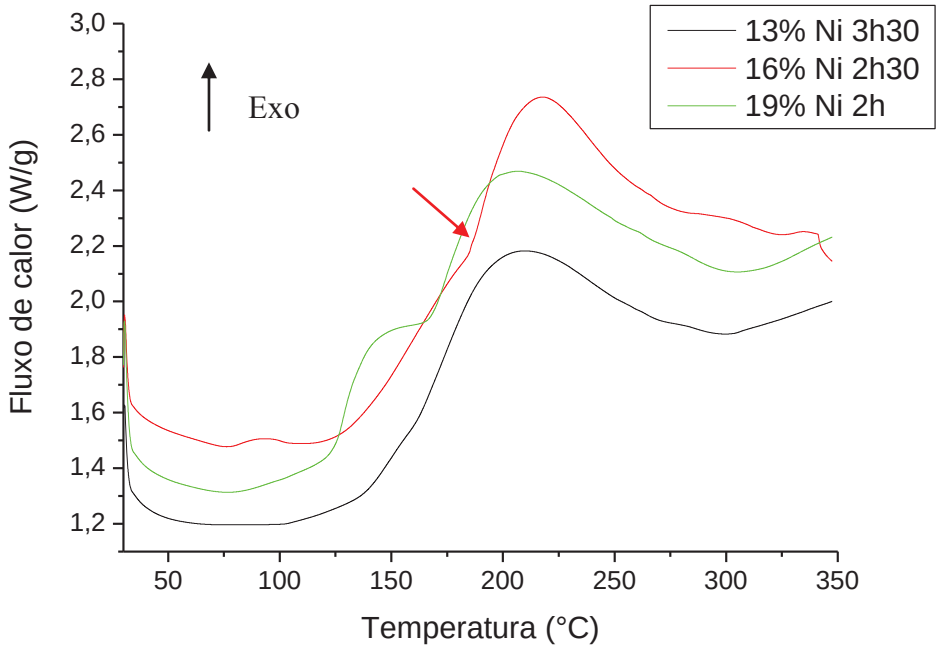


Figura 4.30 - Curvas de DSC do pré-polímero PAA obtido com diferentes quantidades do catalisador Ni.

Tabela 4.18 - Temperatura de *onset*, pico, *endset* e variação de entalpia dos pré-polímeros PAA.

PAA	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH (J/g)
13% Ni 3h30	133,2	202,5	280,8	297,5
16% Ni 2h30	128,1	214,0	282,8	274,7
19% Ni 2h	117,0	205,8	296,2	213,9

4.2.3.1 Análise por ^{1}H NMR

A Figura 4.31 mostra o espectro de ^{1}H NMR do pré-polímero com 13% do catalisador de Ni. Os sinais encontrados no ^{1}H NMR estão de acordo com o reportado na literatura (TSENG, CHEN, CHANG, 2009) e são similares para todos os pré-polímeros, independente da concentração de catalisador de Ni utilizada. Os picos de ressonância encontrados entre 7,1 - 7,8 ppm são atribuídos aos prótons ligados aos anéis aromáticos. Os prótons do acetileno (≡C-H) aparecem em 3,1 - 3,3 ppm, os quais também confirmam a presença de grupos acetilenos terminais no pré-polímero. Na reação com Ni, embora a principal reação seja a partir da ciclotrimerização, pequenas reações laterais, tais como polimerização via radical livre linear ou ramificada, podem ocorrer. É possível notar a presença de pequenos picos em 1,3 e 2,1 ppm, relativos às reações laterais (ver Figura 2.12) .

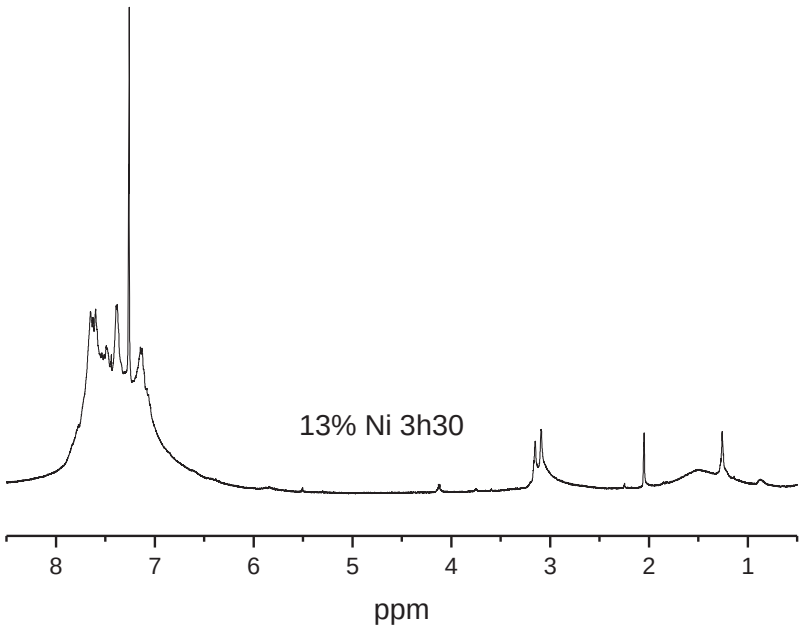


Figura 4.31 - Espectro de ^{1}H NMR representativo da reação com catalisador de Ni.

4.2.3.2 Análise FT-IR

A Figura 4.32 apresenta os espectros de FT-IR dos pré-polímeros de PAA obtidos com diferentes quantidades de catalisador de níquel. As bandas em 3023 cm^{-1} (estiramento C-H) e em 1601, 1508, 1476 cm^{-1} (estiramento C-C aromático) são características da presença do anel benzênico. A banda em 823 cm^{-1}, de C-H aromático, é relativa à para-substituição do anel benzênico para o produto em questão. A banda característica do grupo acetileno aparece em 3292 cm^{-1} (estiramento C-H) e a tripla ligação do composto monossubstituído em 2112 cm^{-1} (estiramento -C≡C-). Todos os espectros obtidos foram similares entre si para as diferentes quantidades utilizadas de catalisador (CHERKASHIN, KISILITSA, BERLIN, 1967; TOMASSETI et al., 1989; TSENG, CHEN, CHANG, 2009).

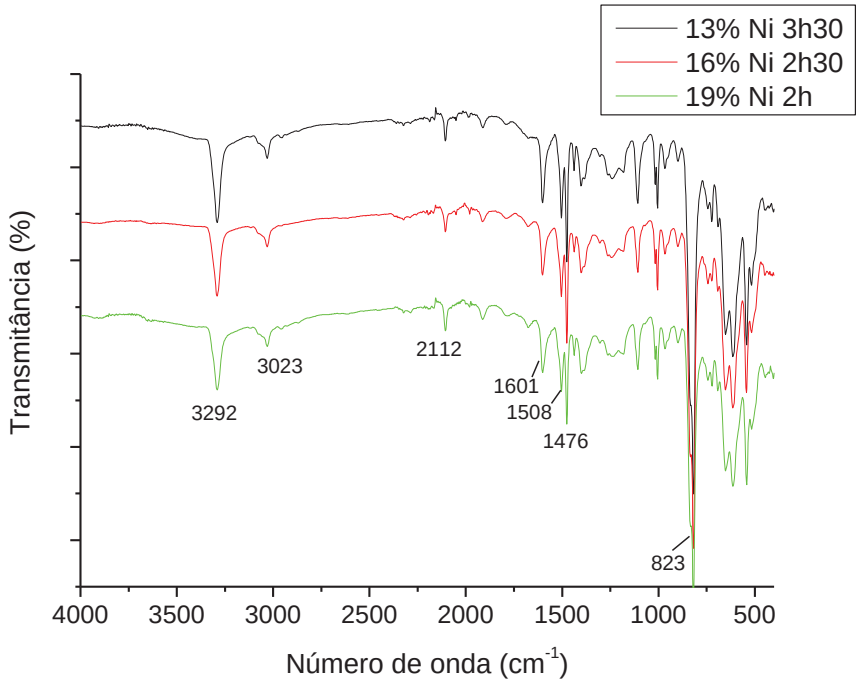


Figura 4.32 - Espectro de FT-IR dos pré-polímeros de PAA.

4.2.3.3 Análise termogravimétrica

Assim como foi realizado para a resina furfurílica, os teores de carbono fixo dos pré-polímeros de PAA foram também determinados a partir de análises termogravimétricas, sendo esta uma medida essencial para se determinar a aplicabilidade do poliarilacetileno como precursor do carbono vítreo.

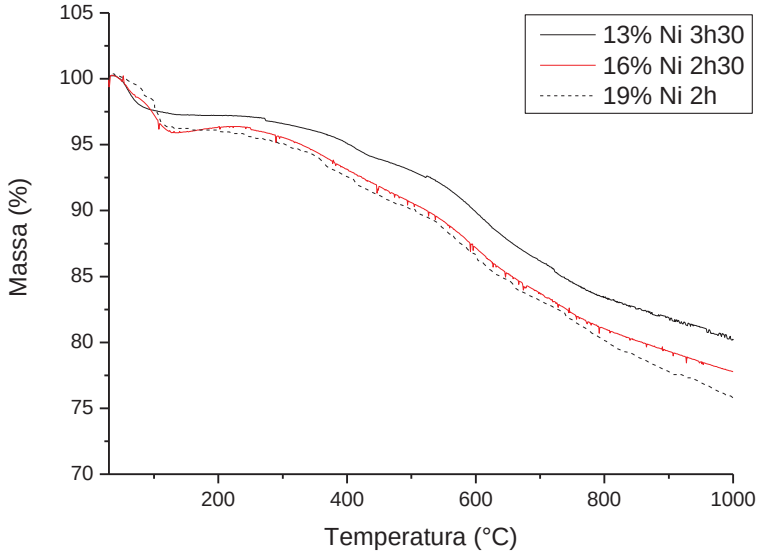


Figura 4.33 – Curvas de TGA dos pré-polímeros PAA estudados.

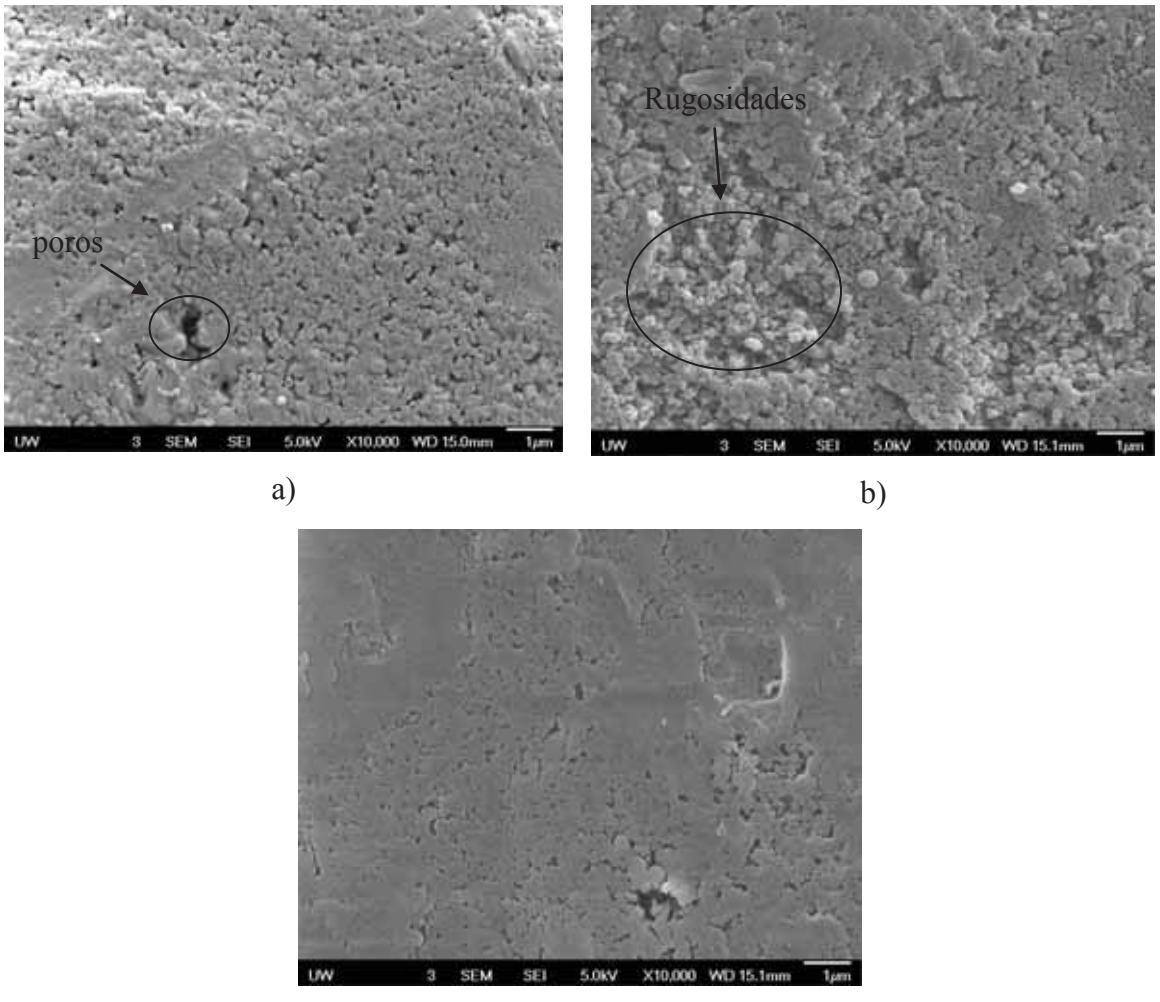
Tabela 4.19 – Teor de carbono fixo dos pré-polímeros PAA a 1000 °C.

PAA	Teor de carbono fixo (%)
13% Ni 3h30	80,2
16% Ni 2h30	77,8
19% Ni 2h	75,7

A Figura 4.33 apresenta as curvas de TGA dos pré-polímeros catalisados com 13, 16 e 19% de Ni e na Tabela 4.19 encontram-se apresentados os teores de carbono fixo obtidos a 1000 °C. As curvas com 16 e 19% de Ni apresentam um perfil de perda de massa semelhante, com uma perda em torno de 4% entre 50 °C e 128 °C. A amostra com 13% de Ni apresenta uma perda de massa inicial menor, sendo esta de, aproximadamente, 2,5% entre 50 °C e 100 °C e maior estabilidade térmica, quando comparada às demais amostras analisadas. A perda inicial de massa, determinada para as amostras com 16% e 19% de Ni, pode estar relacionada com a volatilização dos oligômeros de baixa massa molar, presentes em maior quantidade nessas amostras. Acima de 400 °C, a perda de massa pode estar relacionada à liberação de CH_4 e H_2, já que o polímero contém somente moléculas de carbono e hidrogênio em sua estrutura. A maior estabilidade térmica apresentada pela amostra com 13% de Ni, a partir de 110 ºC, pode ser atribuída à presença de grupos acetilenos residuais, confirmados pelas análises de DSC. Os grupos acetilenos terminais podem estar auxiliando na formação das ligações cruzadas, proporcionando um aumento na estabilidade térmica.

4.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura do pré-polímero

Os pré-polímeros obtidos na forma de pó foram comprimidos em uma prensa utilizando-se um molde circular e as superfícies das amostras foram analisadas por SEM. A Figura 4.34 apresenta as micrografias representativas da superfície dos pré-polímeros com aumento de 10.000x. A partir destas análises, observa-se que houve uma melhor compactação para o pré-polímero com 19% de Ni, devido à aparência mais lisa de sua superfície, o que pode estar relacionado com a sua maior polidispersividade, que favorece um melhor empacotamento do material. As amostras com 13% e 16% de Ni apresentam aglomerações de forma irregular, com pequenos poros e maior rugosidade.



a) b)

c)

Figura 4.34 - SEM com aumento de 10.000 x da superfície das pastilhas de PAA sintetizadas com diferentes concentrações de catalisadores: a) 13% Ni; b) 16% Ni; c) 19% Ni.

A Figura 4.35 apresenta micrografias da seção transversal das amostras de PAA fraturadas. Nessas imagens representativas, com aumento de 10.000x, é possível observar que o PAA com 13% de Ni apresenta uma textura mais fina, provavelmente devido à menor massa molar das cadeias poliméricas. As amostras com 16% e 19% de Ni apresentam agregados maiores e uma superfície com textura mais grosseira. Apesar da rugosidade apresentada pelas amostras é possível detectar pequenos poros, como os indicados pelas setas. Os poros apresentam dimensão de aproximadamente 0,1 μm.

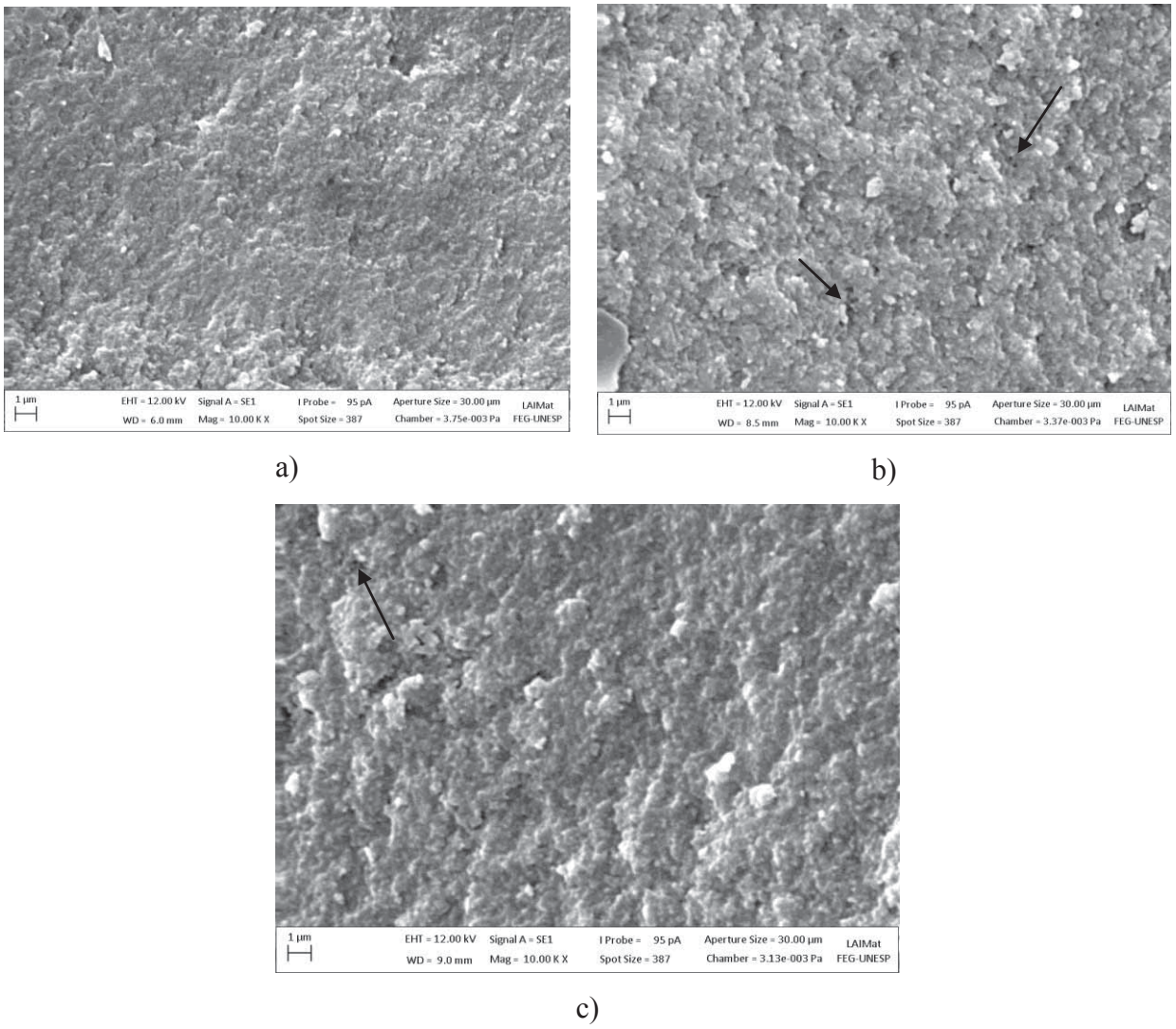


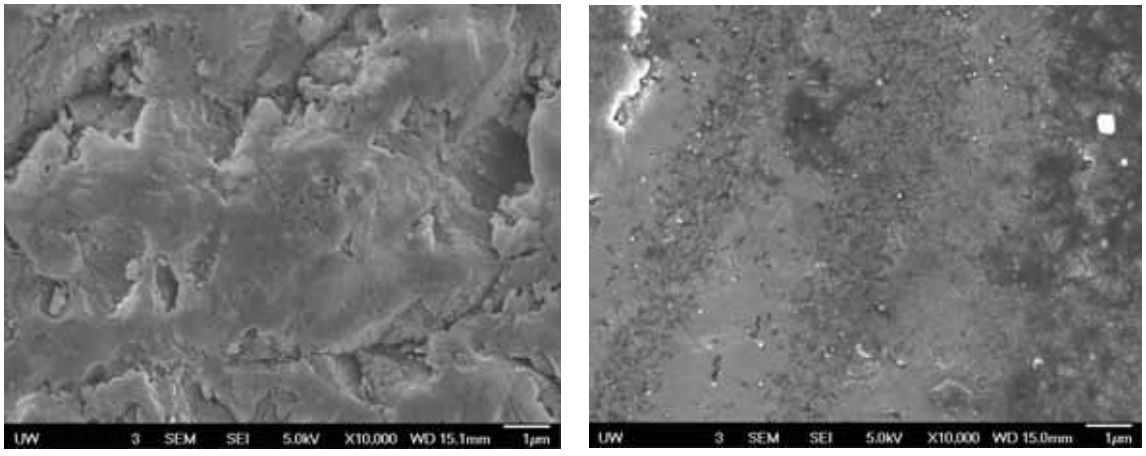
Figura 4.35 – SEM com aumento de 10.000x da seção transversal das pastilhas de PAA sintetizadas com diferentes concentrações de catalisadores: a) 13% Ni; b) 16% Ni; c) 19% Ni.

4.2.3 Caracterização do carbono vítreo monolítico

Para o processamento do carbono vítreo monolítico, decidiu-se trabalhar somente com o pré-polímero com 13% de Ni, tendo em vista a sua baixa polidispersividade e menor massa molar, o que possibilita alguma mobilidade e acomodação das cadeias durante o processo de carbonização. Este pré-polímero também apresenta o maior teor de carbono fixo e maior estabilidade térmica, quando comparado com os catalisados com 16% e 19% de Ni. A seguir são apresentados os resultados da caracterização do carbono vítreo monolítico por SEM, espectroscopia Raman, difração de raios X e propriedades termofísicas.

4.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura do carbono vítreo monolítico

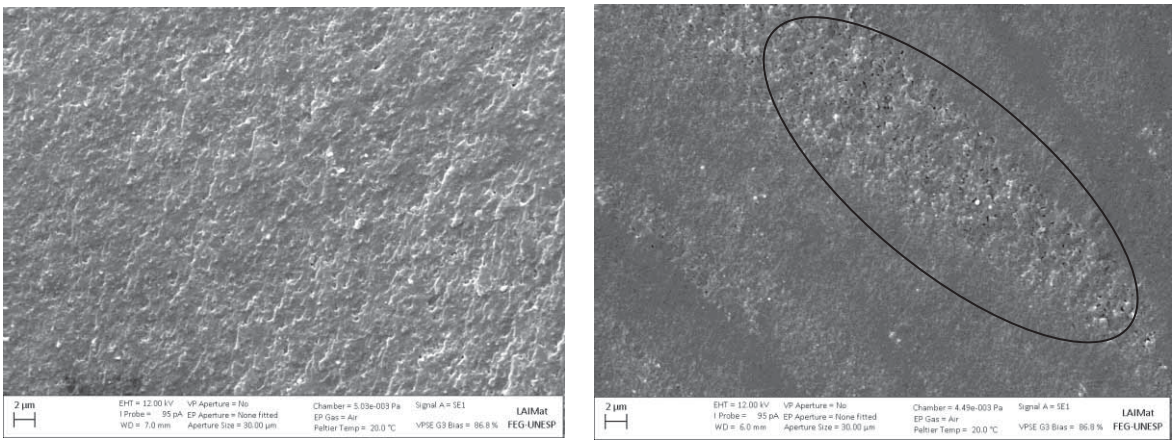
A Figura 4.36 apresenta a morfologia superficial do material tratado termicamente a 600 °C (PAA600) e 1000 °C (PAA1000), com ampliação de 10.000x. Nota-se que, a 600 °C a superfície da amostra não apresenta, na ampliação utilizada, a presença de porosidade decorrente da má compactação, somente alguma rugosidade superficial. Após a carbonização até 1000 °C, a superfície do CV se mostra lisa e bem compactada. Este efeito pode ser explicado pela contração que o material sofre durante a carbonização e à boa acomodação das cadeias carbônicas no material final, atribuída à suposta flexibilidade das cadeias poliméricas precursoras. Após o tratamento térmico a 600 °C, o material resultante apresenta uma redução de cerca de 4% no seu diâmetro, sendo que a 1000 °C esta redução foi mais significativa, de até 8%.



a) b)

Figura 4.36 – SEM da superfície do PAA tratado termicamente com ampliação de 10.000x: a) PAA600 e b) PAA1000.

A morfologia da seção transversal das amostras PAA600 e PAA1000 (Figura 4.37) mostra uma superfície com aglomerados mais uniformes e alguns pequenos poros. A amostra PAA1000 apresenta uma região proveniente da área fraturada com maior concentração de poros (região destacada), que pode ser decorrente da má compactação do polímero. Em comparação com as amostras processadas a partir da resina furfurílica, a quantidade e o tamanho dos poros apresentados pelo PAA são, significativamente, menores, já que o uso da resina furfurílica proporcionou materiais com poros em torno de 5 μm e o PAA apresenta poros em torno de 0,1 μm. Portanto, a análise de imagens não foi realizada nas amostras de PAA.



a) b)

Figura 4.37 – SEM da seção transversal do PAA com ampliação de 5.000x: a) PAA600 e b) PAA1000.

4.2.4.2 Espectroscopia Raman

A Figura 4.38 mostra o espectro Raman a 785 nm do pré-polímero PAA e do material tratado termicamente a 600 °C. Durante esta avaliação, o pré-polímero apresentou uma forte fluorescência dificultando a obtenção deste espectro. O PAA600 também não apresentou uma boa resolução a 785 nm. Já o material carbonizado a 1000 °C apresenta duas bandas bem definidos em torno de 1300 cm^{-1} e 1590 cm^{-1}, que correspondem às bandas D e G, respectivamente. Estas bandas aparecem tanto em laser com comprimento de onda de 785 nm, quanto em laser a 514 nm, como mostra a Figura 4.39 e são contribuições características do carbono vítreo.

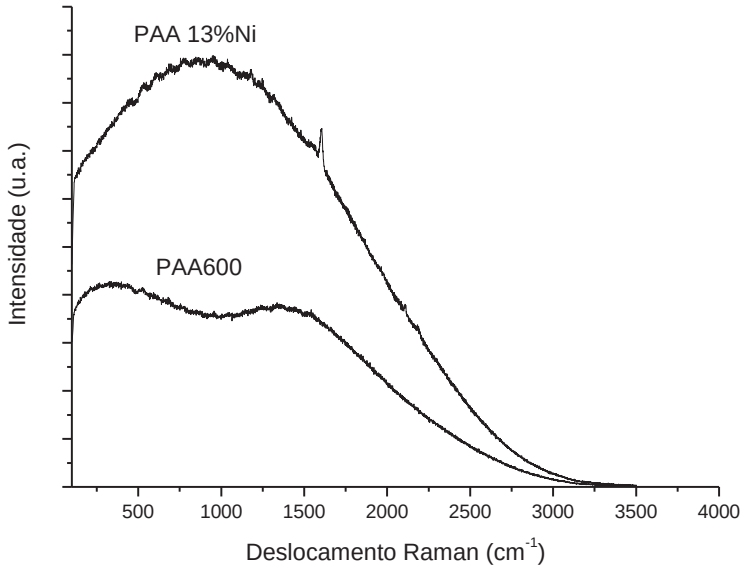


Figura 4.38 – Espectros Raman a 785 nm do pré-polímero 13% Ni e PAA600.

A posição da banda G tende a ser a mesma para os dois comprimentos de onda, já que este consiste de um processo de primeira ordem, enquanto a banda D tem sua posição deslocada para números de onda menores, quando se utiliza comprimentos de onda maiores, devido ao processo de dupla ressonância (LOBO et al., 2005). A Figura 4.39 ainda expõe a inversão das intensidades das bandas D e G, ou seja, em comprimentos de onda maiores, a intensidade da banda D se torna maior que a da banda G. Nota-se, também, o aparecimento de uma banda larga, estando esta entre 2500 e 3700 cm^{-1}, quando se utiliza o laser a 514 nm. Geralmente, a largura desta banda é uma boa indicação da progressiva instalação do ordenamento cristalino tridimensional (DUBOIS et al., 2000).

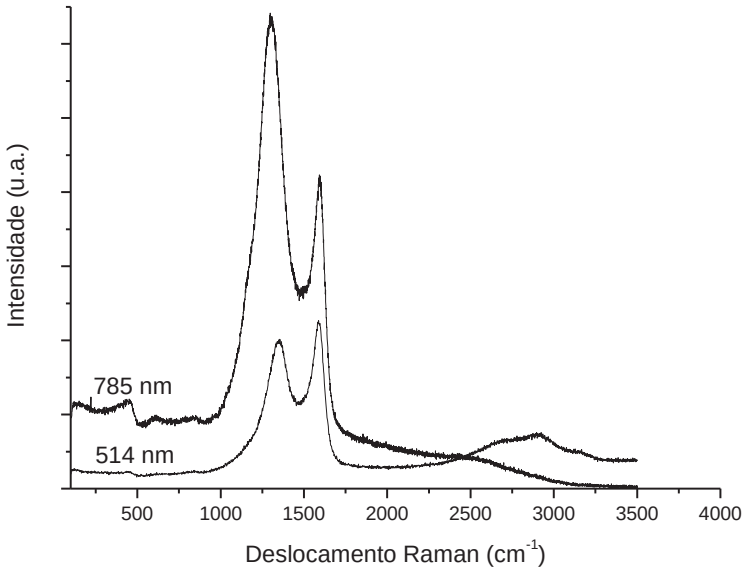


Figura 4.39 – Espectros Raman a 514 nm e 785 nm do PAA1000.

Utilizando o laser a 514 nm foi possível obter um sinal com melhor resolução e intensidade para o PAA600, como mostra a Figura 4.40. A partir desta nova avaliação, é possível notar a presença das bandas características do carbono vítreo, embora um pouco mais desordenada, quando comparadas ao PAA1000 e a resina furfurílica tratada termicamente a 1000 °C (VBA1000), mas ainda semelhante ao espectro da resina furfurílica tratada termicamente a 600 °C (VBN600). Callstrom et al. (1990) reportaram a obtenção de um carbono vítreo obtido a baixa temperatura (600 °C), com o uso de precursores dietinil aromáticos. O trabalho de Callstrom e colaboradores mostra, por meio dos resultados de densidade, módulo elástico, condutividade elétrica e espectroscopia Raman, que os materiais processados são muito similares ao carbono vítreo comercial obtido a 1000 °C. As vantagens na obtenção de carbono vítreo a temperaturas mais baixas são, principalmente, economia de tempo e menores gastos com energia elétrica durante o tratamento térmico.

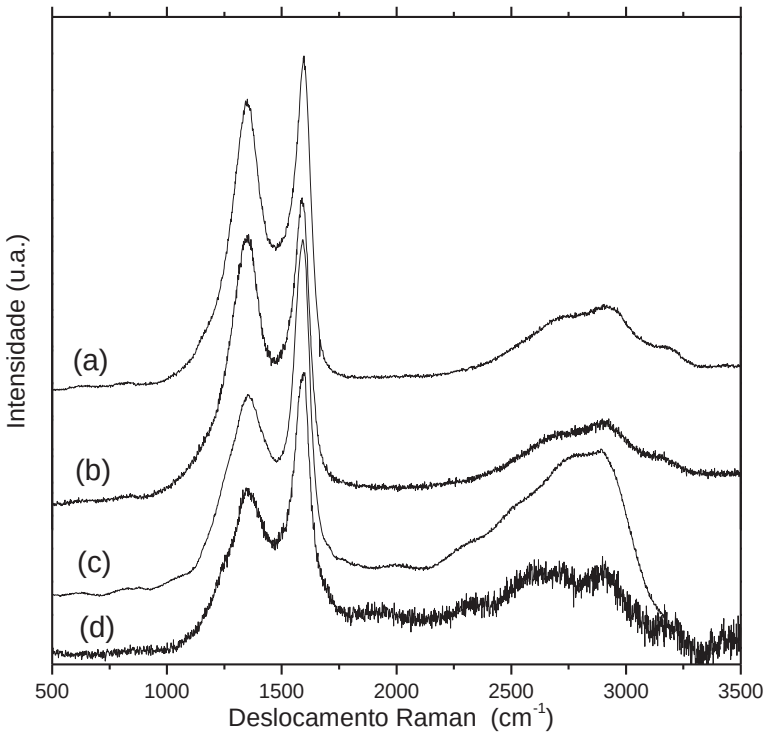


Figura 4.40 – Espectros Raman a 514 nm do: a) VBA1000, b) PAA1000, c) VBA600 e d) PAA600.

Para uma comparação mais efetiva dos espectros obtidos a partir das resinas PAA e furfurílica, tratadas termicamente a 600 °C e 1000 °C, a Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos após a deconvolução dos espectros. Para uma melhor visualização, as Figuras 4.41 mostram os resultados da razão I_D/I_G e *La* obtidos a partir da equação de KW e Cançado (Equações 3.6 e 3.7). A Figura 4.42 mostra o gráfico com os valores de ω_D e ω_G.

Comparando-se a posição da banda D dos materiais obtidos, é possível observar que os materiais precursores utilizados deslocam-se para valores mais baixos com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como já era previsto. A banda D está localizada em 1348 cm^{-1} para a amostra PAA600 e diminui para 1340 cm^{-1} com o tratamento térmico a 1000 °C. Já a banda D da amostra VBA600 e VBA1000 está localizada em 1360 cm^{-1} e 1350 cm^{-1}, respectivamente. O PAA apresenta posições da banda D mais baixas em relação à resina furfurílica e também são menores do que o esperado para um carbono desordenado, que é em torno de 1360 cm^{-1}.

Tabela 4.20 – Posições das bandas D e G, ω_D e ω_G, razão I_D/I_G e *La* das amostras PAA600, PAA1000, VBA600 e VBA1000.

	PAA600	**PAA1000**	**VBA600**	**VBA1000**
Banda D (cm^{-1})	1348,4	1340,4	1359,5	1350,1
Banda G (cm^{-1})	1590,1	1599,1	1589,7	1599,2
ω_D (cm^{-1})	212,62	127,94	267,17	123,16
ω_G (cm^{-1})	75,51	64,82	78,85	64,03
I_D/I_G*	0,60	0,75	0,55	0,94
La **	7,32	5,86	7,96	4,68
I_D/I_G***	1,69	1,48	1,87	1,81
La**	9,93	11,36	8,98	9,31

* Razão I_D/I_G obtida a partir da intensidade, ** *La* obtido a partir da equação de KW

*** Razão I_D/I_G obtida a partir da área, **** *La* obtido a partir da equação de Cançado

As posições da banda G de ambas as amostras aumentam com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando um maior ordenamento da estrutura cristalina. Os valores da banda G são similares entre as duas matrizes, sendo que a 600 °C se encontram localizadas em 1590 cm^{-1} e a 1000 °C, em 1599 cm^{-1}.

A Figura 4.41(a) mostra os resultados da intensidade da razão I_D/I_G e do *La* obtidos a partir da equação de KW. O comportamento mostra um aumento na razão I_D/I_G e uma diminuição do *La,* com o aumento do tratamento térmico, tanto para as amostras obtidas a partir da resina PAA quanto da VBA. Do mesmo modo como já discutido no tópico 4.1.2.9.2 para as amostras obtidas a partir da resina furfurílica, a amostra PAA também apresenta um comportamento inverso do esperado utilizando-se a equação de KW.

A Figura 4.41(b) apresenta os resultados da intensidade integrada da razão I_D/I_G e do *La* obtidos a partir da equação de Cançado. Ambas as amostras exibem uma pequena diminuição no valor de I_D/I_G e um aumento no *La*, após o tratamento térmico a 600 °C e 1000 °C, como já era esperado. As amostras PAA600 e PAA1000 apresentam maior ordenamento e tamanho de cristalito em relação às amostras VBA600 e VBA1000. Este resultado indica que o uso do PAA como matriz para carbono vítreo resulta em materiais com menor desordem cristalina.

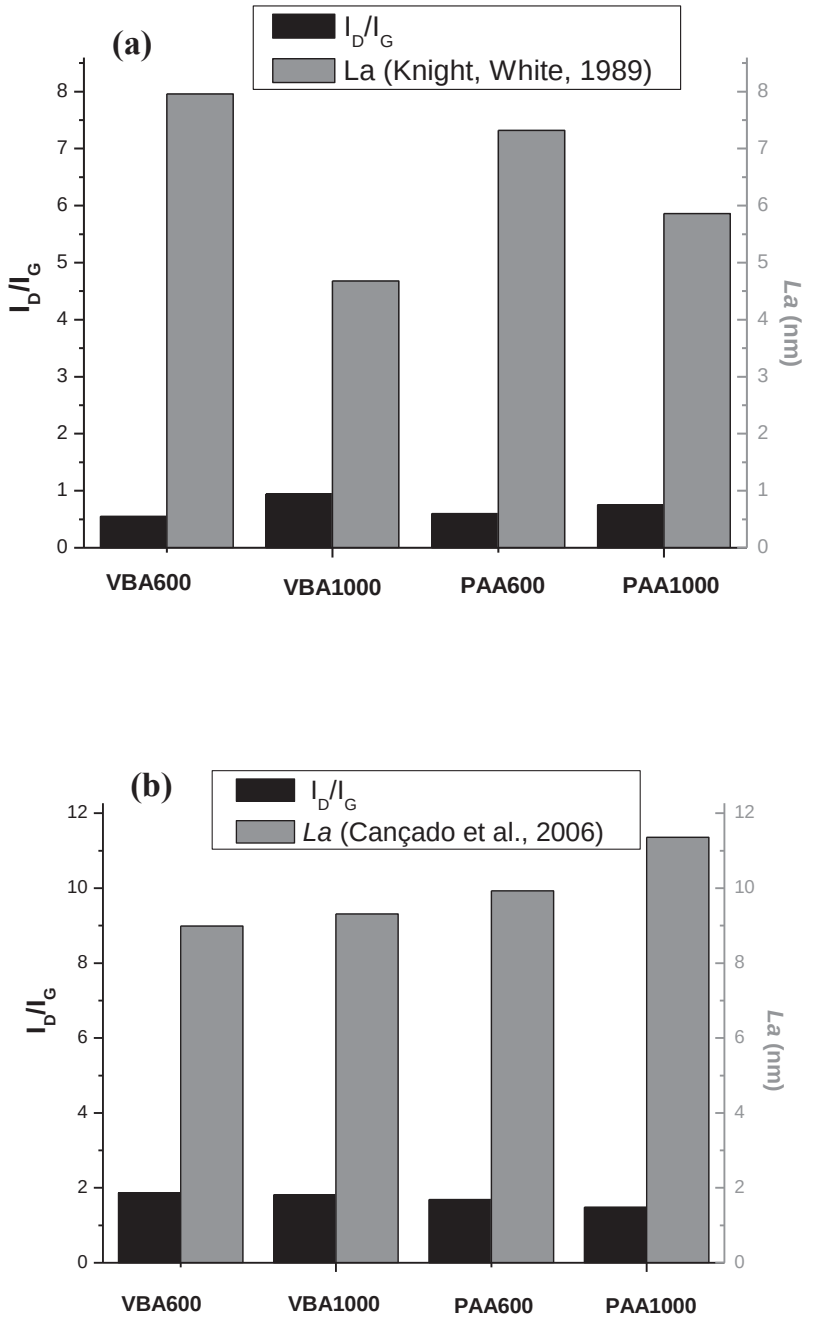


Figura 4.41 – Razão I_D/I_G e tamanho de cristalito (*La*) das amostras PAA600, PAA1000, VBA600 e VBA1000 calculados a partir da equação de (a) KW e (b) Cançado.

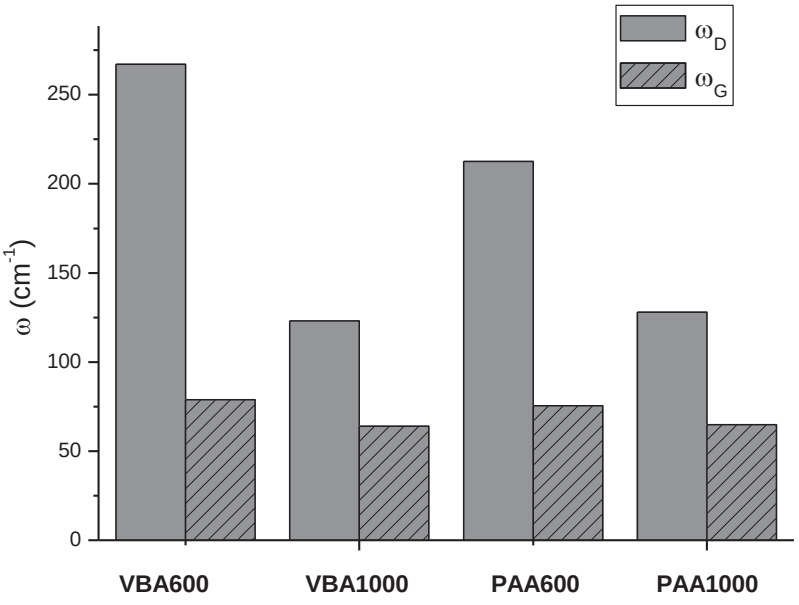
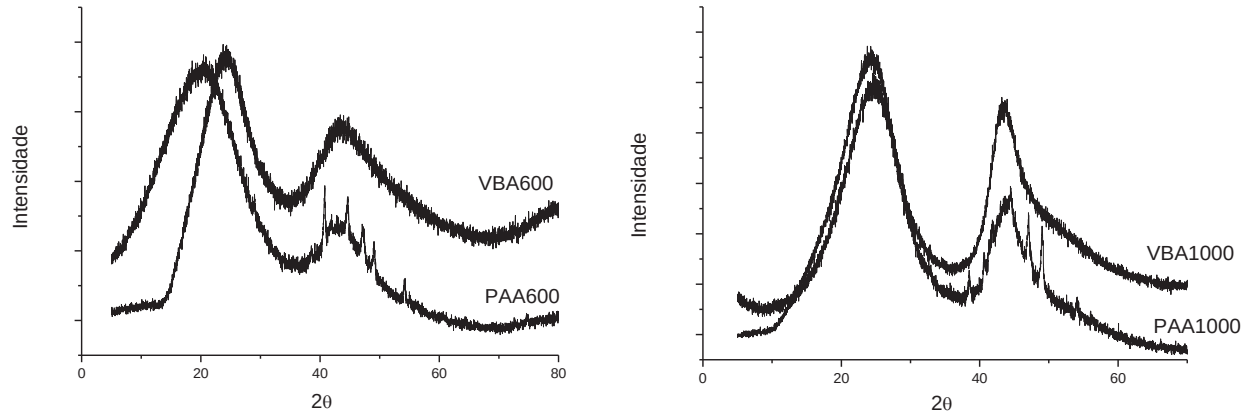


Figura 4.42 – Comportamento da largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G e a razão ω_D/ω_G.

A Figura 4.42 apresenta os valores de ω_D e ω_G, os quais estão relacionados com a desordem nas lamelas de carbono. Observa-se uma diminuição significativa de ω_D e uma redução mais discreta de ω_G com o aumento do tratamento térmico. A amostra PAA600 apresenta um ω_D menor que a VBA600, indicando possuir uma estrutura mais ordenada. Já a amostra PAA1000 apresenta valores praticamente similares de ω_D, quando comparada com a amostra VBA1000.

4.2.4.3 Difração de raios X

A Figura 4.43 apresenta os difratogramas de raios X das amostras processadas a partir do PAA, tratadas termicamente a 600 °C e 1000 °C. Para efeito de comparação estão também apresentados no gráfico os difratogramas das amostras VBA600 e VBA1000. É possível notar a presença das bandas de difração (2θ) em 22° e 43,5°, que são característicos de carbono desordenados.



a) b)

Figura 4.43 – Difratogramas de raios X das amostras PAA e VBA carbonizadas a: a) 600 °C e b) 1000 °C.

A Tabela 4.21 apresenta as posições e a largura a meia altura (HWHM) das bandas 002 e 100, os quais foram utilizados no cálculo do espaçamento interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (*La*) e altura do empilhamento (*Lc*) das amostras PAA e VBA, tratadas termicamente a 600 °C e 1000 °C.

As amostras VBA600 e PAA600 apresentam valores divergentes em relação ao espaçamento interplanar 002, que pode ser notado pelo deslocamento da banda 002 da amostra PAA600 para valores menores. A presença de defeitos estruturais na cadeia polimérica do PAA, confirmada por ^{1}H NMR, pode levar a uma maior heterogeneidade da amostra. Como o PAA é um polímero semicondutor, algumas regiões apresentaram-se mais condutoras que outras no material processado. Esse comportamento pôde ser observado pela dificuldade em se realizar as imagens por SEM das amostras obtidas a partir do PAA.

Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, o material obtido a partir do PAA tende a ficar mais homogêneo, visto que as amostras VBA1000 e PAA1000 apresentam valores semelhantes para d_{002}, *La* e *Lc*, o que indica que as estruturas cristalinas se tornam bastante parecidas após o tratamento térmico a 1000 °C.

Tabela 4.21 – Parâmetros das bandas 002 e 100 e valores da distância interplanar (d_{002}), largura do empilhamento (*La*) e altura do empilhamento (*Lc*) das amostras tratadas termicamente.

Amostra	2θ (°) banda 002	2θ (°) banda 100	$W_{1/2}$ (°) 002	$W_{1/2}$ (°) 100	d_{002} (nm)	*Lc* (nm)	*La* (nm)
VBA600	23,2	43,2	9,16	8,41	0,38	0,87	2,08
PAA600	20,0	43,7	14,5	8,53	0,44	0,55	2,05
VBA1000	24,1	43,4	8,12	4,28	0,37	0,99	3,95
PAA1000	24,5	43,7	8,07	4,20	0,36	1,00	4,16

4.2.4.3 Propriedades termofísicas

As propriedades termofísicas (difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico) do carbono vítreo foram medidas por meio do método do *flash* laser e os resultados obtidos para as amostras PAA600 e PAA1000 se encontram nas Tabelas 4.22 e 4.23, respectivamente. Cada uma das medidas obtidas é a média de três medições e a princípio os valores das medidas realizadas em vácuo e em pressão atmosférica devem ser próximas. Para a amostra PAA600 somente uma medida com e sem vácuo foi realizada, pois foi observado, previamente, que a amostra obtida a 600 °C vai sendo danificada pelo laser, devido à elevada temperatura atingida e pode provocar variações a cada medição.

Tabela 4.22 – Difusividade térmica, calor específico (c_p) e condutividade térmica da amostra PAA600.

Temperatura (^oC)	Difusividade térmica (cm^2/s)	c_p (J/g.K)	Condutividade térmica (W/cm.K)*
28,2 (s/vácuo)	$3,74x10^{-3}$	0,51	$1,99x10^{-3}$
28,0 (c/vácuo)	$3,69x10^{-3}$	0,66	$2,54x10^{-3}$
28,1	$3,72x10^{-3}$	0,58	$2,26x10^{-3}$

*A massa específica da amostra considerada para o cálculo da condutividade térmica foi de 1,04 g/cm^3.

As últimas linhas das Tabelas 4.22 e 4.23 apresentam os valores médios das propriedades termofísicas medidas. Observa-se que a difusividade e a condutividade térmicas aumentam em uma ordem de grandeza com o aumento do tratamento térmico. A literatura (MORGAN, 2005; WANG et al., 2012; SUAREZ-MARTINEZ, MARKS, 2011; STROJNIK,

2006) reporta valores de condutividade térmica para o carbono vítreo variando entre 0,046 – 0,063 W/cm.K. Portanto, a condutividade térmica do PAA1000 (0,012 W/cm.K) está abaixo do esperado. A massa específica das amostras tratadas a 600 °C e 1000 °C é de 1,04 g/cm^3 e 1,38 g/cm^3, respectivamente. Este aumento na massa específica indica que houve uma redução na porosidade e pode estar relacionado com a melhora nas propriedades térmicas. De acordo com Suarez-Martinez e Marks (2011), a microestrutura dos carbonos desordenados influencia mais fortemente a condutividade térmica do que a massa específica. Quando as ligações sp^2 se tornam altamente ordenadas, a condutividade térmica aumenta mais de uma ordem de grandeza, enquanto a massa específica só é importante quando a estrutura é totalmente amorfa.

Tabela 4.23 – Difusividade térmica, calor específico (c_p) e condutividade térmica da amostra PAA1000.

Temperatura (^{o}C)	**Difusividade térmica (cm^2/s)**	**c_p (J/g.K)**	**Condutividade térmica (W/cm.K)***
28,2 (s/vácuo)	1,28 x 10^{-2}	0,70	1,23 x 10^{-2}
28,0 (c/vácuo)	1,32 x 10^{-2}	0,67	1,21 x 10^{-2}
27,4 (s/vácuo)	1,23 x 10^{-2}	0,74	1,26 x 10^{-2}
27,2 (c/vácuo)	1,32 x 10^{-2}	0,68	1,25 x 10^{-2}
27,7±0,48	1,29x10^{-2}±4,27x10^{-4}	0,70±0,03	1,24x10^{-2}±2,22x10^{-4}

* A massa específica da amostra considerada para o cálculo da condutividade térmica foi de 1,38 g/cm^3.

Devido ao baixo desvio padrão dos valores de difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica pode-se considerar que os resultados obtidos pelo método do *flash* laser são precisos. Porém, de acordo com a literatura (STROJNIK, 2006) o calor específico do CV é de 1,256 J/g.K e o calor específico medido para amostra PAA1000 apresenta um valor abaixo do esperado (0,70 J/g.K). Mesmo levando-se em consideração o valor de c_p encontrado na literatura, a condutividade térmica para o PAA1000 seria de 2,24x10^{-2} W/cm.K, ficando ainda abaixo do valor especificado na literatura, como citado anteriormente.

Os resultados de condutividade térmica fornecem subsídios que permitem afirmar que o material processado a partir do PAA a 600 °C não pode ser considerado um carbono vítreo, já que há uma diferença de uma ordem de grandeza em comparação com a condutividade medida para o PAA1000. Além disso, o PAA600 não suporta temperaturas tão elevadas quanto o PAA1000, visto que foi danificado pelo laser durante o ensaio.

CAPITULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

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

Quanto ao estudo da resina furfurílica

- O planejamento de experimentos mostra que a viscosidade, pH e umidade e suas interações influenciam significativamente no teor de carbono fixo, exceto a interação entre viscosidade e pH. Para a obtenção de uma resposta otimizada do teor de carbono fixo, a viscosidade deve estar no nível alto (~3500 mPa.s) e a umidade (2%) e pH (ácido), no nível baixo.

- As análises de imagens das micrografias provenientes da resina furfurílica curada mostram que a umidade é o fator mais relevante no aparecimento dos poros, portanto, a etapa de destilação é essencial na síntese desta resina. Nesta avaliação, a viscosidade não foi uma variável relevante na faixa estudada, mas observa-se uma tendência de menor formação de porosidade, com menores tamanhos de poros em viscosidade mais baixa (~1500 mPa.s).

- As análises de FT-IR mostram uma modificação na estrutura das resinas furfurílicas neutralizadas após sua cura, que pode estar relacionada com a presença de NaOH, o qual pode levar ao aparecimento de trincas durante o processo de carbonização na obtenção do carbono vítreo.

- O estudo estatístico visando a redução da porosidade mostra que o uso de resinas furfurílicas com viscosidade, pH e umidade no nível baixo estabelecido, 1500 mPa.s, pH ácido e 2% umidade, respectivamente, resultam em materiais de melhor qualidade.

- O monitoramento da síntese da resina furfurílica mostra que é possível controlar a reação de policondensação para a obtenção da viscosidade desejada em um tempo otimizado, mantendo-se constante o volume inicial de álcool furfurílico e do catalisador e a temperatura inicial de reação.

- As alíquotas retiradas durante a polimerização do álcool furfurílico mostram que ao se atingir viscosidades em torno de 200 mPa.s não se observam mais variações significativas no espectro de FT-IR, indicando que a partir desta viscosidade tem-se uma resina.

- A neutralização da resina se mostra efetiva durante a etapa de destilação, pois evita o aumento significativo de sua viscosidade. As resinas com viscosidades mais baixas, em torno

de 200 mPa.s, não apresentam aumento significativo de sua viscosidade durante a destilação, mesmo não estando neutralizadas.

- A neutralização também influencia a temperatura de transição vítrea e a resistência à flexão da resina furfurílica curada, obtendo-se menores valores de Tg e desempenho mecânico, quando comparados com os obtidos com a resina ácida. Esse fato pode ser atribuído ao menor grau de reticulação e a maior porosidade causada pela adição do NaOH.

- As análises de imagens das amostras VBA e VBN tratadas termicamente, indicam que há um aumento significativo da porosidade e do tamanho médio dos poros entre 600 °C e 1000 °C. Também é possível confirmar que a neutralização aumenta a porosidade e o tamanho médio dos poros.

- A análise por espectroscopia Raman sugere que a amostra VBN1000 apresenta uma maior grafitização, em relação à amostra VBA1000, devido à presença da banda G' em 2715 cm^{-1}. Regiões grafíticas podem ocorrer, devido à presença do hidróxido de sódio que age como centro catalítico. Entretanto, outros resultados como a posição e a largura das bandas Raman, além dos resultados de difração de raios X, mostram que o VBN1000 possui uma estrutura mais desordenada ou similar à do VBA1000. Essa divergência pode estar relacionada com o fato das regiões grafíticas serem localizadas, o que torna as amostras heterogêneas. Portanto, resultados divergentes podem ocorrer.

Quanto ao estudo da resina poliarilacetileno

- O monômero 1,4-dietinilbenzeno foi sintetizado com rendimento em torno de 37%, enquanto a patente utilizada como referência relata um rendimento de 73%. Essa diferença pode estar relacionada ao divinilbenzeno (80% mistura de isômeros) utilizado, que não tem relatado a porcentagem de 1,4-divinilbenzeno na mistura.

- A reação utilizada para a síntese do pré-polímero de PAA foi por meio do catalisador de níquel, o qual proporciona melhores rendimentos, reações mais rápidas e que ocorrem principalmente por ciclotrimerização.

- As reações de síntese do pré-polímero que apresentaram melhores rendimentos (acima de 70%) foram as que utilizaram 13%, 16% e 19% de catalisador de Ni. Optou-se por trabalhar somente com o pré-polímero com 13% de catalisador para a obtenção do carbono vítreo monolítico, visto que, esta rota apresentou a menor massa molar numérica média (1065 g/mol), baixa polidispersividade (3,82), maior teor de carbono fixo (80,2%) e maior estabilidade térmica.

- Devido à baixa liberação de voláteis, e com a utilização do pré-polímero na forma de pó, foi possível realizar o tratamento térmico de carbonização à razão de aquecimento de 1 °C/min, o que proporciona uma grande economia de tempo e menores gastos com energia, em comparação ao tratamento térmico de 0,1 °C/min para as resinas convencionais.

- Comparando-se as estruturas cristalinas das resinas PAA e resina furfurílica tratadas termicamente, verifica-se que esses parâmetros se mostram bastantes similares. O resultado de condutividade térmica do PAA600 foi inferior ao obtido para o PAA1000 e ao reportado pela literatura. Este fato mostra que o PAA obtido a 600 °C pode não ter a mesma aplicabilidade do CV tratado a temperaturas mais elevadas. Portanto, o PAA obtido a 600 °C não é similar a um carbono vítreo obtido a 1000 °C, diferentemente do que foi concluído por Callstrom et al. (1990).

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Utilizar hidróxido de amônio para neutralizar a resina furfurílica e a caracterização do material resultante;
- Avaliar a relação entre a viscosidade e massa molar da resina furfurílica e a morfologia do CV processado;
- Avaliar as propriedades termofísicas do carbono vítreo obtido a partir da resina furfurílica;
- Avaliar blendas da resina furfurílica com o poliarilacetileno no processamento de CV;
- Utilizar 1,3-dietinilbenzeno na síntese do poliarilacetileno;
- Sintetizar o poliarilacetileno com baixa massa molar, mas com bom rendimento para serem solubilizados e utilizados na forma de resina.
- Ampliar os estudos para o melhor entendimento da neutralização no processamento de um CV melhor ordenado.
- Estudo reológico utilizando reometria de placas paralelas com o intuito de avaliar comportamento reológico com os diferentes pHs da resina furfurílica.

5.3 Produção Científica Gerada (congressos)

Dondeo, F.; Arisseto, J.; Damião, A.; Oishi, S.; Botelho, E. Catalyst influence on the porosity of monolithic vitreous carbon. Carbon Conference 2013.

Dondeo, F.; Damião, A. J.; Miyakawa, W.; Nascimento, F.; Fernandes, L. ; Oishi S. S.; Botelho, E. C. Surface Study of Vitreous Carbon Obtained from Glassy Carbon Powder. In: XX International Conference of the Mexican Academy of Materials Science MRS Mexico, 2012, Cancun. MRS Symposium Proccedings - Advanced Structural Materials 2011. Cambridge Inglaterra : Cambridge University Press, 2012. v. 1373.

Dondeo, F.; Damião, A. J.; Miyakawa, W.; Nascimento, F.; Fernandes, L.; Oishi S.; E. Botelho, E; Sarmento, E.; Rezende, M. C. Monolithic Vitreous Carbon for Aerospace Optical Applications. In: 3rd International Carbon Composites Conference in Aerospace Valley, 2011, Arcachon. Proceedings of the 3rd Carbon Composites Conference in Aerospace Valley, 2011.

Oishi, S. S. ; Gonçalves, E. S. ; Rezende, M. C. ; Origo, F. D. ; Damião, A. J. ; Botelho, E. C. Study on the influence of different cure degrees of furfuryl alcohol resin in the monolithic vitreous carbon processing. In: V Congresso Brasileiro de Carbono, 2011, Rio de Janeiro.

Damião, A. J.; Dondeo, F.; Freire S. D.; Nascimento, F.; Oishi, S. S.; Botelho E. Carbono Vítreo para aplicação em dispositivos ópticos aeroespaciais.. In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - COBEF, 2011, Caxias do Sul - RS. Anais do VI COBEF. Rio de Janeiro : Editora ABCM, 2011. v. CD.

Oishi, S. S.; Taiariol, T. S.; Barbosa, A.; Rezende, M. C. ; Damião, A. J. ; Botelho, E. C. Effect of viscosity, pH and moisture on the porosity of poly(furfuryl alcohol). In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão.

Origo, F. D.; Oishi, S. S.; Damião, A. J.; Botelho, E. C. Optimization of vitreous carbon based on precursor parameters. In: Encontro de Física 2011, 2011, Foz do Iguaçu.

5.4. Produção Científica Gerada (Periódicos)

Oishi, S. S.; Rezende, M. C.; Origo, F. D.; Damião, A. J.; Botelho, E. C. Viscosity, pH and moisture effect on the porosity of poly(furfuryl alcohol). Journal of Applied Polymer Science, v.128, n.3, p.1680-1686, 2013.

Silva, L. L. G.; Conceição, D. A. S.; Oishi, S. S.; Toth, A.; Ueda, M. Study of reticulated vitreous carbon surface treated by plasma immersion ion implantation for electrodes production. Journal of Physics: Conference Series, v.356, conference 1, 2012. doi:10.1088/1742-6596/356/1/012034

REFERÊNCIAS

ALLINGER, N. L. et al. Química Orgânica. 2nd ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., 1976. 961p.

ALIMUKHAMEDOV, M. G.; MAGRUPOV, F. A. Kinetics of homopolycondensation of furfuryl alcohol. **Polymer Science, Ser.B**, v.49, n.7-8, p.167-171, 2007.

ANDERSON, C. **Method of producing ethynyl aromatic compounds**. US Patent 4,665,246, 1987.

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

AOKI, T.; KANEKO, T.; TERAGUCHI, M. Synthesis of functional π-conjugated polymers from aromatic acetylenes. **Polymer**, v.47, p.4867-4892, 2006.

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**, v.110, p.9500-9504, 2006.

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

BALDAN, M. R et al. Raman validity for crystallite size *L*a determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. **Applied Surface Science**, v.254, p.600-603, 2007.

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**, 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**, v.113, p10571-10574, 2009.

BHATTACHARYA, A.; PARAMITA, R. Analytical evidence. In___. **Polymer grafting and crosslinking**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p.94-124.

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

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

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

BURKET, C. L.; RAJAGOPALAN, R.; FOLEY, H. C. Overcoming the barrier to graphitization in a polymer-derived nanoporous carbon. **Carbon**, v.46, p.501-510, 2008.

CAI et al. Synthesis of *m/p*-Diethynylbenzene. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, v.22, n.4, p.630-633, 2008.

CALLSTROM, M. R. et al. Doped glassy carbon materials (DGC): low-temperature synthesis, structure, and catalytic behavior. **Journal of the American Chemical Society**, v.112, n.12, p.4954-4956, 1990.

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

CAROSINO, L. E. **An improved synthesis of diethynylbenzene**. Canadian Patent nº CA 2036452, 1992.

CHALK, A. J.; GILBERT, A. R. A new simple synthesis of soluble high molecular weight polyphenylenes by the cotrimerization of mono- and bifunctional terminal acetylenes. **Journal of Polymer Science: Part A-1**, v.10, p.2033-2043, 1972.

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**, v.17, p.391-399, 2010.

CHERKASHIN, M. I.; KISILITSA, P. P.; BERLIN, A. A. On the production of highly conducting polymers based on para-diethynylbenzene. **Bulletin of the Academy of Science of the USSR, Division of Chemical Sciences**, v.16, n.11, p.2335-2337, 1967.

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

CUESTA, A. et al. Comparative performance of X-ray diffraction and raman microprobe techniques for the study of carbón materials. **Journal of Materials Chemistry**, v.8, p.2875-2879, 1998.

DIETZ, S. D.; KOROL, O.; BELL, W. L. Preparation and characterization of fullerene-doped low-temperature glassy carbon. **Carbon**, v.37, p.619-624, 1999.

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**, v.529, p.29-35, 2012.

DUBOIS, M. et al. Characterisation of carbonaceous materials derived from polyparaphenylene pyrolyzed at low temperature. **Carbon**, v.38, p.1411-1417, 2000.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros**, v.8, n.4, p.22-30, 1998.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v.61, n.20, p.14095-14106, 2000.

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

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

FOLEY, H. C. Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications. **Microporous Materials**, v.4, p.407-433, 1995.

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

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

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

GANDINI, A. Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. **Polymer Chemistry**, v. 1, p.245-251, 2010.

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

GAO, F. et al. Synthesis and properties of arylacetylene resins with siloxane units. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v.31, n.4, p.976-980, 2010.

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

GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; FERREIRA, N. G. Dynamics of defects and surface structure formation in reticulated vitreous carbon. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, n.2A, p.264-266, 2006.

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

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

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**, 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**, v.9, p.5359-5366, 2007.

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

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

HAY[a], A. S. Oxidative coupling os Acetylenes. **Journal of Organic Chemistry**, v.25, p.1275-1276, 1960.

HAY[b], A. S. Preparation of *m*- and *p*-Diethynylbenzenes. **Journal of Organic Chemistry**, v.25, p.637-638, 1960.

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

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

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

IACONO, S. T. et al. Carbonization studies of glassy carbon derived from bis-ortho-diynylarenes (BODA). **Polymer Preprints**, v.47, p.75-76, 2006.

IACONO, S. T. et al. Carbonization and thermal expansion of glassy carbon derived from bis-ortho-diynylarenes. **Carbon**, v.45, p.931-935, 2007.

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

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v.33, n.11, p.1561-1565, 1995.

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

JIANG, X. Z.; HUANG, Y. D.; LIU, L.; LU, C. Influence of interfacial reaction on interfacial performance of carbon fiber and polyarylacetylene resin composites. **Composite Interfaces**, v.15, n.4, p.441-451, 2008.

KATZMAN, H. A.; MALLON, J. J.; BARRY, W. T. Polyarylacetylene-matrix composites for solid rocket motor components. **Journal of Advanced Materials**, v.26, n.3, p.21-27, 1994.

KHAN, M. S. et al. Synthesis and optical characterization of platinum(II) poly-yne polymers incorporating substituted 1,4-diethynylbenzene derivatives and an investigation of the intermolecular interactions in the diethynylbenzene molecular precursors. **New Journal of Chemistry**, v.27, p.140-149, 2003.

KIM, J.; KIM, M-S.; HAHM, H-S.; LIM Y-S. Structural and property changes in glass-like carbons formed by heat treatment and addition of filler. **Macromolecular Research**, v.12, n.4, p.399-406, 2004.

KING, G. W.; VAN PUTTEN, A. A. G. Diethynylbenzenes; the vibrational spectra of some deuterated isomers. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v.70, p.53-67, 1978.

KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v.4, n.2, p.385-393,1989.

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

KORSHAK, V. V. Polycyclotrimerization as a general route to polymers with rings in the chain. **Pure Applied Chemistry**, Vol. 39, No. 1-2, pp. 65-80, 1974.

KORSHAK, V. V. et al. Synthesis and properties of polyphenylenes obtained by polycyclotrimerization of diethynylbenzene. **Vysokomol. Soyed**. A15, n.1, p.27-34, 1973.

KUAN-YU, X. et al. Synthesis of high-purity 1,4-diethynylbenzene. **Huàxué shiji**, v.30, n.6, p.457-459, 2008.

KUMAR, R.; ANANDJIWALA, R. D. Alternative fuels from waste cellulosic substrates and poly furfuryl alcohol. **Fuel**, v.93, p.703-705, 2012.

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

LESPADE, P. et al. Caracterisation de materiaux carbones par microspectrometrie raman. **Carbon**, v.22, n.4/5, p.375-385, 1984.

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

LIU, M. et al. Carbon foams with high compressive strength derived from polyarylacetylene resin. **Carbon**, v.45, p. 3055-3057, 2007.

LIU, L. et al. The effect of interphase modification on carbon fiber/polyarylacetylene resin composites. **Applied Surface Science**, v.254, p.5342-5347, 2008.

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

LUO, Z. et al. Addition-curable phenolic resin with arylacetylene groups: preparation, processing capability, thermal properties, and evaluation as matrix of composites. **High Performance Polymers**, v.23, n.8, p.575-584, 2011.

MARIWALA, R. K.; FOLEY, H. C. Evolution of ultramicroporous adsorptive structure in poly(furfuryl alcohol)-derived carbogenic molecular sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p.607-615, 1994.

MARSH, H.; CRAWFORD, D.; TAYLOR, D. W. Catalytic graphitization by iron of isotropic carbon from polyfurfuryl alcohol , 725-1090 K. A high resolution electron microscope study. **Carbon**, v.21, n.1, p.81-87, 1983.

MARTÍNEZ-GARCÍA, A. et al. The condensation of furfural with urea. **Industrial Crops and Products**, v.19, p.99-106, 2004.

MCNAMARA, K. W. et al. Localized crystallization of polyfurfuryl alcohol derived carbon by alkali metals. **Carbon**, v.56, p.109-120, 2013.

MEN, X. H.; ZHANG, Z. Z.; SONG, H. J.; WANG, K.; JIANG, W. Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composite coatings. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1042-1049, 2008.

MENARD, K. P. Dynamic mechanical analysis a practical introduction. Boca Raton: CRC Press, 1999, 205p.

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

NISHIKAWA, K.; FUKUYAMA, K.; NISHIZAWA, T. Structure change of glass-like carbon with heat treatment, studied by small angle x-ray scattering: I. Glass-like carbon prepared from phenolic resin. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.37, n.12A, p.6486-6491, 1998

OISHI, S. S. et al. Determining the optimum processing parameters of glass-like carbon using Weibull analysis of its fracture behavior. **Journal of Advanced Materials**, v.42, p.62-75, 2010.

OYA, A.; OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. **Carbon**, v.17, p.131-137, 1979.

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

OYA, A.; YAMASHITA, R. OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by borons. **Fuel**, v.58, p.495-500, 1979.

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

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

PETROV, N. et al. Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural. **Carbon**, v.38, p.2069-2075, 2000.

PHILP, D.; ROBINSON, J. M. A. A computational investigation of cooperativity in weakly hydrogen-bonded assemblies. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n.7, p.1643-1650, 1998.

POCARD, N. L. et al. Doped glassy carbon: a new material for electrocatalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v.2, n.8, p.771-784,1992.

PRANGER, L.A.; NUNNERY, G. A.; TANNENBAUM, R. Mechanism of the nanoparticle-catalyzed polymerization of furfuryl alcohol and thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites. **Composites: Part B**, v.43, p.1139-1146, 2012.

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

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

QI, H. et al. Preparation and characterization of high char yield polybenzoxazine/polyarylacetylene blends for resin-transfer molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v.114, p.3026-3033, 2009.

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

REGHUNADHAN NAIR, C. P.; BINDU, R. L.; NINAN, K. N. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins. **Polymer Degradation and Stability**, v.73, p.251-257, 2001.

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

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais – tecnologia e prática**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2011. v.1. 396p.

RELLIK, G. **Carbon and graphite matrices in carbon-carbon composites**: an overview of their formation, structures and properties. U S Patent No A683852, 1992.

RUDICK, J. G.; PERCEC, V. Helical chirality in dendronized polyarylacetylenes. **New Journal of Chemistry**, v.31, p.1083-1096, 2007.

RUDICK, J. G.; PERCEC, V. Nanomechanical function made possible by suppressing structural transformations of polyarylacetylenes. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.209, p.1759-1768, 2008.

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

SARMENTO, E. G. **Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtido em diferentes temperaturas**. 2007. 141f. Tese de Doutorado (Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, CTA/ITA, São José dos Campos, 2007.

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

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.

SONG, C.; WANG, T.; QIU, J. Preparation of C/CMS composite membranes derived from poly(furfuryl alcohol) polymerized by iodine catalyst. **Desalination**, v.249, p.486-489, 2009.

SONG, C. et al. Gas separation performance of C/CMS membranes derived from poly(furfuryl alcohol) (PFA) with different chemical structure. **Journal of Membrane Science**, v.361, p.22-27, 2010.

STEPHENS, E. B.; TOUR, J. M. Metal-catalyzed alkynylation of brominated polyphenylenes. Thermoset precursors of high-density monolithic glassy carbon. **Macromolecules**, v.26, p.2420-2427, 1993.

STROJNIK, M. Specific resistivity of glassy-carbon and its temperature dependence. In: UNCONVENTIONAL IMAGING II, 2006, San Diego. Proceedings Article… San Diego: SPIE Digital Library, 2006, p. 1-6.

SUAREZ-MARTINEZ, I.; MARKS, N. A. Effect of microstructure on the termal conductivity of disordered carbon. **Applied Physics Letters**, v.99, p.033101, 2011.

SWANSON, S. A.; FLEMING, W. W.; HOFER, D. C. Acetylene-terminated polyimide cure studies using ^{13}C magic-angle spinning NMR on isotopically labeled samples. **Macromolecules**, v.25, p.582-588, 1992.

TAKAI, K. et al. Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects. **Physical Review B**, v.67, p.214202, 2003.

TOMASSETI, M. et al. Thermal analysis and conducting properties of polymers of diethynylbenzene and diethynylpyridine. **Thermochimica Acta**, v.141, p.27-39, 1989.

TSENG, W. C.; CHEN, Y.; CHANG, G. W. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, n.12, p.2149-2156, 2009.

WANG, J.; JIANG, H.; JIANG, N. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin. **Thermochimica Acta**, v.496, p.136-142, 2009.

WANG, H.; YAO, J. Use of poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructured carbons and nanocomposites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.45, p.6393-6404, 2006.

WANG, M. C.; ZHAO, T. Polyarylacetylene blends with improved processability and high thermal stability. **Journal of Applied Polymer Science**, v.105, p.2939-2946, 2007.

WANG, Q. et al. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks. **International Journal of Refrigeration**, v.35, p.7-26, 2012.

WANG, S.; LI, M.; GU, Y.; ZHANG, Z. Experimental study on crack defects formation in polyarylacetylene composites and modification improvement of resin. **Journal of Composite Materials**, v.44, n.25, p.3017-3032, 2010.

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

WANG, Z. et al. Characterization of crystalline structure and electrical properties of pyrolyzed polyfurfuryl alcohol. **Journal of Applied Physics**, v.82, n.11, p.5705-5710, 1997.

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

WEISS, H. C. et al. C-H···π interactions in ethynylbenzenes: the crystal structures of ethynylbenzene and 1,3,5-triethynylbenzene, and a redetermination of the structure of 1,4-diethynylbenzene. **Chemical Communication**, p.1703-1704, 1997.

XIA, L-G. et al. Pyrolysis of furfural-acetone resin as matrix precursor for new carbon materials. **Journal of Central South University of Technology**, v.15, p.753-756, 2008.

XIAO, Y.; HU, A. Bergman cyclization in polymer chemistry and material science. **Macromolecular Rapid Communications**, v.32, p.1688-1698, 2011.

XU, P.; JING, X. High carbon yield thermoset resin based on phenolic resin, hyperbranched polyborate, and paraformaldehyde. **Polymer Advanced Technologies**, v.22, n.12, p.2592-2595, 2011.

XU, K.; PENG, H.; TANG, B. Z. Synthesis and optical limiting properties of hyperbranched polyphenylenes. **Polymer Preprints**, v.42, n.1, p.555-556, 2001.

YANG, M. et al. High-performance aromatic thermosetting resins with hydroxyl and ethynyl groups. **Polymers for Advanced Technologies**, v.22, n.11, p.1471-1477, 2011.

YAO, J. et al. Preparation of colloidal microporous carbon spheres from furfuryl alcohol. **Carbon**, v.43, p.1709-1715, 2005.

YI, B. et al. Catalytic polymerization and facile grafting of poly(furfuryl alcohol) to single-wall carbon nanotube: preparation of nanocomposite carbon. **Journal of the American Chemical Society**, Vol.128, pp 11307-11313, 2006.

YONGJIA[a], S.; JINFENG, X.; FARONG, H.; LIANFA, Y. **Preparation of 1,4-diethynylbenzene**. CN Patent 1680228, 25 Jan. 2005.

YONGJIA[b], S.; JINFENG, X.; FARONG, H.; JINYOU, W.; LIANGJUN, B.; HONGTAI, W.; MINGLIN, D. **Preparation of 1,3-diethynylbenzene**. CN Patent 1680229, 25 Fev. 2005.

ZALDIVAR et al. **Carborane catalyzed graphitization of polyaryacetylene (PAA)**, U S Patent No 5,288,438, 1994.

ZHAN, X.; YANG, M. Polymerization of *p*-diethynylbenzene and its derivatives with nickelocene acetylide catalysts containing different phosphine and alkynyl ligands. **Macromolecular Rapid Communications**, v.21, p.1263-1266, 2000.

ZHAN, X.; YANG, M. Polymerization of *p*-diethynylbenzene catalyzed by (π-C_5H_5)(PPh_3)Ni(C≡CC_6H_4C≡CH). **European Polymer Journal**, v.37, p.1649-1654, 2001.

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**, v.35, p.2233-2243, 1997.

ZHANG, S-P. et al. Synthesis of carbon foams with a high compressive strength from arylacetylene. **New Carbon Materials**, v. 25, n.1, p.9-14, 2010.

ZHANG, X.; HUANG, Y.; WANG, T.; LIU, L. Thermal and impact properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyarylacetylene nanocomposites. **Nanoscience**, v.11, n.2, p.107-113, 2006.