

ESTEFANE BARBOSA SÁ

**APLICAÇÃO DE CARBONO VÍTREO MONOLÍTICO PARA
PRODUÇÃO DE ELETRODOS A PARTIR DA RESINA
FURFURÍLICA COM DIFERENTES VARIAÇÕES DE PH**

Guaratinguetá - SP

2015

ESTEFANE BARBOSA SÁ

APLICAÇÃO DE CARBONO VÍTREO MONOLÍTICO PARA PRODUÇÃO DE
ELETRODOS A PARTIR DA RESINA FURFURÍLICA COM DIFERENTES
VARIAÇÕES DE PH

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

Orientadora: Prof^ª. Ma. Luíza dos Santos Conejo
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá - SP

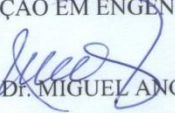
2015

S111a	Sá, Estefane Barbosa Aplicação de carbono vítreo monolítico para produção de eletrodos a partir da resina furfurílica com diferentes variações de pH / Estefane Barbosa Sá – Guaratinguetá, 2015. 61 f. : il. Bibliografia : f. 58-61 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Orientador: Profª. Ma. Luíza dos Santos Conejo - Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho 1. Carbonização 2. Resinas compostas 3. Eletrodos I. Título CDU 549.74
-------	---

ESTEFANE BARBOSA SÁ

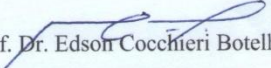
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **"GRADUADO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS"**

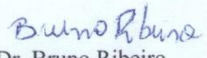
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. DR. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^a. Ma. Luiza dos Santos Concejo
Orientadora / UNESP - Guaratinguetá


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
UNESP – Guaratinguetá


Dr. Bruno Ribeiro
UNESP – Guaratinguetá

Dezembro de 2015

DADOS CURRICULARES

ESTEFANE BARBOSA SÁ

NASCIMENTO	09.02.1989 – SÃO BERNARDO DO CAMPO / SP
FILIAÇÃO	Ana Maria Odete Barbosa Sá Mário Lúcio Rodrigues Sá
2010/2015	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP

Aos meus pais, minha maior inspiração, que
sempre apoiaram meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que com sua infinita graça tem me sustentado.

À minha orientadora Prof^a. Ma. Luíza dos Santos Conejo, pela oportunidade de desenvolver esse estudo, pelo incentivo e contribuição em todas as etapas realizadas.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela confiança, suporte e valioso direcionamento inicial.

À aluna Nathália Tomei Rizzo pela participação no processamento do material e análises.

À Dra. Silvia Sisuka Oishi pelas contribuições essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

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

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pela disposição e ajuda na realização da análise de Voltametria Cíclica.

A todas da república Bela Espelunca, pela amizade e companheirismo durante os anos de faculdade.

Ao Tobias Delz, que com muita sabedoria e amor me apoiou em todos os momentos.

À minha família, pelo carinho e suporte inestimável, essencial para a conclusão deste projeto.

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

“Tudo é considerado impossível, até acontecer”.

Nelson Mandela

SA, B. E. **Aplicação de Carbono Vítreo Monolítico para produção de eletrodos a partir da Resina Furfurílica com diferentes variações de pH**. 2015. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Vivemos hoje em um momento de acelerada busca por avanços tecnológicos, de maneira que essa busca está intimamente ligada à diversidade de novos materiais que têm sido desenvolvidos pelo homem. Tratam-se de materiais com propriedades melhoradas, que oferecem maior qualidade, menor custo e alto desempenho, ao mesmo tempo em que são acessíveis tanto em seu manuseio, quanto em produção. Nesse contexto, procurou-se desenvolver eletrodos de fácil preparação, que apresentassem alta condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas, adotando-se como base um material carbonoso. Para isso, foram estabelecidos os parâmetros ideais da cura da resina furfurílica com diferentes variações de pH, a partir das medidas viscosimétricas e de calorimetria exploratória diferencial. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível identificar um aumento da porosidade nas amostras com pH 7 e pH 8, quando comparadas às amostras com menor teor de pH. Após a carbonização do material, realizou-se a caracterização do carbono vítreo monolítico por meio das técnicas FT-IR, espectroscopia Raman, Difração de Raios-X e Voltametria Cíclica. Os espectros obtidos mostraram que a variação do pH não exerce influência significativa sobre a ordenação cristalográfica do material e suas características estruturais. Quanto ao caráter eletroquímico, os eletrodos de CVM apresentaram excelente resposta, com boa reversibilidade e ampla janela de potencial. Alguns desvios na curva voltamétrica foram observados somente para a amostra com pH 4, o que pode estar relacionado aos parâmetros de processamento adotados.

PALAVRAS-CHAVE: Carbono Vítreo Monolítico. Resina Furfurílica. Eletrodos.

SA, B. E. **Application of Monolithic Vitreous Carbon for the Production of Electrodes from Furfuryl Alcohol Resin with Different Variations in pH.** 2015. 61 f. Final Course Assignment (Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Nowadays, we live in a time of rapid research for technological advances, in a way that this pursuit of new technologies is deeply connected to the diversity of new materials that have been developed by mankind. It deals with issues such as materials with enhanced properties which offer better quality, less cost and high performance, while they are accessible both in their production and moment of operation. In this context, it was required to develop electrodes that were easy to prepare as well as which present high electric conductivity and good mechanic proprieties by using carbonaceous material as basis. For this reason, the best parameters of the furfuryl resin cures were established with different pH variations through viscosimetric measurements and differential scanning calorimetry. By scanning electron microscopy (SEM) was possible to identify an increased porosity in the samples with pH 7 and pH 8, as compared to samples with lower pH content. After carbonization of the material, the characterization of monolithic glassy carbon was held by means of FT-IR techniques, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and cyclic voltammetry. The spectra showed that the change in pH does not have significant influence on the crystallographic ordering of the material and its structural characteristics. As for the electrochemical character, the CVM electrodes showed excellent response, with good reversibility and wide potential window. Some voltammetric curve deviations were only observed for the sample with pH 4, which may be related to processing parameters adopted.

KEYWORDS: Monolithic Vitreous Carbon. Furfuryl Alcohol Resin. Electrodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.....	16
Figura 2.1 - Modelo de estrutura do Carbono Vítreo segundo Jenkins e Kawamura.	19
Figura 2.2 - Modelo de amostra do Carbono Vítreo Reticulado	20
Figura 2.3 - Mecanismo proposto por Dunlop e Peters para a catálise ácida do álcool furfurílico.....	23
Figura 2.4 - Estrutura cristalográfica do grafite.	29
Figura 3.1 - Síntese da Resina Furfurílica.	32
Figura 3.2 - Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.	33
Figura 3.3 - Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.	34
Figura 3.4 - Fusos SC4-27 e tubo (chamber) de alumínio do viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+Pro.....	35
Figura 3.5 - Amostras de CVM embutidas com resina em uma haste de cobre.....	38
Figura 3.6 - Célula eletroquímica com três eletrodos (WE, CE e RE).	38
Figura 4.1 - Curva de TGA e sua derivada para a amostra de Resina Furfurílica.....	400
Figura 4.2 - Curvas de DSC da resina furfurílica com diferentes variações de pH.....	41
Figura 4.3 - Espectros FT-IR da resina furfurílica.....	43
Figura 4.4 - Espectros FT-IR dos corpos de prova com diferentes valores de pH.	44
Figura 4.5 - Imagens de MEV das amostras com (A) pH 4 e (B) pH 7.....	45
Figura 4.6 - Distribuição dos tamanhos dos poros encontrados nas amostras de CVM com (A) pH 4 e (B) pH 7.....	47

Figura 4.7 - Espectros Raman de primeira ordem para as amostras de CVM com diferentes valores de pH.	48
Figura 4.8 - Espectros Raman para uma barra de grafite ($\lambda=514,5$ nm).	49
Figura 4.9 - Difractogramas de raios-X do CVM com diferentes valores de pH.	50
Figura 4.10 - Voltamogramas cíclicos realizados no intervalo de potencial -0.1 a 0,6 V, com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para as amostras de (A) CVM e (B) Pt.	52
Figura 4.11 - Voltamogramas cíclicos realizados no intervalo de potencial -0.1 a 0,6 V, com velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} para as amostras de (A) CVM e (B) Pt.	53
Figura 4.12 - Voltamogramas cíclicos realizados no intervalo de potencial -0.1 a 0,6 V, com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} para as amostras de (A) CVM e (B) Pt.	53
Figura 4.13 - Voltamogramas realizados no intervalo de potencial de -0.1 a 0,6 V; -0,1 a 0,8 V e -0,1 a 1,0 V com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} para as amostras de CVM com pH 5.	55
Figura 4.14 - Voltamogramas realizados no intervalo de potencial de -0.1 a 0,6 V; -0,1 a 0,8 V e -0,1 a 1,0 V com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} para as amostras de CVM com pH 7.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Valores de viscosidade e umidade das amostras com pH 4 e pH 8.....	39
Tabela 4.2 - Dados obtidos por meio do ensaio DSC para as resinas com pH 4 e pH 8.42	
Tabela 4.3 - Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica curada.	43
Tabela 4.4 - Comportamento das bandas Raman ativas para as quatro amostras de CVM, com relação à intensidade da banda <i>G</i>	49
Tabela 4.5 - Valores de distância interplanar (d_{002}) e de altura de empilhamento (L_c) em função da variação do pH.....	51
Tabela 4.6 - Valores de potencial de pico E_p , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CVM processados em diferentes valores de pH e de P_t , a 5 mV s^{-1}	52
Tabela 4.7 - Valores de potencial de pico E_p , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CVM processados em diferentes valores de pH e de P_t , a 25 mV s^{-1}	53
Tabela 4.8 - Valores de potencial de pico E_p , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CVM processados em diferentes valores de pH e de P_t , a 50 mV s^{-1}	54

SUMÁRIO

CAPITULO 1 APRESENTAÇÃO	14
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 MOTIVAÇÃO	15
1.3 OBJETIVOS	15
1.4 FLUXOGRAMA DO TRABALHO DESENVOLVIDO	16
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 TIPOS DE CARBONO	17
2.1.1 Carbono Vítreo.....	17
2.1.1.1 Carbono Vítreo Reticulado	19
2.1.1.2 Carbono Vítreo Monolítico.....	21
2.2 CARBONIZAÇÃO	22
2.3 RESINA FURFURÍLICA	22
2.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	24
2.4.1 Análise Termogravimétrica	24
2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	25
2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	26
2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN	27
2.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	28
2.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA	30
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 MATERIAIS.....	31
3.2 MÉTODOS.....	31
3.2.1 Síntese da Resina Furfurílica	31
3.2.2 Teor de Umidade	32

3.2.3 Viscosidade	34
3.2.4 Análise Térmica.....	35
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
3.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	36
3.2.7 Espectroscopia Raman	36
3.2.8 Difração de Raios-X	37
3.2.9 Voltametria Cíclica.....	37
 CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA	39
4.1.1 Análise Térmica.....	40
4.1.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	40
4.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	41
4.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	42
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CDP'S	44
4.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	44
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.2.3 Espectroscopia Raman	47
4.2.4 Difração de Raios – X.....	50
4.2.5 Voltametria Cíclica.....	51
 CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 56
5.1 CONCLUSÕES	56
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 58

CAPITULO 1 APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

O carbono vítreo é um material de elevada importância tecnológica com propriedades incomuns e atrativas, o que justifica o atual interesse de cientistas de todo o mundo em ampliar seus conhecimentos relacionados a este material carbonoso (GONÇALVES, 2007).

No início do seu desenvolvimento, o carbono vítreo encontrou grande espaço na indústria de energia atômica devido a sua impermeabilidade a gás em altas temperaturas (NODA, 1969). No entanto, a necessidade de se utilizar novos materiais a base de carbono e com propriedades melhoradas possibilitou o avanço na utilização do carbono vítreo (NODA, 1969).

Características como a biocompatibilidade e baixa massa específica permitiram aos materiais carbonosos aplicações em diversas áreas industriais, tais como: espacial, aeronáutica, automobilística, esportiva, química, médica, siderúrgica e eletrônica (OISHI, 2009).

Os eletrodos compósitos podem ser preparados com diferentes tipos de materiais a base de carbono, tais como, os nanotubos de carbono, carbono vítreo, além de grafite e derivado (ZUCONELLI, 2009). Sabe-se, porém, que dentre os materiais de carbono, o carbono vítreo é o material de eletrodo mais popular e que oferece uma reatividade eletroquímica bastante atraente (SUN, 2006).

Em relação aos eletrodos a base de carbono, sabe-se que estes têm sido extremamente utilizados na eletroanálise devido diversos fatores tais como sua baixa corrente capacitiva, extensa janela de potencial, quimicamente inertes, e outras características como a baixa porosidade e boa rigidez mecânica. Além disso, possuem superfície renovável e facilidade em sua preparação (SUN, 2006).

No estudo dos materiais carbonosos com aplicações eletroquímicas, o carbono vítreo recebe destaque e, tendo em vistas a necessidade de melhorar suas propriedades, o presente trabalho visa à produção e caracterização deste material, quanto aos seus aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos.

1.2 MOTIVAÇÃO

Devido à diversidade de aplicações associadas ao carbono vítreo e ao amplo mercado de atuação dos eletrodos, viu-se a oportunidade de desenvolver um projeto de pesquisa que unisse tais materiais tecnológicos. Tomando como ponto de partida um projeto já iniciado no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, o qual visava a obtenção do carbono vítreo monolítico através da síntese da resina furfurílica, com diferentes variações de pH, este trabalho procurou, com base na literatura, aplicar o material obtido na produção de eletrodos.

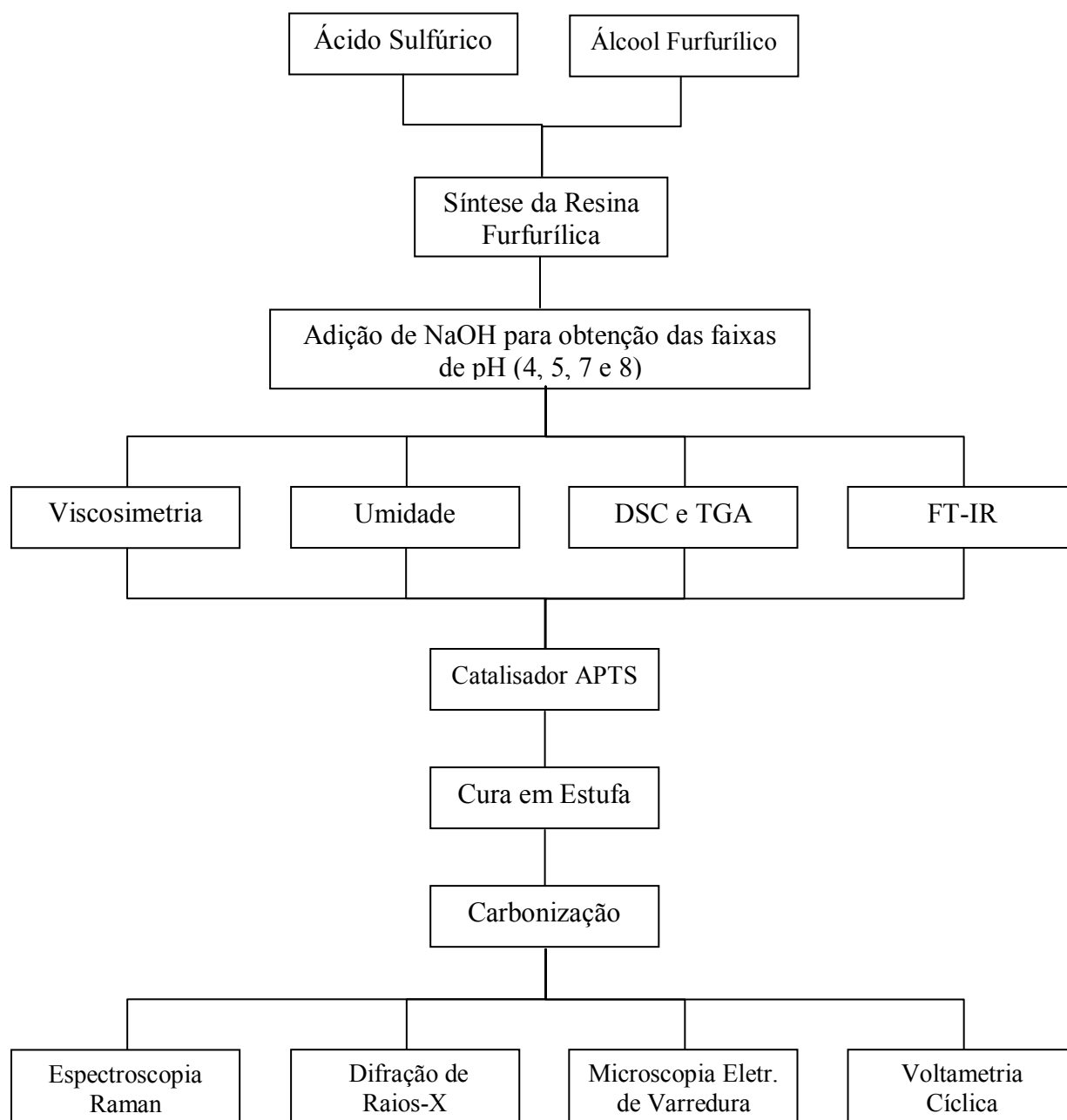
O interesse no carbono vítreo é vasto e continua atual, visto que este material possui estrutura complexa, de maneira que pequenas variações em sua síntese possibilitam a obtenção de materiais com características específicas. Nesse sentido, este estudo visa contribuir para o avanço no desenvolvimento de materiais carbonosos, ao mesmo tempo em que apresenta novas possibilidades para a pesquisa eletroquímica.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi produzir eletrodos de carbono vítreo monolítico (CVM) a partir da resina furfurílica, caracterizando o material quanto aos seus aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos e avaliando o efeito da variação do pH na microestrutura cristalina. Para isso, a resina furfurílica foi caracterizada quanto aos seus aspectos reo-cinéticos, de modo a se obter os melhores parâmetros de processamento e, após sua cura, foi avaliada a influência do pH na estrutura da resina. Por fim, os eletrodos de carbono vítreo foram avaliados quanto às possíveis modificações estruturais e morfológicas, a partir das análises de espectroscopia FT-IR e RAMAN, difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura e quanto ao seu comportamento eletroquímico, através da técnica de voltametria cíclica.

1.4 FLUXOGRAMA DO TRABALHO DESENVOLVIDO

Figura 1.1 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.



Fonte: autoria própria.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TIPOS DE CARBONO

O carbono é um elemento que pode ser encontrado sob variadas formas e com propriedades bastante distintas. Grafite, diamante e fulerenos são as três formas alotrópicas básicas de carbono reconhecidas (VILLANUEVA, 2003). Para que se estabeleçam as ligações covalentes que formarão essas formas, é necessário ocorrer a hibridização nos orbitais do carbono elementar. A partir da hibridização, em cada caso, é possível entender as propriedades das variedades alotrópicas e seus arranjos estruturais (VILLANUEVA, 2003).

O grafite é um material opaco, extremamente mole, com pequeno brilho metálico e é um ótimo condutor de eletricidade, enquanto o diamante é transparente, com alta dureza e isolante (NOSSOL, 2008). Os fulerenos apresentam condutividade elétrica (são semicondutores) e térmica, além de propriedades óticas e vibracionais muito interessantes (NOSSOL, 2008). Tais peculiaridades são o resultado dos diferentes arranjos da estrutura atômica para cada caso. Esta grande variedade de características permite ao carbono torna-se elemento chave para as mais diversas aplicações.

Tais materiais constituídos em sua essência por átomos de carbono, os chamados materiais carbonosos, recebem um destaque por este elemento poder se ligar indefinidamente consigo mesmo. Com isso, é capaz de assumir combinações estruturais variadas, mediante determinadas condições de processamento (FERRARI; REZENDE, 1998).

Esta classe denominada materiais carbonosos é composta pelos carbonos poliméricos, os quais incluem o carbono vítreo, a fibra de carbono, o negro de fumo; os carbonos anisotrópicos, representados pelos grafites e coques; e, mais recentemente, os carbonos modernos, formados pelos compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono, diamantes sintéticos, carbonos tipo diamante e os nanotubos (FERRARI; REZENDE, 1998).

2.1.1 Carbono Vítreo

O nome dado ao carbono vítreo (CV) é devido a este material possuir grande semelhança ao vidro quanto à sua fratura, do tipo conchoidal, e por apresentar superfície

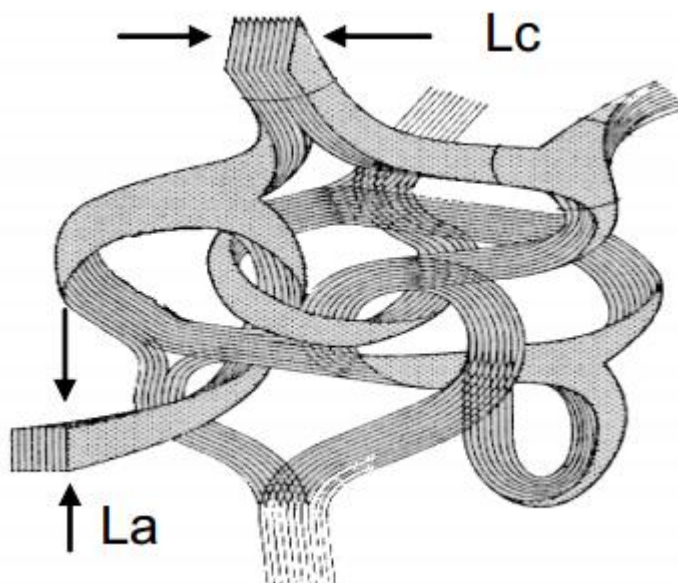
com aspecto brilhante quando polido (NODA, 1969). Carbono vítreo e vidro têm propriedades muito próximas entre si, porém, quando comparado ao carbono regular, as características vítreas tornam o carbono um material ainda mais interessante. Dentre suas propriedades, destacam-se a estabilidade térmica, altos valores de condutividade térmica e elétrica, alta dureza e elevado módulo de elasticidade, além disso, apresenta características intrínsecas ao vidro, como por exemplo, a impermeabilidade a gás e a estrutura isotrópica (NODA, 1969).

O carbono vítreo é produzido pela pirólise lenta e controlada de precursores poliméricos à uma temperatura na ordem de 900°-1000°C (NOSSOL, 2008). Como material precursor, utiliza-se, normalmente, uma resina termorrígida, sendo as mais utilizadas as fenólicas e as furfurílicas (CIAVARELLI, 2011). A resina é submetida à carbonização em fase sólida, sob fluxo de gases inertes, como nitrogênio ou argônio, ou sob vácuo, com rígido controle de temperatura (OISHI, 2009).

As propriedades do material produzido variam, principalmente, com o precursor polimérico adotado e com as condições do processo de degradação térmica deste precursor (NOSSOL, 2008). Isso possibilita obter o CV em formatos complexos, porém com algumas limitações, como a espessura do material, a qual deve ser inferior à 7mm. A espessura do material limita a taxa de aquecimento a um valor crítico, de modo a controlar o surgimento de tensões e descontinuidades no material final, causadas, principalmente, pelo escape de produtos voláteis por difusão e devido ao encolhimento volumétrico da matriz durante a carbonização (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001).

Durante o processo de produção do carbono vítreo ocorre a formação de ligações cruzadas entre os planos grafiticos que o compõem. Essas ligações carbono-carbono resultam na estrutura complexa do material, com aspecto rígido e amorfo, conforme representado na Figura 2.1 (SILVA, 2007). Tal estrutura, denominada turbostática, é composta por planos de carbono que se assemelham a fitas entrelaçadas, cuja ordenação dos planos é bidirecional e o arranjo se dá ao acaso na terceira direção (GAEFKE, 2004).

Figura 2.1: Modelo de estrutura do Carbono Vítreo segundo Jenkins e Kawamura.



Fonte: JENKINS, 1976

O carbono vítreo, por apresentar propriedades como baixa densidade em relação aos metais, quimicamente inerte, poros fechados e superfície polida, pode ser aplicado na indústria aeroespacial, médica, química, entre outras (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001). Este material carbonoso pode ser produzido isento de poros de transporte, denominado Carbono Vítreo Monolítico (CVM), ou na forma de espumas ricas em poros de transporte, denominado Carbono Vítreo Reticulado (CVR) (FERRARI; REZENDE, 1998).

2.1.1.1 Carbono Vítreo Reticulado

O carbono vítreo reticulado (CVR), como apresentado na Figura 2.2, é uma forma macroporosa de elevada área superficial, estrutura rígida e com baixa resistência ao escoamento de fluidos (OISHI, 2009). Com poros em sua maioria comunicantes e de diferentes tamanhos, este material se caracteriza, também, por possuir baixo coeficiente de condutividade térmica e resistência ao choque térmico, conservando sua resistência mecânica a temperaturas de até 2800°C, em atmosfera inerte. Além disso, possui facilidade de manipulação na obtenção de peças, sem restrições para tamanhos ou formas (FERRARI; REZENDE, 1998).

Figura 2.2: Modelo de amostra do Carbono Vítreo Reticulado



Fonte: FERRARI; REZENDE, 1998.

Devido às suas características intrínsecas como resistência química e física, baixa massa específica, inércia química e porosidade, o CVR tem se mostrado um material com tecnologia de ponta, muito interessante para a aplicação na indústria de aeroespacial e médica (FERRARI; REZENDE, 1998). Somando a estas características, sua elevada densidade de corrente, baixa resistividade elétrica específica e máxima disponibilidade de volume para percolação de fluidos, fazem do CVR um material eficaz na produção de eletrodos e aplicações eletroanalíticas (CIAVARELLI, 2011).

A produção do CVR se baseia, principalmente em quatro métodos:

- Adição de agentes expansores às resinas termorrígidas, induzindo a formação de poros. Um exemplo de agente expensor são os hidrocarbonetos halogenados (OISHI, 2009);
- Prensagem de partículas de carbono vítreo monolítico aglutinadas por um ligante orgânico, permitindo a formação de poros nos interstícios dessas partículas. Nesse método, ocorre a perda de resistência mecânica, o que o torna desaconselhável para a produção de materiais com elevado volume de poros (FERRARI; REZENDE, 1998);
- No terceiro método, adiciona-se à resina termorrígida um agente formador de poros como, por exemplo, a água, o qual será liberado na forma de voláteis durante a polimerização, deixando um vazio na estrutura do carbono vítreo (FERRARI; REZENDE, 1998);

- Impregnação de espumas poliméricas, tecidos de fibras de carbono ou celulose com uma resina termorrígida rica em carbono. O substrato impregnado resultante desse processo é, então, submetido ao tratamento térmico de carbonização (FERRARI; REZENDE, 1998).

Atualmente, a obtenção e caracterização do CVR têm se mostrado de elevada importância, visto que se trata de um material considerado alta tecnologia, cujas aplicações se devem às suas características intrínsecas sob condições normais de trabalho (até 400°C) e sob temperaturas de até 3000°C, em atmosfera inerte (FERRARI, 1996).

2.1.1.2 Carbono Vítreo Monolítico

No carbono vítreo monolítico podem ocorrer microporos (menores que 2 nm) e mesoporos (poros entre 2 e 50 nm) fechados, conseqüentemente, não comunicantes, com possível formação de macroporosidades decorrentes do processo de preparação da resina (FERRARI, 1996; OISHI, 2009).

A presença de macroporosidade, ou seja, poros maiores que 50 nm, ocorre durante a fabricação do carbono vítreo, devido a presença de vazios no precursor polimérico e também por consequência de produtos de decomposição, aprisionados durante a carbonização (FERRARI, 1996). Tal fator pode ser determinante no comportamento da fratura do material, no entanto suas presenças podem ser reduzidas e controladas através do processamento adequado dos precursores poliméricos (FERRARI, 1996).

O carbono vítreo monolítico pode ser obtido em formatos complexos, entretanto, seu processo de obtenção possui algumas limitações, sendo a espessura do artefato a principal. Para que não se formem tensões internas no material final, a espessura da peça limita a taxa de aquecimento a um valor crítico, evitando, também, descontinuidades decorrentes da liberação de produtos voláteis por difusão e do encolhimento da matriz durante a carbonização (GAEFKE, 2004).

Segundo a literatura, o carbono vítreo apresenta resistência à flexão entre 50 a 200 MPa, coeficiente de expansão térmica na ordem de 2×10^{-6} a $2,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, resistência a ataques químicos, resistividade elétrica entre 35 e 140 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ e é, em muitos casos, biologicamente compatível (FERRARI; REZENDE, 1998).

2.2 CARBONIZAÇÃO

A carbonização corresponde ao processo de obtenção do carbono vítreo, por meio da pirólise de uma resina termorrígida, normalmente fenólica ou furfurílica, a pelo menos 1000°C, sob fluxo de gases inertes (nitrogênio ou argônio) ou sob vácuo. Para a produção do CV, realiza-se a pirólise lentamente, de modo a permitir o escape dos voláteis por difusão. Durante esta etapa, é importante que o encolhimento observado durante a carbonização não resulte em falhas no material final (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001).

O processamento adequado do carbono vítreo apresenta algumas dificuldades, que correspondem às limitações quanto à espessura do artefato a ser carbonizado, a qual deve ser inferior à 7 mm; a necessidade de se levantar os parâmetros de processamento adequados para determinadas aplicações e a disponibilidade de matéria-prima adequada a ser utilizada como precursora (OISHI, 2009).

Na carbonização, o teor residual de carbono corresponde ao material resultante após a eliminação de voláteis, tais como átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e hidrogênio, e de parte do carbono das moléculas do precursor. Para a obtenção do carbono vítreo, é necessário que as matérias-primas ao serem carbonizadas possuam um teor de carbono fixo (residual) na ordem de 50% em massa, em relação ao precursor inicial (FERRARI; RESENDE, 1998).

As propriedades obtidas no material final estão relacionadas ao precursor polimérico e sua preparação, da mesma forma que dependem do processo de carbonização e dos parâmetros da temperatura de tratamento térmico adotados. Porém, vale lembrar que a estrutura intrínseca do carbono vítreo não depende do tipo de matéria-prima, desde que haja a presença de ligações cruzadas e o material seja rico em microporos (OISHI, 2009).

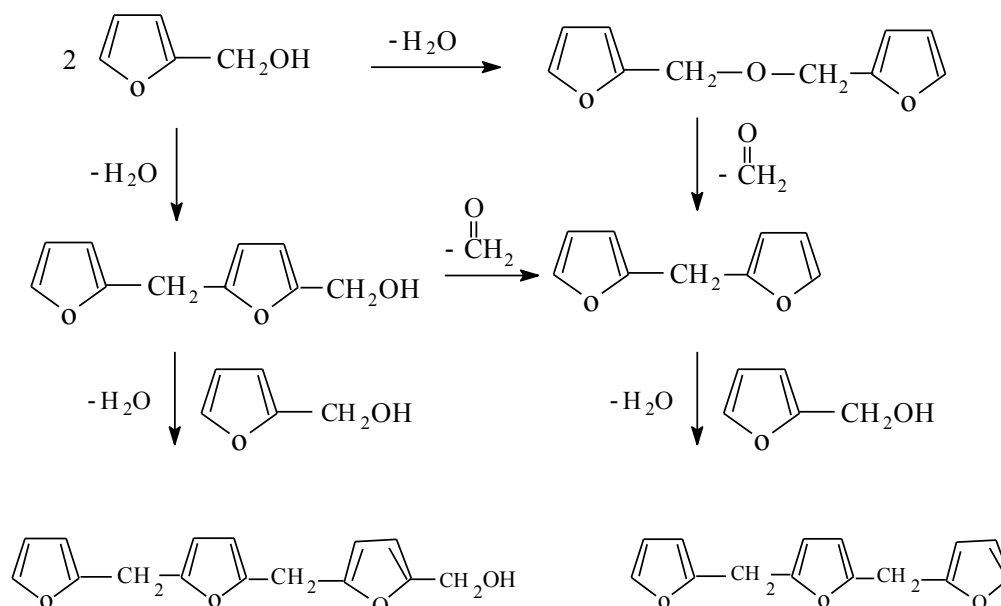
2.3 RESINA FURFURÍLICA

Um estudo realizado entre resinas fenólicas e furfurílicas, com o objetivo de produzir carbono vítreo, mostrou que, dentre as resinas avaliadas, a que favorece a obtenção de um material final carbonáceo com os melhores resultados de propriedades mecânicas e com menores valores de resistividade elétrica, somados à baixa porosidade, é a resina furfurílica (RESENDE, 1991).

Pertencente a classe dos furanos, a resina furfurílica possui como um de seus primeiros precursores o furfural, descoberto no início do século XIX e estudado posteriormente por diversos pesquisadores (BOTELHO, 1998). A obtida da resina se dá pela catálise ácida do álcool furfurílico, o qual deriva da hidrogenação do furfural, na presença de catalisadores, tipos óxidos de cobre e cromo, em uma reação bastante exotérmica (FERRARI; RESENDE, 1998).

A síntese da resina furfurílica ocorre entre o grupo álcool derivado das moléculas do furfurol e o hidrogênio ativo de um anel aromático de uma molécula adjacente, dando origem ao álcool difurfurílico. A polimerização prossegue com a reação de dois grupos álcoois adjacentes formando o éter difurfurílico, que ao reagir com o formaldeído se transforma no metano difurfurílico (BOTELHO, 1998; GAEFKE, 2004). Conforme proposto por Dunlop e Peters, utiliza-se o álcool furfurílico em meio ácido para que a polimerização ocorra (BOTELHO, 1998). O modelo deste mecanismo está representado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Mecanismo proposto por Dunlop e Peters para a catálise ácida do álcool furfurílico.



Fonte: BOTELHO, 1998.

Existe uma dificuldade quanto ao controle das reações de condensação inicial e de polimerização final que, somadas ao alto custo do produto, impedem a produção comercial em larga escala da resina furfurílica. A reação de policondensação do álcool

furfúrico é extremamente exotérmica, o que pode resultar em uma reação muito violenta, desse modo, controla-se temperatura da reação de polimerização ou utiliza-se um ácido fraco como catalisador (CONEJO, 2015).

Para evitar a formação de tensões no material final, a cura da resina furfúrica deve ocorrer lentamente, tendo em vista que, ao adicionar o catalisador, ocorre um aumento da energia interna da resina. A alta velocidade do processo de cura pode levar ao surgimento de bolhas ou vazios e, assim, à fragilização do material, com possível fratura do artefato final. O surgimento desses vazios ocorre devido ao aprisionamento dos voláteis, associados ao efeito da evolução da viscosidade (CIAVARELLI, 2011).

2.4 ANÁLISE TÉRMICA

2.4.1 Análise Termogravimétrica

A termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a observação da variação de massa de uma amostra, perda ou ganho, é determinada em função da temperatura, sendo a amostra submetida a um programa de temperatura controlado (CANEVAROLO, 2004). As informações da perda são relacionadas a um processo de degradação térmica da amostra, de maneira que fenômenos como dessorção, absorção, sublimação e decomposição podem ser observados (JESUS, 2009).

As curvas termogravimétricas de um determinado composto ou sistema estão relacionadas às características da sequência de reações físico-químicas que ocorrem durante um intervalo de temperaturas. As variações de massa são resultado da ruptura, ou formação, de ligações físicas e químicas em altas temperaturas, que levam à liberação de produtos voláteis (JESUS, 2009).

Algumas dificuldades podem ocorrer durante a TGA, de modo que alguns cuidados devem ser tomados no seu desenvolvimento. A utilização de taxas de aquecimento inadequadas permite a ocorrência de perdas de massa em temperaturas mais altas. A atmosfera do forno pode interferir nas transições, quando o gás de arraste possui como componente um ou mais gases iguais aos produtos de decomposição térmica da amostra. Além disso, a decomposição de amostras mais espessas ocorre com maior dificuldade, o que pode elevar as temperaturas de perda de massa (JESUS, 2009).

2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica termoanalítica cujo objetivo é avaliar as mudanças entálpicas que ocorrem em um material, à medida que este é submetido a um programa de aquecimento ou resfriamento controlado (COSTA, 1998; GAEFKE, 2004).

Através dessa técnica, evidencia-se qualquer transformação estrutural, uma vez que esta ocorre com liberação ou absorção de energia ou, em outras palavras, transformação exotérmica ou endotérmica, respectivamente. A diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é identificada através de sensores de temperatura alocados próximos às cápsulas que contêm as substâncias analisadas (COSTA, 1998; GAEFKE, 2004).

Nessa técnica termoanalítica, a amostra é submetida a um programa pré-determinado de aquecimento juntamente com uma substância inerte (material de referência). Desse modo, pode-se avaliar o perfil de cura de sistemas reagentes, a temperatura de transição vítrea e determinar as condições de processamento ideais para determinada amostra (COSTA, 1998).

A temperatura de transição vítrea é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica. Como a passagem do estado vítreo (mais ordenado) para o estado borrachoso (menos ordenado) representa uma transição de segunda ordem, na qual ocorre a variação do calor específico da amostra, observa-se, então, uma variação na linha base da curva de DSC, podendo ser também determinada através dessa técnica analítica (CANEVAROLO, 2005).

2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui como principal função a produção de uma imagem de aparência tridimensional, através da varredura em linhas paralelas a superfície de uma amostra sólida, por um feixe fino de elétrons de energia variável, entre 10 e 50 keV (DINIZ, 2006).

Essa técnica é fundamental no estudo da topografia de sólidos, uma vez que é capaz de analisar superfícies com uma profundidade de foco muito superior àquela proporcionada pelos microscópios ópticos (COSTA, 1998). O MEV possui a

capacidade de atingir poder de resolução em torno de 30 Å, aproximadamente 300 vezes maior que a do microscópio óptico (COSTA, 1998).

A formação de imagem ocorre pelo bombardeamento de elétrons na amostra, com um aumento de até 300.000 vezes, sendo a profundidade em torno de 10nm (JESUS, 2009). A varredura na amostra ocorre através de um feixe eletrônico em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo, por intermédio de um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados (JESUS, 2009).

Os fenômenos que ocorrem na superfície mais importantes para a microscopia eletrônica de varredura em consequência do impacto do feixe de elétrons, são emissão de elétrons secundários, uma vez que a corrente de elétrons é transmitida, coletada e ampliada. Dessa forma, a superfície e o tamanho dos acidentes topográficos em uma amostra podem ser visualizados com alta resolução e riqueza de detalhes (DINIZ, 2006).

2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada para a análise das características estruturais de determinada amostra. Trata-se de uma técnica altamente indicada na identificação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas, sendo possível obter o espectro vibracional completo de determinada molécula (CANEVAROLO, 2004).

Essa técnica baseia-se nas transições entre os níveis de energia das moléculas, o que resulta nas vibrações de suas ligações químicas. Dessa forma, ocorrem vibrações moleculares resultantes da variação da distribuição eletrônica da ligação e, conseqüentemente, da mudança no momento de dipolo da ligação (JESUS, 2009).

Através do estudo detalhado do espectro, é possível levantar características referentes à: intensidade relativa, à largura, à forma, ao deslocamento, ao desdobramento e à frequência da banda. Tais parâmetros são considerados de grande importância, uma vez que fornecem informações sobre as mudanças estruturais, os efeitos de conjugação com grupos adjacentes, efeitos de ligação de hidrogênio e os acoplamentos com outras vibrações normais na amostra (CANEVAROLO, 2004).

Segundo a literatura, a maioria das aplicações dessa técnica de espectroscopia se aplica a compostos orgânicos, uma vez que estes apresentam bandas de absorção estreitas, enquanto os compostos não orgânicos podem proporcionar bandas mais largas. Sabe-se, porém, que a análise da amostra pode ser dificultada pela absorção de moléculas de água, as quais interferem na identificação sinais provindos dos polímeros (BOTELHO, 1998).

Neste trabalho, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada com o objetivo de se observar a presença de determinados grupos orgânicos funcionais (OH, C=C, C=O) e sua permanência nas amostras de resina furfurílica curadas e após a carbonização.

2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva de caracterização utilizada para determinar estruturas e composições moleculares de materiais orgânicos e inorgânicos. Através do estudo das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas, os níveis de energia das moléculas são analisados, de maneira que podem ser obtidas informações sobre a posição, largura e intensidade dos picos característicos (GONÇALVES, 2007; JESUS, 2009).

O espalhamento Raman é explicado através da colisão entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de energia, de maneira que o processo de espalhamento resulta na perda ou ganho de energia pela molécula. Desse modo, a energia dos fótons espalhados é maior ou menor em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados, os quais correspondem à diferença entre os níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, líquido ou em um sólido (DINIZ, 2006).

As estruturas gráficas desordenadas de carbono possuem espectro de espalhamento com dois picos característicos, um próximo a 1580 cm^{-1} e outro de 1350 cm^{-1} , denominados picos *G* e *D*, respectivamente. O pico *G* (grafite) se dá pelos modos vibracionais presentes nas ligações C=C e é ativo em todos os sítios sp^2 , tanto na forma de cadeias alifáticas quanto na forma de anéis. Já o pico *D* (desordem), apesar de estar relacionado às ligações do tipo sp^2 , ocorre pelo modo vibracional do tipo respiração de anéis, o qual é proibido para o grafite monocristalino, estando ativo somente na presença de desordem estrutural (HOEFELMANN, 2013).

Neste estudo, a utilização da técnica de espectroscopia Raman foi aplicada com o objetivo de explicitar como a evolução do caráter grafitico do carbono vítreo monolítico, em função da variação do pH, pode influenciar os modos de vibração das ligações carbonosas.

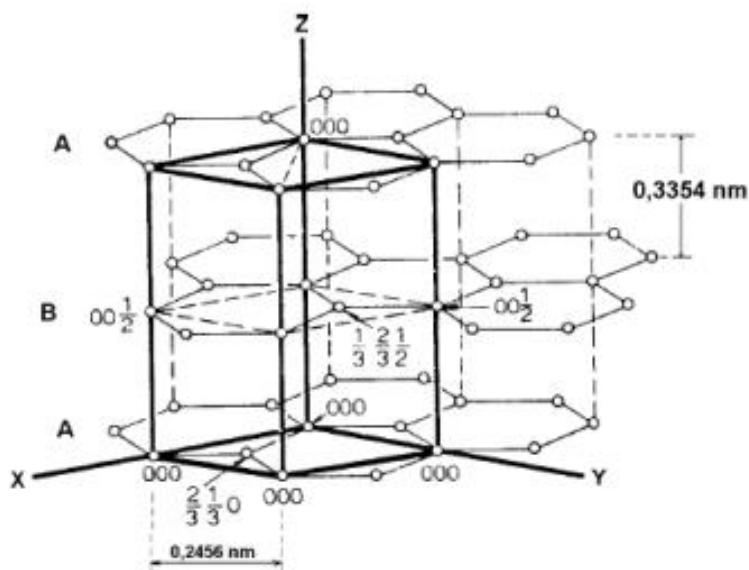
2.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X é uma técnica de análise não destrutiva, através da qual podem ser obtidas informações sobre o arranjo dos átomos de um determinado material estudado. Para materiais cristalinos, a análise do padrão da difração permite a identificação da sua estrutura cristalina (VILLANUEVA, 2003). Essa técnica é bastante indicada no acompanhamento da transformação de um material orgânico em um material formado basicamente por átomos de carbono, com suas respectivas mudanças estruturais associadas (GONÇALVES, 2007).

Os materiais cristalinos apresentam, em geral, aspectos de difração facilmente identificáveis. Cristais de grafite, por exemplo, apresentam aspectos dos pontos de difração hexagonais, com espaçamentos lamelares ($hk0$), conforme representado na Figura 2.5. Já para os cristais policristalinos, são produzidos cones de raios-X difratados em vários ângulos, em todos os espaçamentos da rede possíveis (hkl) (GONÇALVES, 2007).

Em materiais carbonosos isotrópicos os diagramas de difração de raios-X são caracterizados por bandas largas e em número reduzido, as quais provém da existência da maior probabilidade de ocorrência de certas distâncias interatômicas no material (FERRARI, 1996). Tais materiais apresentam distâncias interplanares (d_{002}) na ordem de 3,44 Å e altura de empilhamento (L_c) menor do que 50 Å (GAEFKE, 2004). Quanto aos valores dos ângulos dos picos de difração (2θ), sabe-se que, para os materiais carbonosos, estes correspondem a 22,5°, referente ao plano [002] e a 44°, referente ao plano [110] (GONÇALVES, 2007).

Figura 2.4: Estrutura cristalográfica do grafite.



Fonte: GONÇALVES, 2007.

Nessa técnica, os raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico localizado dentro de uma cápsula em alto vácuo, o qual emite radiações em determinados comprimentos de onda. Tais comprimentos de onda encontram-se na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, na mesma ordem dos espaçamentos dos planos cristalinos. Isso permite a interferência e diferentes padrões de difração (DINIZ, 2006).

A condição para se observar a difração de um feixe de raios-X através do cristal é dada pela Equação de Bragg (1). Os átomos que mais contribuem para a intensidade do feixe difratado são aqueles localizados exatamente sobre os planos cristalinos. Por outro lado, os átomos que se localizam a meia distância entre os planos provocam a máxima interferência destrutiva (JESUS, 2009). Por fim, os átomos situados em qualquer ponto intermediário interferem construtivamente ou destrutivamente, dependendo da sua localização exata, porém, com efeito inferior ao respectivo máximo. Além dessa condição, a capacidade de difração de um átomo, para os raios-X, está relacionada com o número de elétrons que este átomo possui (JESUS, 2009).

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1)$$

Onde:

λ : comprimento de onda do feixe de raios-X incidente;

θ : ângulos de incidência;

d: distância entre camadas atômicas em um cristal (interplanar);
n: número inteiro.

Diante disso, a posição dos feixes difratados por um cristal depende apenas das dimensões e forma da unidade repetitiva e do comprimento de onda do feixe de raios-X. Os feixes difratados, porém, dependem igualmente do tipo de átomos presentes no cristal e de sua localização na unidade funcional repetitiva, a cela unitária. Desse modo, sabe-se que duas substâncias não poderão possuir o mesmo modelo de difração, ainda que alguns compostos orgânicos semelhantes possuam modelos quase idênticos, considerando tanto a direção como a intensidade de todos os feixes difratados (JESUS, 2009).

2.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica que consiste na varredura de um intervalo de potencial, nos sentidos direto e inverso, seguindo um padrão linear constante. A partir do potencial programado e controlado, é gerada uma resposta de corrente capacitiva em função do potencial aplicado. O voltamograma cíclico corresponde ao conjunto de respostas de correntes em função deste potencial aplicado (JESUS, 2009).

Através desta técnica eletroquímica, é possível obter informações qualitativas e quantitativas a respeito do sistema formado entre um eletrodo em solução com espécies eletroativas. Tais características fazem da VC de extrema importância na determinação da área superficial de eletrodos (SOUZA, 2013).

Apesar do seu valioso grau de determinação superficial, essa técnica possui algumas dificuldades de processamento, como o tempo do ensaio, o qual depende da velocidade de varredura; ensaio sensível a perturbações, podendo interferir nos pontos obtidos; e ensaio que requer condições de eletrólise total, na qual existe elevada relação superfície/volume do eletrodo poroso (SOUZA, 2013).

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, o procedimento para a obtenção da resina furfurílica foi desenvolvido com base no estudo de Oishi (OISHI, 2009). Todos os reagentes presentes nesse estudo foram de grau analítico e utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

Os reagentes utilizados na síntese da resina furfurílica e na caracterização das amostras foram: álcool furfurílico G.C., da Fluka, ácido sulfúrico P.A., Karl Fischer sem piridina (5 mg H₂O/mL), todos da Vetec; ácido p-toluenossulfônico (APTS) P.A. da Cromoline, hidróxido de sódio P.A. da Nuclear e metanol anidro da Mallinckrodt.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese da Resina Furfurílica

A síntese da resina furfurílica se deu a partir da reação de polimerização do álcool furfurílico com um catalizador ácido. A rota de síntese foi conduzida em um balão de três bocas, sob refluxo e agitação magnética, conforme Figura 3.1.

Como catalisador, utilizou-se uma solução aquosa diluída do ácido sulfúrico (0,5 mol/L) na seguinte proporção: [álcool furfurílico]/[solução de ácido] = 70, conforme proposto por Oishi (OISHI, 2009). A reação foi mantida à uma temperatura de 40°C, enquanto adicionava-se lentamente a solução do ácido sulfúrico ao álcool furfurílico. O tempo médio de duração da reação foi de 4 horas e seu final foi identificado a partir do controle da viscosidade do meio reacional. Neste procedimento, a reação foi interrompida por meio de choque térmico em banho de gelo após a viscosidade ter atingido valores próximos a 1000 mPa.s. Através do processo de decantação foi possível eliminar do meio reacional a água em excesso, proveniente da reação de policondensação. Para garantir a remoção de água, a resina foi centrifugada por 40 minutos a 2800 rpm.

Figura 3.1 – Síntese da Resina Furfurílica.



Fonte: CONEJO, 2015.

Para a neutralização da resina, adotou-se o procedimento descrito por Oishi (OISHI, 2009), no qual a resina recém-sintetizada foi submetida a sucessivas lavagens em uma solução 0,1 mol/L de NaOH, sob agitação por 10 minutos. Após decantação, removeu-se a fase aquosa e, através de um pHmetro da Tecnal, modelo Tec-3MP, foi medido o pH da resina. Este procedimento foi repetido em diferentes amostras, até que o pH desejado fosse alcançado. Este trabalho visou obter amostras com pH de 4, 5, 7 e 8. A água excedente foi então retirada por centrifugação por 90 minutos, a 2800 rpm.

3.2.2 Teor de Umidade

O teor de umidade das resinas foi determinado através do uso de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab (Figura 3.2), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para este procedimento, utilizou-se um reagente Karl Fischer sem piridina (5mg H₂O/mL) e álcool metílico anidro (OISHI, 2009).

Figura 3.2 - Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.



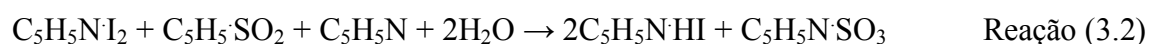
Fonte: CONEJO, 2015.

A reação de Karl Fischer se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água Reação 3.1. Esta reação é a mesma utilizada para titular dióxido de enxofre com iodo, mas no presente estudo, o determinante do ponto final a água, e não o SO₂ (OISHI, 2009).

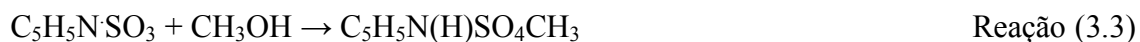


Esta reação pode ser usada para a determinação de água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos produzidos forem neutralizados por uma base. No início a piridina foi utilizada como base, mas devido à sua toxicidade, esta tem sido substituída pelo imidazol (C₃H₄N₂) (OISHI, 2009).

A reação é realizada em meio anidro, geralmente em metanol, e para que a reação se complete é necessário deslocar o equilíbrio para direita, neutralizando o ácido formado, conforme indicado na Reação 3.2 (OISHI, 2009).



O excesso de metanol favorece a formação do radical sulfato de metil alcalino segundo a Reação 3.3 (OISHI, 2009):



A falta de metanol no meio reacional pode levar à reação paralela abaixo (Reação 3.4), gerando um consumo de água e, conseqüentemente, introduzindo erros na análise.



3.2.3 Viscosidade

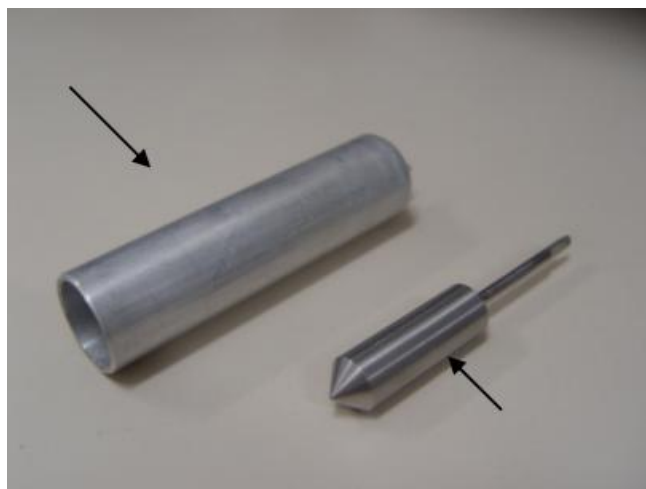
A determinação da viscosidade Brookfield das amostras de resina foi realizada à temperatura ambiente controlada (25°C), utilizando-se um viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II + Pro (Figura 3.3), adaptado com o fuso SC4-27 e com o tubo (chamber) de alumínio (Figura 3.4). O viscosímetro Brookfield consiste em um equipamento rotativo que mede a viscosidade do fluido com base na resistência por ele oferecida à agitação (CIAVARELLI, 2011).

Figura 3.3: Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.



Fonte: MIRANDA, 2012.

Figura 3.4 - Fuso SC4-27 e tubo (chamber) de alumínio do viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+Pro.



Fonte: CONEJO, 2015.

O volume da resina utilizado é de, aproximadamente, 10 ml. A velocidade de rotação do fuso varia em torno de 10 a 90 rpm, com o objetivo de se avaliar os parâmetros propostos para a obtenção da viscosidade dinâmica da resina em temperatura ambiente (CONEJO, 2015). O procedimento foi realizado Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

Para que se obtenha um resultado final ideal, é necessário que as amostras estejam isentas de bolhas. Porém, quando identificadas, é apropriado retirá-las com o auxílio de um equipamento de ultrassom ou por repouso da amostra (BOTELHO, 1998).

3.2.4 Análise Térmica

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de se obter o perfil de perda de massa em função do aumento da temperatura nas amostras, identificando o início de degradação de resina furfurílica e, além disso, avaliar o teor de voláteis e carbono fixo no material final. A pirólise da resina é de grande importância no levantamento das características do material final, uma vez que durante esta etapa podem surgir tensões termomecânicas, associadas à perda de massa e às pressões geradas pela saída de voláteis.

Os ensaios foram realizados no equipamento da Seiko, modelo TGA/DTA 6200, localizado no laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e

Tecnologia da UNESP, em Guaratinguetá. Para todas as análises, utilizou-se uma massa de aproximadamente 10mg da resina em suportes de platina, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo constante de nitrogênio (100 mL/min). A faixa de temperatura adotada foi de 30-1000°C.

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas com o intuito de avaliar o ciclo de cura da resina furfurílica, previamente catalisada com o catalizador APTS. Para a realização deste ensaio, foi utilizado o equipamento da Seiko, modelo 6220, localizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, em Guaratinguetá. Em todas as análises, utilizou-se massa de aproximadamente 5mg, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. A faixa de temperatura trabalhada foi de 30 e 250°C, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A topografia das amostras de CVM foi analisada com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss West Germany, modelo EVO LS-15 disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Unesp de Guaratinguetá. Para a análise da composição química do material foi utilizado o Sistema EDS-EBSD Oxford Inca Energy 250.

3.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada com o objetivo de se observar a presença de grupos funcionais orgânicos como OH, C=C e C=O, que estivessem presentes nas amostras produzidas.

Neste trabalho, as amostras foram submetidas a FT-IR em um espectrômetro da marca PerkinElmer Instruments, modelo Spectrum 100, através da técnica de refletância total atenuada universal (UATR). As análises foram realizadas no Departamento de Física e Química da UNESP, Guaratinguetá.

3.2.7 Espectroscopia Raman

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para a identificação de diferentes fases carbonáceas associadas a diferentes estados de hibridização do

carbono e, eventualmente, a diferentes graus de cristalização. Os ensaios foram realizados no INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos, através de um equipamento fabricado pela Renishaw, modelo 2000, com laser de argônio para excitação (514,5 nm). Para todos os pHs (4, 5, 7 e 8) foram feitas pelo menos 7 medições em diferentes pontos da amostra para se garantir a qualidade dos resultados obtidos. O

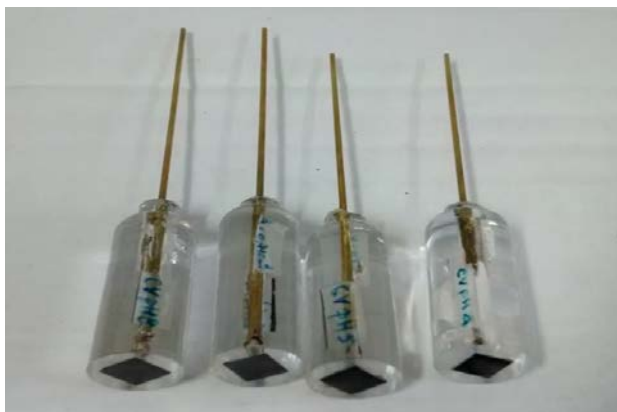
3.2.8 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de se avaliar os aspectos cristalográficos do material em estudo, bem como analisar a estrutura do CVM em função da ordenação, de acordo com a distância interplanar (d_{002}) identificada. Trata-se de uma técnica não destrutiva, a qual não requer preparação inicial da amostra. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X PANalytical X'Pert Pro MPD com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e intervalo de varredura de 5 a $110^\circ 2\theta$. O ensaio foi realizado no INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos.

3.2.9 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi aplicada a fim de se analisar o efeito da variação do pH durante o processamento das amostras de CVM na reversibilidade de processos eletroquímicos. O par redox escolhido para esse estudo foi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, bastante sensível aos seus estados de superfície, e sua relação com os parâmetros estruturais. As quatro amostras de CVM foram carbonizadas já no formato de pequenos quadrados, com dimensões (8x8x2) mm. As amostras de CVM foram coladas com cola de prata em uma haste de cobre, para que fosse estabelecido o contato elétrico em uma das faces do eletrodo e, em seguida, foram embutidas com resina poliéster REDEFIBRA de baixa viscosidade. A Figura 3.5 mostra os eletrodos após a sua preparação. Os eletrodos de CVM foram lixados sequencialmente com lixas de granulação 220, 600, 1200 e 1500 e, por fim, submetidos aos ensaios voltamétricos, sem a necessidade de pré-tratamento de superfície. Os procedimentos foram realizados no laboratório de Eletroquímica e Corrosão do DFQ - UNESP, campus de Guaratinguetá.

Figura 3.5: Amostras de CVM embutidas com resina em uma haste de cobre.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios foram realizados empregando-se um potenciostato / galvanostato MICROQUÍMICA, modelo MQPG01, através de um programa de voltametria cíclica. Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de compartimento único de três eletrodos (WE – eletrodo de trabalho, CE - contra-eletrodo de platina e RE - eletrodo de referência de Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}), como indicado na Figura 3.6. A solução de eletrólito foi preparada pela dissolução K₄[Fe(CN)₆] 5,0 mmol L⁻¹ (MERCK, p.a) em KCl 0,5 mol L⁻¹ (MERCK, p.a.) em água deionizada. Todos os ensaios foram realizados em solução desaerada por borbulhamento de nitrogênio (N₂) analítico.

Figura 3.6: Célula eletroquímica com três eletrodos (WE, CE e RE).



Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA

Inicialmente, realizou-se o teste do catalisador a fim de se determinar a quantidade ideal a ser utilizada na cura da resina furfurílica, sendo esta de 2% m/m de catalisador. Para a caracterização físico-química da resina furfurílica foram realizadas medições de pH, viscosidade e de umidade.

O polímero foi obtido em sua forma ácida e submetido à neutralização com hidróxido de sódio. Para a neutralização, a resina passou por lavagens sucessivas com solução de 0,1 mol/L de NaOH, sob agitação por 10 minutos. Após a decantação, a fase aquosa foi removida e o pH medido através de um pHmetro da Tecnal, modelo Tec-3MP. Este procedimento foi repetido até que fossem obtidas as amostras com os diferentes valores de pH: 4, 5, 7 e 8.

Visando o controle da umidade, a resina foi submetida ao processo de destilação à pressão reduzida, levando em consideração um teor de umidade ideal em torno de 3%. Os resultados obtidos para a resina mais ácida (pH 4) e para a resina mais básica (pH 8) encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de viscosidade e umidade das amostras com pH 4 e pH 8.

Amostra	Viscosidade (mPa.s)	Umidade (%)
pH 4	2500	1,81
pH 8	1394	0,92

Fonte: Autoria própria.

Para as amostras com pH 4 e 5, o processo de destilação foi realizado apenas uma vez, com duração de 20 minutos, de maneira que as amostras apresentaram um valor de umidade ideal (abaixo de 3%). Porém, para que as amostras com pH mais alto (7 e 8) resultassem em um valor de umidade abaixo de 3%, foi necessário realizar a destilação em duplicata, com duração de 20 minutos cada. Sabe-se, entretanto, através da literatura (OISHI, 2009), que o valor de umidade interfere na liberação de voláteis, ou seja, resinas com menores teores de água possuem a liberação de voláteis diminuída e, conseqüentemente, a presença de poros e de defeitos no material carbonoso resultante é maior, prejudicando a qualidade do produto final.

Os valores encontrados para a viscosidade estão bastante relacionados à umidade resultante de cada amostra, ou seja, a amostra com pH mais baixo obteve umidade de 1,81% e viscosidade de 2500 mPa.s, já a amostra com pH mais alto, a qual foi submetida duas vezes ao processo de destilação, obteve umidade de 0,92% e, consequentemente, uma viscosidade com valor mais baixo de 1394 mPa.s, conforme apresentado na tabela 4.1.

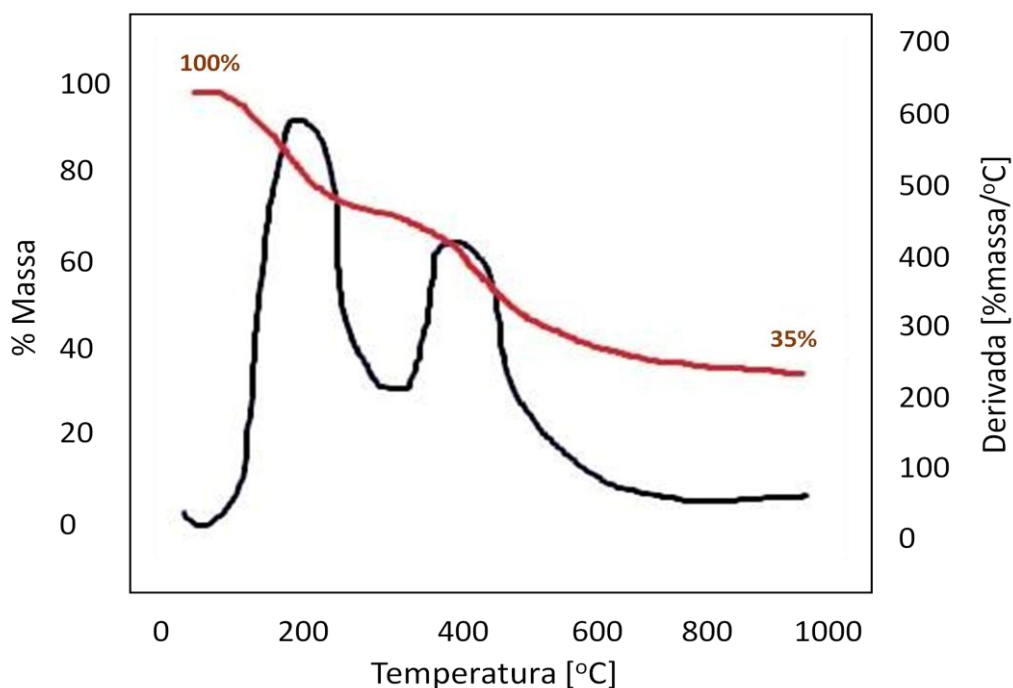
4.1.1 Análise Térmica

A análise térmica da resina furfurílica indica os processos que podem ocorrer durante o tratamento térmico e serve como base para o estabelecimento dos parâmetros de aquecimento a serem adotados na síntese do CVM.

4.1.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Através da técnica de análise termogravimétrica foi avaliado o perfil de degradação da resina furfurílica, em atmosfera isenta de oxigênio. A curva de perda de massa em função da elevação da temperatura é apresentada na Figura 4.1.

Figura 4.1: Curva de TGA e sua derivada para a amostra de Resina Furfurílica.



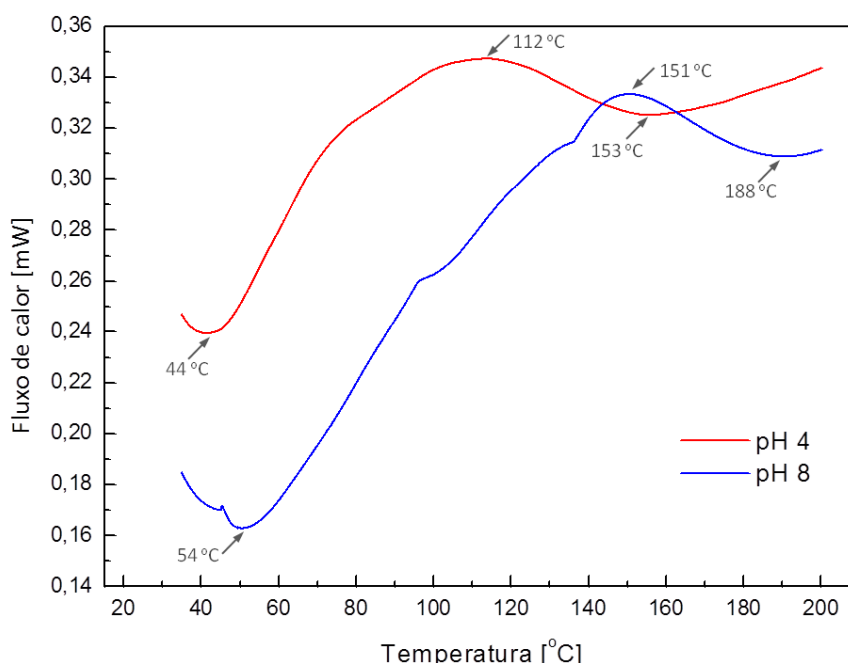
Fonte: Autoria própria.

A análise da curva na Figura 4.1 mostra a ocorrência de um pico acentuado de perda de massa a 200°C, o qual pode estar associado à liberação de água decorrente das ligações entre os monômeros para a formação da cadeia polimérica. Em seguida, é possível identificar, em torno de 400°C, uma segunda curva de perda de massa, relacionada, possivelmente, a reação de condensação entre as cadeias poliméricas. Ao final, foi encontrado no material analisado um teor de carbono fixo em torno de 35%.

Com base nos resultados da DTG ficou evidente que a etapa crítica para a síntese do CVM encontra-se na faixa entre 200° e 400°C, onde ocorre a maior perda de massa e a liberação de voláteis. Desse modo, no estabelecimento das taxas de aquecimento a serem empregadas, deve-se adotar um patamar bastante controlado durante esta fase, de modo a se evitar a liberação descontrolada de voláteis, que favoreçam o surgimento de imperfeições no material final.

4.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Figura 4.2: Curvas de DSC da resina furfurúlica com diferentes variações de pH.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.2 apresenta as curvas de DSC para as amostras de resina com pH 4 e pH 8, evidenciando desvios da linha de base, que indicam a transição vítrea, seguidos por um pico exotérmico, o qual corresponde à cura dos materiais estudados. É possível observar um acréscimo nas temperaturas da resina com pH 8, em comparação com a

amostra de pH 4. Este aumento, entretanto, pode estar atrelado à etapa de processamento da resina furfurílica com pH 7 e pH 8, para as quais o processo de destilação ocorreu em duplicata. Desse modo, foram obtidas amostras mais viscosas, o que poderia deslocar a temperatura para uma faixa mais alta.

A fim de que os compósitos fossem produzidos da maneira apropriada, estabeleceu-se o ciclo de cura para as resinas. A Tabela 4.2 apresenta os valores de temperatura de *onset*, *pico*, *endset* das amostras com pH 4 e pH 8.

Tabela 4.2: Dados obtidos por meio do ensaio DSC para as resinas com pH 4 e pH 8.

Amostra	T <i>onset</i> (°C)	T <i>pico</i> (°C)	T <i>endset</i> (°C)
pH 4	44	112	153
pH 8	55	151	188

Fonte: Autoria própria.

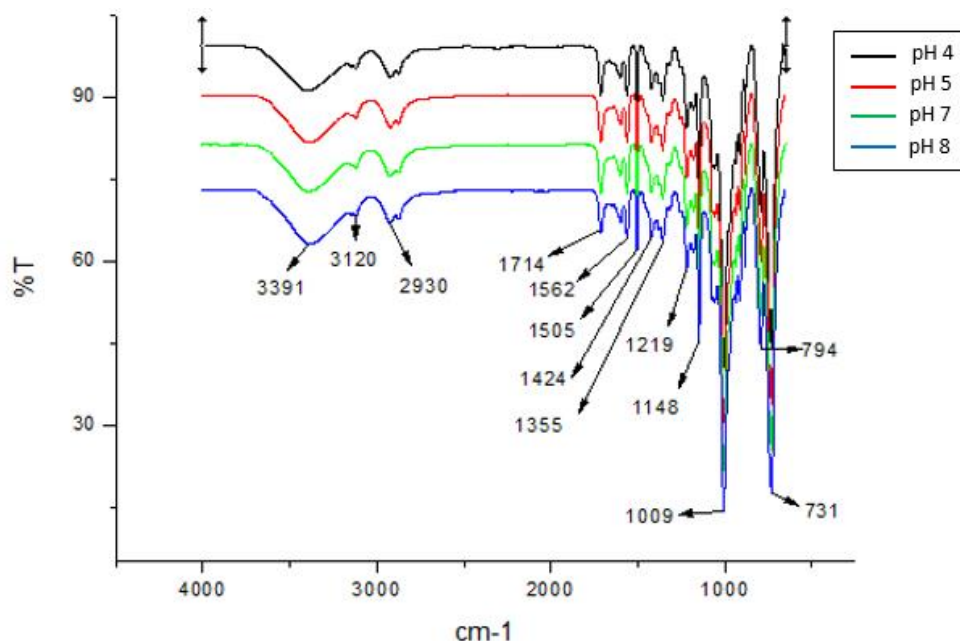
Com base nos dados obtidos, foram determinados alguns parâmetros importantes para o estudo do comportamento térmico da resina furfurílica e de seus compósitos curados. Escolheu-se a temperatura de início de cura de 40°C, por ser um valor próximo a região de *onset*, no qual a cinética de cura ainda é lenta. Para a etapa final do ciclo de cura, definiu-se a temperatura de *endset*, em torno de 150°, de maneira que após esta temperatura poderia ocorrer a degradação do material.

4.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Na figura 4.3 estão representados os espectros da resina furfurílica com diferentes variações de pH. Para todas as amostras, foi observada a banda 2920 cm⁻¹, que correspondem aos agrupamentos de hidrocarbonetos saturados, o que indica um estiramento assimétrico de C-H. A banda 1220 cm⁻¹, a qual se refere à vibração de grupos C-C-OH também foi observada nas quatro amostras. Foram encontrados picos coincidentes para os diferentes pHs em torno de 1000 cm⁻¹, relativo a estiramentos dos grupos C-O do anel furano ou C-O-H do álcool. A indicação da banda em torno de 730 cm⁻¹ refere-se às ligações C-H assimétricas do anel furano. Por fim, é possível observar

picos atenuados em torno de $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, referentes a estiramentos de ligações C=O e C=C.

Figura 4.3: Espectros FT-IR da resina furfurílica.



Fonte: Autoria própria.

O comportamento dos espectros apresentados está de acordo com o esperado para a resina furfurílica, como exposto na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica curada.

Número de onda (cm^{-1})	Grupos	Atribuição Proposta
2924	Carbono saturado, CH_2	ν C-H
1715	Cetona alifática e/ou dicetona	ν C=O
1618	Ligações C=C conjugadas	ν C=C
1010	Anel furano	ν C-O
790	Hidrogênio	δ C-C-H

Fonte: CIAVARELLI, 2011.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CDP'S

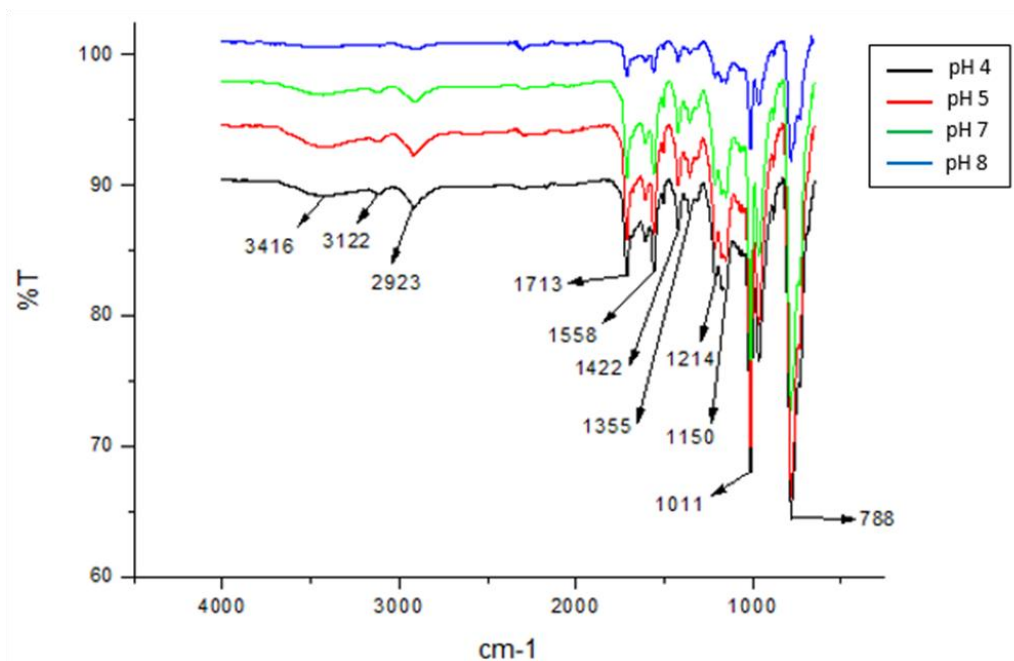
Neste trabalho, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de carbonização para a obtenção do carbono vítreo monolítico, o qual se deu a partir do aumento de temperatura, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de nitrogênio e sob razões de aquecimento controladas de 0,1°C/min. Para isso, foi utilizado um forno com resistência tubular FT-HI (EDG).

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Bem como a resina furfurílica, os corpos de prova resultantes da carbonização tiveram seus espectros analisados conforme indicado na Figura 4.4. Para estas amostras, foi possível observar bandas muito semelhantes às identificadas nas amostras de resina furfurílica.

Não foram revelados os picos das bandas 730 cm^{-1} , referente às ligações C-H assimétricas do anel furano e 1500 cm^{-1} , referente a estiramentos de ligações C=C. Por outro lado, foi possível observar uma banda em torno de 1700 cm^{-1} , relacionada à região de absorção do grupo C=O. Isto significa que ainda existe um pequeno teor de grupos funcionais, provenientes da resina precursora.

Figura 4.4: Espectros FT-IR dos corpos de prova com diferentes valores de pH.



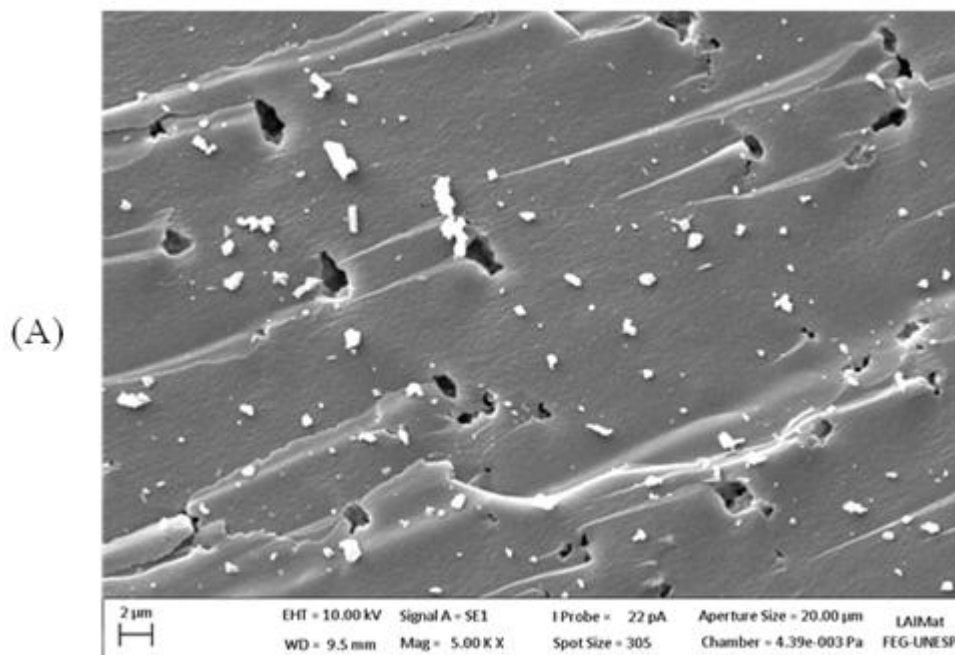
Fonte: Autoria própria.

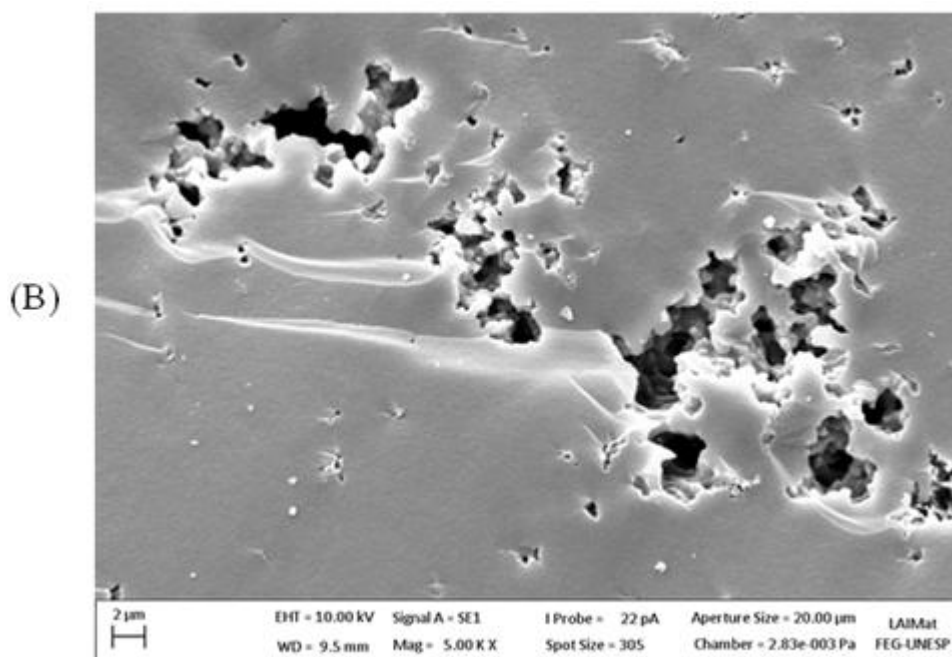
Os espectros FT-IR das amostras de CVM mostraram-se muito semelhantes aos espectros observados para a resina furfurílica, porém, neste caso, foi identificada certa diminuição nos picos de transmitância e uma inversão entre as curvas das amostras com pH 4 e pH 8. Acredita-se que tais alterações sejam provenientes da liberação dos voláteis durante a carbonização, uma vez que a amostra mais básica apresentou maior viscosidade e, conseqüentemente, prejudicando o escape de gases. Desse modo, a amostra com pH 8 tende a apresentar ramificações mais intensas, o que dificulta o sinal da transmitância.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura, a superfície das amostras com pH 4 e pH 7 foi analisada e a partir de uma região representativa observada e fotografada, com um aumento de 5000x, foi possível avaliar as morfologias obtidas.

Figura 4.5: Imagens de MEV das amostras com (A) pH 4 e (B) pH 7.



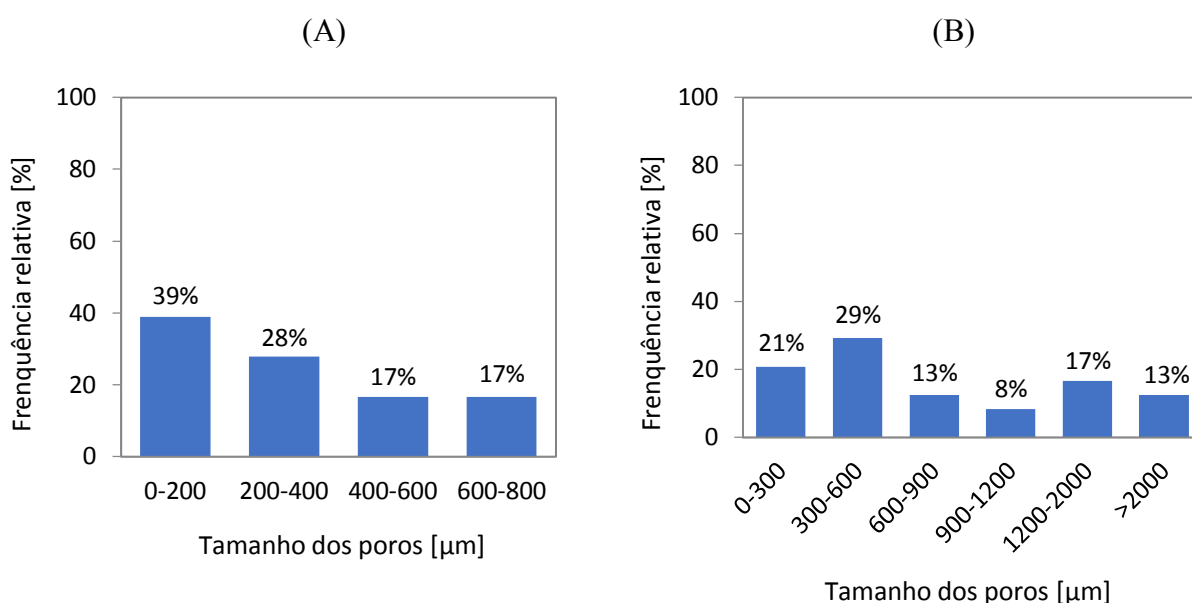


Fonte: Autoria própria.

Dentre as amostras com as diferentes variações de pH, observou-se um aumento no tamanho dos poros para àquelas com pH mais alto, a saber: pH 7 e pH 8. A presença de poros maiores pode estar associada ao fato dessas amostras terem apresentado maior viscosidade, ou seja, menor facilidade de escoamento durante a impregnação e à capacidade de difusão dos voláteis durante os processos de cura e carbonização, prejudicando a liberação de voláteis.

Para a análise dos poros uma determinada área da amostra foi selecionada e, com o auxílio do programa ImageJ versão 1.49, pode-se realizar a contagem dos poros e determinar as dimensões dos mesmos, as quais foram fornecidas na forma de área. O conhecimento das dimensões dos poros é de grande importância, uma vez que estes influenciam diretamente nas propriedades do material final. A Figura 4.6 apresenta os dados estatísticos sobre a distribuição dos poros nas amostras apresentadas. Os resultados observados nos gráficos evidenciam o aumento no tamanho dos poros na amostra com pH 7, em relação àqueles identificados na amostra com pH 4.

Figura 4.6: Distribuição dos tamanhos dos poros encontrados nas amostras de CVM com (A) pH 4 e (B) pH 7.

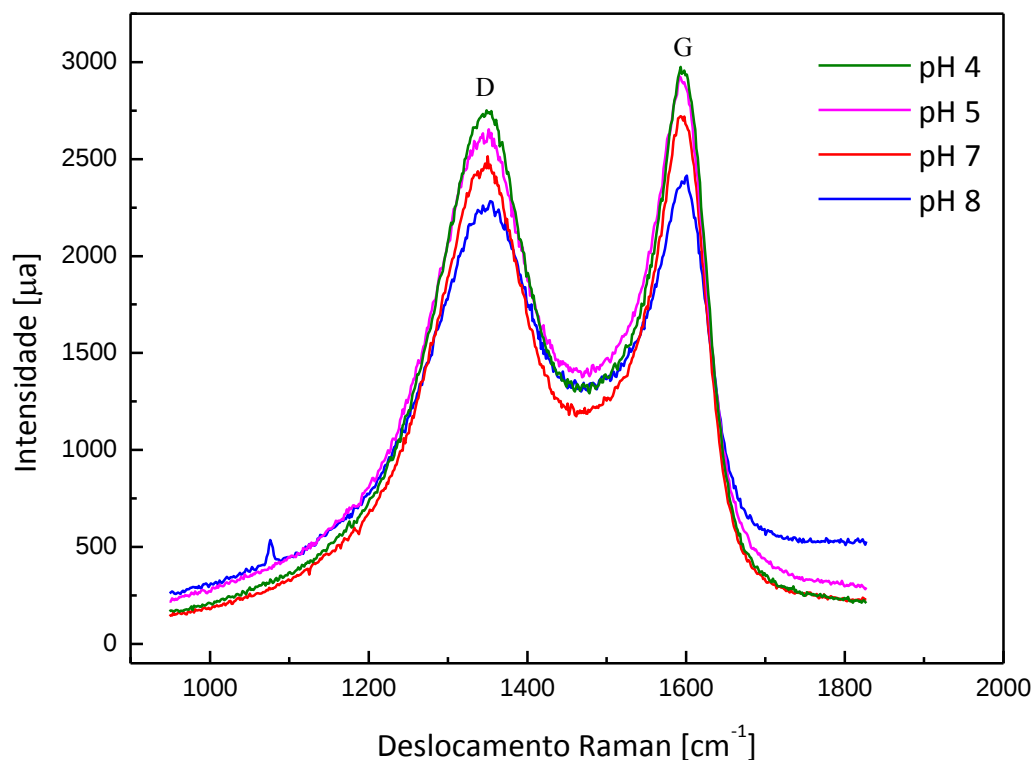


Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi aplicada com o objetivo de caracterizar o CVM, acessando defeitos e formações estruturais associadas às bandas *D* (desordem) e *G* (grafite) do carbono, utilizando-se como fonte de excitação um laser de íons de argônio, na região do verde ($\lambda=514,5$ nm). O gráfico da Figura 4.7 apresenta o comportamento da posição das bandas *D* e *G* para as amostras de CVM com pH 4, 5, 7 e 8. Seus pontos foram obtidos com a deconvolução dos espectros, com o auxílio do *software* Origin 6.0.

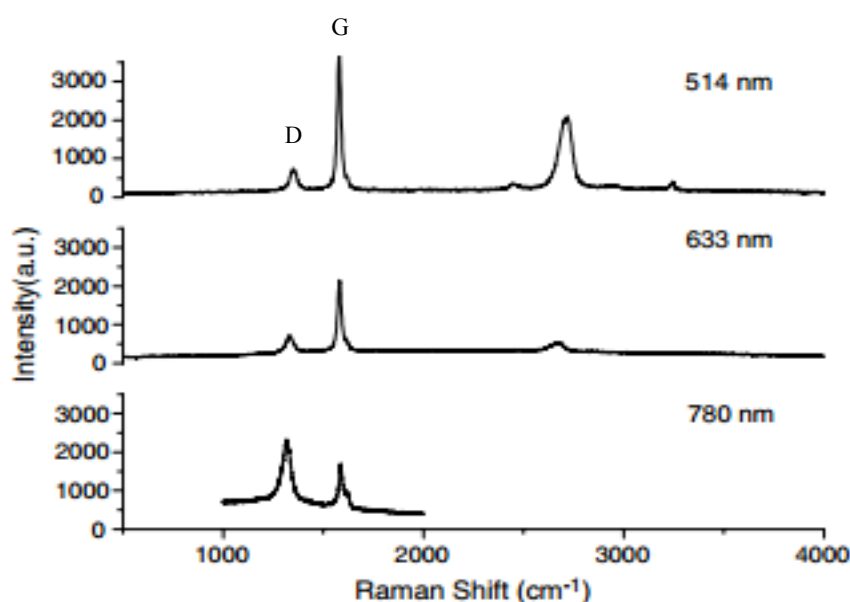
Figura 4.7: Espectros Raman de primeira ordem para as amostras de CVM com diferentes valores de pH.



Fonte: Autoria própria.

No espectro Raman das amostras de CVM, Figura 4.7, observou-se a predominância de duas bandas características de materiais carbonáceos com hibridização sp^2 : a banda *G* em torno de 1590 cm^{-1} e a banda *D* em aproximadamente 1340 cm^{-1} . A banda *G* é devida aos modos de estiramento C-C dos materiais carbonáceos. A intensidade e posição desta banda fornecem informações a respeito do grau de grafitação da amostra, enquanto que seu alargamento indica uma maior desordem estrutural. Desse modo, identifica-se para o material em estudo um alargamento da banda *G*, quando comparada ao carbono grafite com estrutura altamente ordenada, representado na Figura 4.8. O aumento da largura das bandas representa a baixa coerência dos fótons espalhados durante o processo Raman, o que atribui ao material em estudo um caráter amorfo. A presença marcante da banda *D* com elevada intensidade revela um material com certo grau de desordem estrutural. Quanto mais intensa a banda *D*, maior o grau de desordem estrutural do material.

Figura 4.8: Espectros Raman para uma barra de grafite ($\lambda=514,5$ nm).



Fonte: SADEZKY et al, 2005.

O alargamento das bandas acima apresentadas poderia ser justificado pela presença de partículas de sódio provenientes da neutralização com NaOH, uma vez que a largura da banda estabelece informações sobre a desordem dentro das lamelas grafênicas causadas pela presença de impurezas. Desse modo, o comportamento esperado seria obter bandas com larguras maiores conforme o aumento do pH. Entretanto, foram observados espectros muito semelhantes em todos os casos apresentados.

Através da Tabela 4.4 é possível analisar a evolução do comportamento das bandas relacionadas à existência de defeitos e ao comportamento cristalino do CVM, relacionados à banda G.

Tabela 4.4: Comportamento das bandas Raman ativas para as quatro amostras de CVM, com relação à intensidade da banda G.

Amostra	I_D	I_G	I_D/I_G
pH 4	2848,3	3099,6	0,92
pH 5	2522,7	2799,7	0,90
pH 7	2253,5	2438,3	0,92
pH 8	1622,7	1688,4	0,96

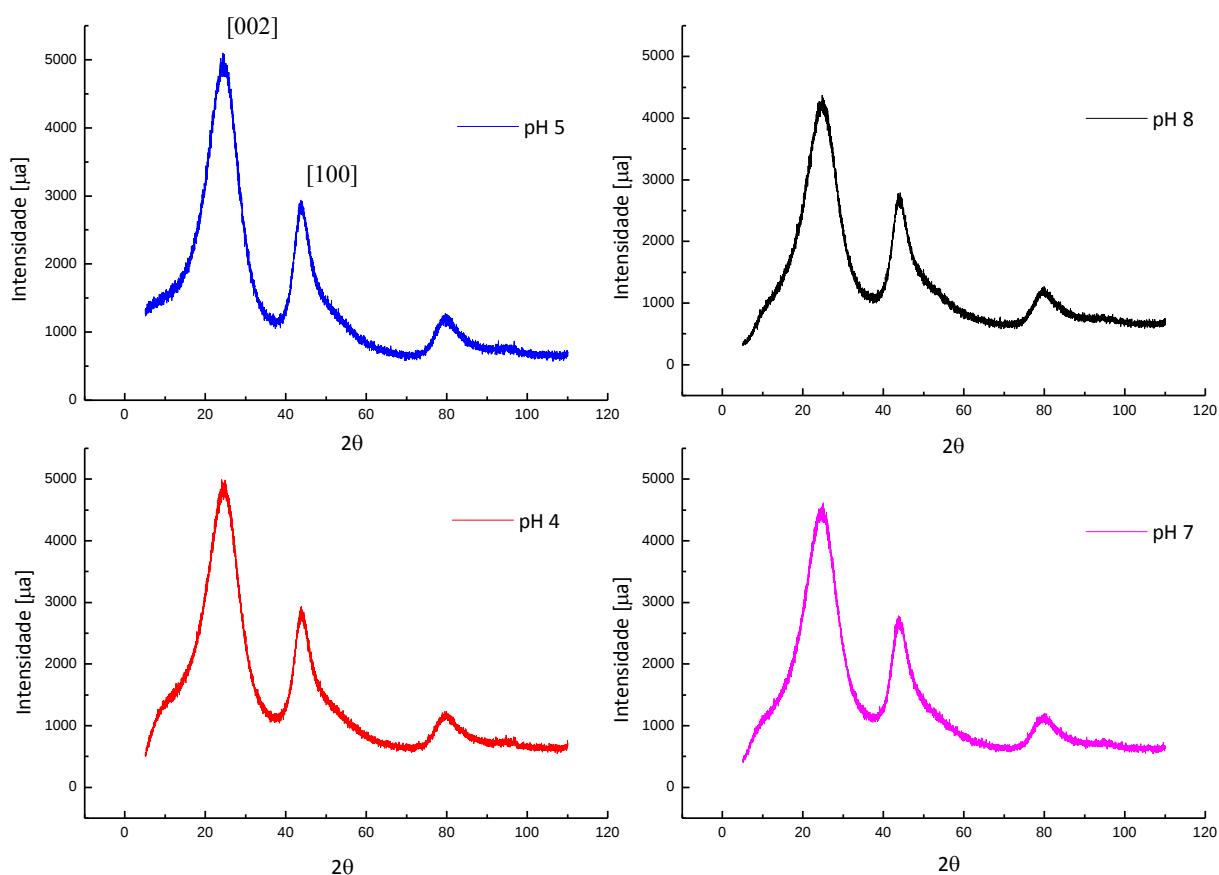
Fonte: Autoria própria.

A razão I_D/I_G indica o quão significativa é a contribuição dos defeitos na estrutura do material, ao mesmo tempo em que diz respeito à formação de sua estrutura amorfa. No material em estudo, foi observada uma conformidade na razão I_D/I_G , como apresentado na Tabela 4.5, havendo somente uma discrepância na amostra com pH 8, cujo valor da razão encontra-se maior que os demais. Tal fato pode estar relacionado à presença de impurezas no material, provenientes da fase de processamento, como abordado anteriormente.

4.2.4 Difração de Raios – X

Neste trabalho, a difração de raios-X foi utilizada a fim de que fossem identificados os aspectos cristalográficos das amostras de CVM produzidas com diferentes variações de pH, cujos difratogramas estão representados na Figura 4.9.

Figura 4.9: Difratogramas de raios-X do CVM com diferentes valores de pH.



Fonte: Autoria própria

Utilizando-se o *software* Origin 6.0 foram feitas as decomposições das curvas referentes ao CVM com diferentes variações de pH, visando à obtenção dos picos de maior intensidade. A partir dos dados obtidos, foram calculadas as distâncias interplanares (d_{002}) e as alturas dos empilhamentos (L_c) para as diferentes amostras, conforme o estudo desenvolvido por Gonçalves (GONÇALVES, 2007).

Tabela 4.5: Valores de distância interplanar (d_{002}) e de altura de empilhamento (L_c) em função da variação do pH.

Amostra	$2\theta_{002}$ (°)	$2\theta_{100}$ (°)	$W_{1/2}$ (°)	d_{002} (nm)	L_c (nm)
pH 4	24,72	43,78	9,0	0,360	0,89
pH 5	24,30	43,78	8,7	0,366	0,92
pH 7	24,51	43,99	9,0	0,363	0,89
pH 8	24,72	43,88	8,8	0,360	0,91

Fonte: Autoria própria.

Após análise dos gráficos, foram identificados os valores correspondentes aos ângulos dos picos de difração (2θ) em torno de 24° e 44° . Observa-se certa coerência no comportamento dos difratogramas, uma vez que, na literatura, os picos de difração para materiais carbonosos são descritos como $22,5^\circ$ e 44° (GONÇALVES, 2007). Vale lembrar que o primeiro pico se refere ao plano [002] e o segundo ao plano [100]. A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros de distância interplanar (d_{002}) e altura de empilhamento (L_c) para cada amostra de CVM. Estes resultados evidenciam que a variação no pH nas amostras não exerce influência significativa sobre a ordenação cristalográfica do material.

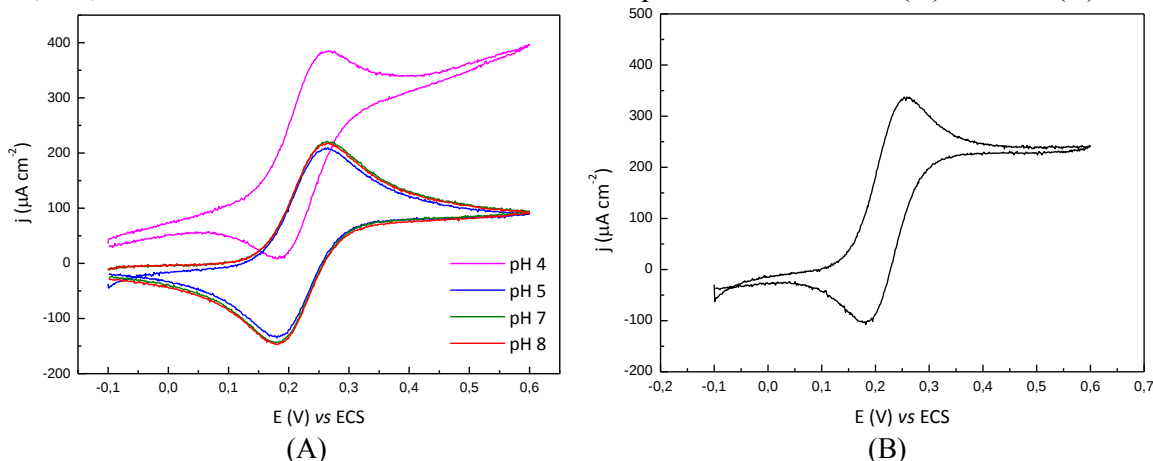
4.2.5 Voltametria Cíclica

A técnica da voltametria cíclica foi aplicada visando à caracterização eletroquímica do CVM com os diferentes valores de pH. Através da análise dos voltamogramas cíclicos, foi possível comparar o comportamento apresentado pelos eletrodos ao eletrodo de platina, usualmente empregado como eletrodo no estudo de processos redox reversíveis e irreversíveis, devido a sua excelente resposta eletroquímica.

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de CVM e para a platina (Pt) a uma velocidade de varredura de 5, 25 e 50 mV s^{-1} , respectivamente. Para os eletrodos de CVM processados em pH 5, 7 e 8, os valores de potencial de pico e de densidade de corrente de pico são praticamente coincidentes. Já o eletrodo de CVM com pH 4 apresenta, em todos os casos, uma distorção do voltamograma, cujo valores de correntes se deslocam para valores positivos. Os resultados revelam que o material também sofre alteração afetando de forma significativa a resposta de oxidação do Fe(II) a Fe(III).

As Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os parâmetros $E_{p_{\max}}$, $E_{p_{\min}}$, e ΔE_p , obtidos através dos voltamogramas do CVM e Pt, a 5, 25 e 50 mV s^{-1} , respectivamente.

Figura 4.10: Voltamogramas cíclicos realizados no intervalo de potencial -0,1 a 0,6 V, com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para as amostras de (A) CVM e (B) Pt.



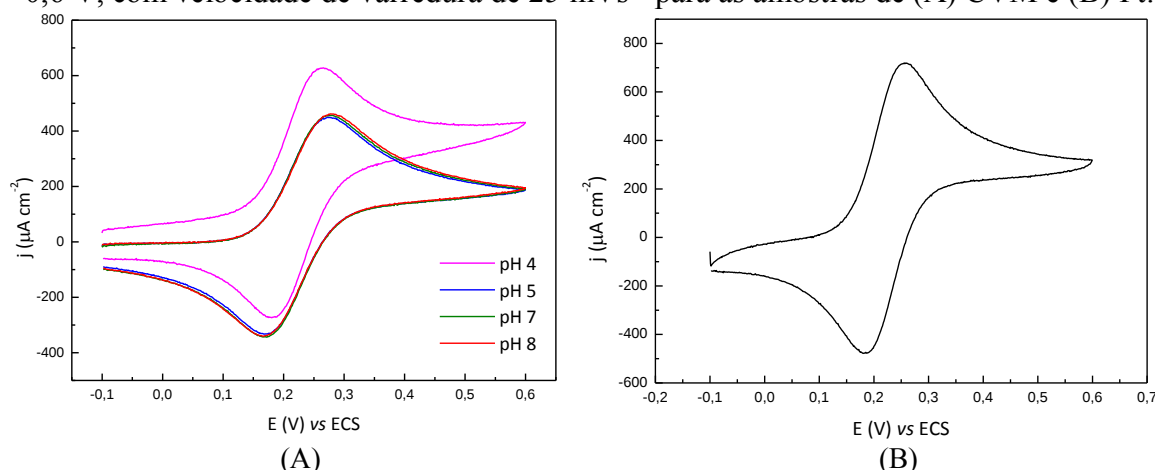
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.6: Valores de potencial de pico E_p , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CVM processados em diferentes valores de pH e de Pt, a 5 mV s^{-1} .

Amostra	$E_{p_{\max}}$ (V)	$E_{p_{\min}}$ (V)	ΔE_p
pH 4	0,269	0,178	0,091
pH 5	0,283	0,162	0,121
pH 7	0,288	0,161	0,127
pH 8	0,290	0,157	0,133
Pt	0,255	0,186	0,069

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.11: Voltamogramas cíclicos realizados no intervalo de potencial -0,1 a 0,6 V, com velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} para as amostras de (A) CVM e (B) Pt.



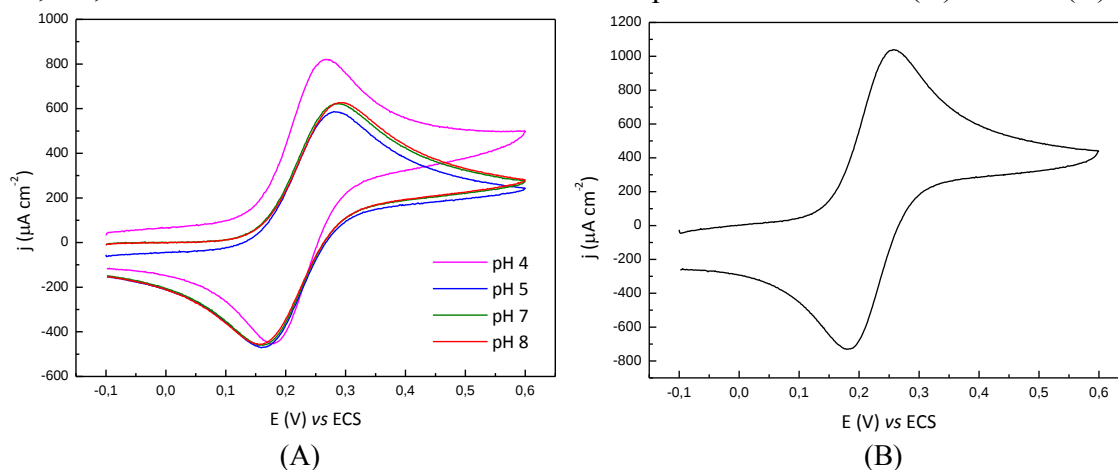
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.7: Valores de potencial de pico E_p , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CVM processados em diferentes valores de pH e de Pt, a 25 mV s^{-1} .

Amostra	$E_{p_{\max}}$ (V)	$E_{p_{\min}}$ (V)	ΔE_p
pH 4	0,263	0,180	0,083
pH 5	0,276	0,169	0,107
pH 7	0,278	0,172	0,106
pH 8	0,279	0,166	0,113
Pt	0,255	0,182	0,073

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos realizados no intervalo de potencial -0,1 a 0,6 V, com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} para as amostras de (A) CVM e (B) Pt.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.8: Valores de potencial de pico E_p , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CVM processados em diferentes valores de pH e de Pt, a 50 mV s^{-1} .

Amostra	$E_{p_{\max}}$ (V)	$E_{p_{\min}}$ (V)	ΔE_p
pH 4	0,263	0,185	0,078
pH 5	0,263	0,18	0,083
pH 7	0,263	0,18	0,083
pH 8	0,263	0,18	0,083
Pt	0,256	0,181	0,075

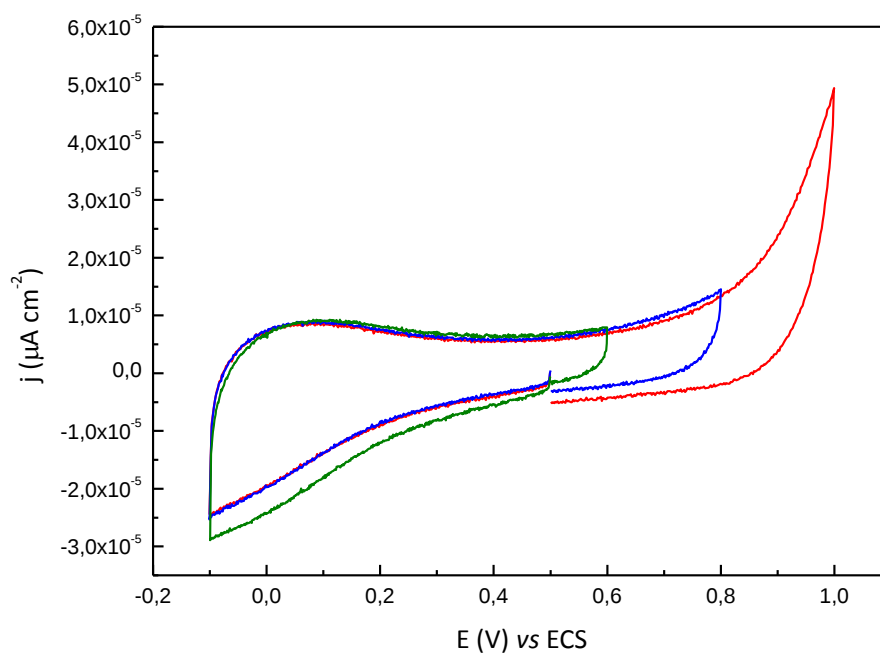
Fonte: Autoria própria.

A comparação do valor de ΔE_p para os eletrodos de CVM e de Pt revela que as maiores diferenças são observadas a velocidades de varreduras menores. Entretanto, nota-se que em 50 mV s^{-1} os valores de ΔE_p para o CVM estão bem próximos ao da platina, o que atribui a este material uma boa reversibilidade, principalmente em velocidades mais elevadas. Além disso, os resultados mostraram que o aumento do pH no processamento do material não influenciou o comportamento da reversibilidade do sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Quanto ao comportamento anômalo observado para o CVM com pH 4, cujos voltamogramas apresentaram distorção atribuída anteriormente à presença de uma componente resistiva, este pode estar associado ao fato da amostra não ter sido submetida à neutralização com NaOH após a síntese da resina furfurílica, como ocorreu com as demais. Por outro lado, defeitos provenientes do processo de preparação do eletrodo também podem ter levado a alterações nos voltamogramas, uma vez que sua presença leva ao aumento na resistividade, gerando desvios na curva.

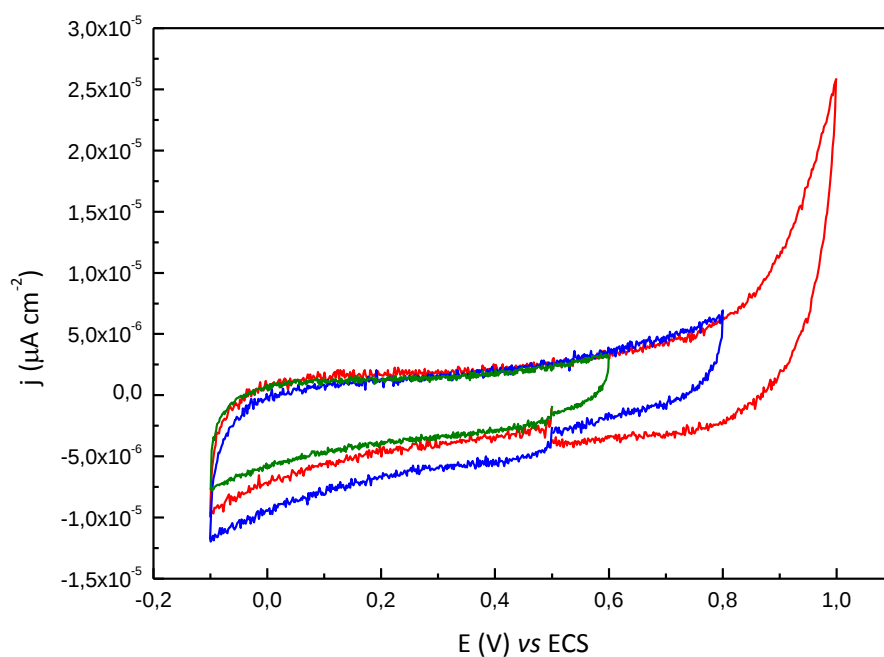
Por fim, foi realizado um estudo com os eletrodos para a verificação do intervalo de potencial entre a reação de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio sobre o eletrodo, em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos de carbono vítreo monolítico apresentaram, em geral, uma janela de potencial relativamente ampla, como pode ser observado nas Figuras 4.13 e 4.14, o que garante a eles boas respostas em futuras aplicações analíticas. Para o eletrodo de CVM processado em pH 5, o intervalo de potencial foi de $-0,1$ a $+1,0 \text{ V}$ (Figura 4.13), enquanto para o eletrodo com pH 7 (Figura 4.14) o intervalo é praticamente o mesmo, porém com corrente capacitiva bastante inferior.

Figura 4.13: Voltamogramas realizados no intervalo de potencial de -0,1 a 0,6 V; -0,1 a 0,8 V e -0,1 a 1,0 V com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} para as amostras de CVM com pH 5.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.14: Voltamogramas realizados no intervalo de potencial de -0,1 a 0,6 V; -0,1 a 0,8 V e -0,1 a 1,0 V com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} para as amostras de CVM com pH 7.



Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo principal a produção de eletrodos de carbono vítreo monolítico a partir da resina furfurílica, com diferentes variações de pH. Ao utilizar a resina furfurílica como precursor polimérico, fez-se necessária a análise de suas propriedades, de modo a se obter os parâmetros adequados para o tratamento térmico do CVM.

Através da técnica DSC, foi possível identificar as temperaturas de *onset*, de pico e *endset* das amostras e, assim, estabelecer o ciclo de cura da resina furfurílica. Do mesmo modo, a análise da DTG permitiu avaliar a perda de massa da resina, de modo a se conhecer o teor de carbono fixo e propor o processamento do CVM.

Ao caracterizar as amostras através da técnica FT-IR, pôde-se verificar a presença de grupos funcionais como C-C-OH, estiramentos dos grupos C-O do anel furano, o grupo C-O-H do álcool e estiramentos das ligações C=O e C=C, como esperado. Os espectros do CVM apresentaram grande similaridade àqueles provenientes da resina, exceto para os grupos C-H e C=C.

Ainda sobre suas características estruturais, as amostras de CVM foram analisadas através da espectroscopia Raman e DRX. Os espectros Raman revelaram a predominância de duas bandas características de materiais carbonosos (*D* e *G*) e, com o estudo da intensidade e largura dos picos, foi possível avaliar o grau de grafitação do material. Os difratogramas de raios-X apresentaram os aspectos cristalográficos das amostras de CVM, os quais se mostraram coerentes com a literatura, uma vez que foram obtidos ângulos dos picos de difração muito próximos àqueles descritos para materiais carbonosos. Além disso, a avaliação das distâncias interplanares e das alturas dos empilhamentos mostrou que a variação do pH não exerce influência significativa sobre a ordenação cristalográfica do material.

Quanto ao caráter eletroquímico, observou-se através dos voltamogramas a excelente resposta dos eletrodos de CVM, quando comparados ao eletrodo de platina. Foi possível concluir, através da análise dos potenciais, que a influência do pH não foi significativa para a resposta eletroquímica. Entretanto, acredita-se que, para a amostra com pH 4, alguns fatores relacionados ao processamento foram relevantes no desvio da curva voltamétrica. De maneira geral, as amostras apresentaram boa reversibilidade e

ampla janela de potencial, o que garante a este material a aplicação que lhe foi designada.

Por fim, este trabalho apresentou informações relevantes que corroboram com a necessidade de se adotar parâmetros de processamento adequados. Os resultados obtidos revelaram que, muito mais do que a variação do pH, os cuidados durante a síntese da resina e seu comportamento reológico exercem grande influência sobre as características do eletrodo produzido.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Expandir o estudo do CVM para aplicações eletroquímicas, como por exemplo em matriz de biosensores e na detecção de compostos orgânicos.
- Recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos condutores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

CALIXTO, C. M. F. **Desenvolvimento e aplicação de Eletrodos Compósitos à base de Grafite e Araldite**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2008.

CALLISTER, W. D. Jr. **Fundamentos da Ciência e engenharia de materiais**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

CIAVARELLI, V. M. **Produção de Eletrodos em Carbono Vítreo Monolítico e Reticulado a partir da Resina Furfurílica Dopada com Cobre**, 2011. 88 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

CONEJO, L. S. **Obtenção e Caracterização Térmica de Compósitos Nanoestruturados de Resina Fenol-Furfurílica/CNT**. 2015. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

COSTA, M. L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica**. 1998. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Plasmas) – CTA/ITA, São José dos Campos, 1998.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 3, p. 224-231, 2005.

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

FERRARI, P. E. **Obtenção e caracterização de carbono vítreo reticulado**. 1996, 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – CTA/ITA, São José dos Campos, 1996.

FERRARI, E.P.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.8, p. 22-30, 1998.

GAEFKE, C. B. **Estudo da Influência da diluição da resina furfurilica no processamento do carbono vítreo reticulado**. 2004, 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - CTA/ITA, São José dos Campos, 2004.

GONÇALVES, E. S. **Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtido em diferentes temperaturas**. 2007. 140 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - CTA/ITA, São José dos Campos, 2007.

HOEFELMANN, K.C.G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)**, 2013. 65 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, 2013.

JESUS, C.R.N. **Preparação e Caracterização de Carbono Polimérico Vítreo a partir da Resina Resol e Modificação com íons Metálicos**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

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

MIRANDA, N. Z. **Síntese e Caracterização da resina fenol-furfurilica para obtenção de Carbono Vítreo Monolítico**, 2012. 60 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

NETO, F. L.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. Editora Edgard Blucher, 2006.

NODA, T.; INAGAKI, M.; YAMADA, S. Glass-like Carbons. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, p. 285-302, 1969.

NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**, 2008, 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

OISHI, S. S. **Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica visando à Otimização do Processamento de Carbono Vítreo**, 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

OISHI, S. S.; REZENDE, M. C.; ORIGO, F. D.; DAMIAO, A. J.; BOTELHO, E. C. Viscosity, pH, and moisture effect in the porosity of poly (furfuryl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 3, p. 1680-1686, 2013

OLIVEIRA, A. C. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos à base de nanotubos de carbono**, 2008. 146 f. Dissertação (Doutorado em Química na área de Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**, 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

SADEZKY, A., et al., Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n° 8, p. 1731-1742, 2005.

SILVA, L. F. **Preparação, caracterização e aplicação de carbono polimérico vítreo em sensores eletroquímicos**, 2007. 123 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2007.

SOUZA, L. L. **Uso da voltametria cíclica e da espectroscopia de impedância eletroquímica na determinação da área superficial ativa de eletrodos modificados à base de carbono**, 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

SUN, D.; ZHU, L.; ZHU, G. Glassy carbon ceramic composites electrodes. **Analytica Chimica Acta**, New York, v. 564, n. 2, p. 243-247, 2007.]

SKEIKA, T.; ZUCONELLI, C. R.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A. Eletrodos de carbono cerâmico: parâmetros de preparação, propriedades e aplicações como sensores eletroquímicos. **Semina: Ciências exatas e tecnológicas**, v. 30, p. 125-136, 2009.

VILLANUEVA, A. E. L. **Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões**, 2003. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

ZUCONELLI, C. R.; SKEIKA, T.; PESSOA, C. A. **Preparação e caracterização de eletrodos a base de carbono cerâmico vítreo**. In: XVIII Encontro Anual de Iniciação Científica, 2009, Londrina. Preparação e caracterização de eletrodos a base de carbono cerâmico vítreo, 2009.