



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,  
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.04.18.10-TDI

## PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO VÍTREO RETICULADO MODIFICADO COM GRAFITE EXPANDIDA

Raissa Samira Rocha da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Silvia Sizuka Oishi aprovada em 21 de fevereiro de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3USL728>>

INPE  
São José dos Campos  
2020

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

### **Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

### **Membros:**

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,  
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.04.18.10-TDI

## PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO VÍTREO RETICULADO MODIFICADO COM GRAFITE EXPANDIDA

Raissa Samira Rocha da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Silvia Sizuka Oishi aprovada em 21 de fevereiro de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3USL728>>

INPE  
São José dos Campos  
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Silva, Raissa Samira Rocha da.  
Si38p      Processamento e caracterização do carbono vítreo reticulado  
modificado com grafite expandida / Raissa Samira Rocha da Silva.  
– São José dos Campos : INPE, 2020.  
xxii + 79 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.04.18.10-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia  
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) –  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos,  
2020.

Orientadoras : Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, e Dra. Silvia  
Sizuka Oishi.

1. Resina Furfurílica. 2. CVR. 3. Grafite Expandida.  
4. Eletrodos. I.Título.

CDU 661.666

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).


This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): *Raissa Samira Rocha de Silva*


Título: "PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO VÍTREO RETICULADO MODIFICADO COM GRAFITE EXPANDIDA"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de *Mestre* em  
*ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores*

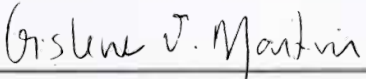
Dra. Neidenêi Gomes Ferreira

  
\_\_\_\_\_  
Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP  
 Participação por Vídeo - Conferência  
 Aprovado  Reprovado

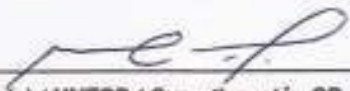
Dra. Sílvia Sizuka Oishi

  
\_\_\_\_\_  
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP  
 Participação por Vídeo - Conferência  
 Aprovado  Reprovado

Dra. Gislene Valdete Martins

  
\_\_\_\_\_  
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP  
 Participação por Vídeo - Conferência  
 Aprovado  Reprovado

Dr. Edson Cocchieri Botelho

  
\_\_\_\_\_  
Convidado(a) / UNESP / Guaratinguetá - SP  
 Participação por Vídeo - Conferência  
 Aprovado  Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade



*"A coisa mais linda que podemos experimentar é o mistério. É a fonte de toda arte e  
toda ciência"*

*Albert Einstein*





## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela a oportunidade da vida, por toda força e coragem em seguir nesse caminho. “Tudo posso naquele que me fortalece”.

Aos meus pais, Ana Maria e Claudinei, que sempre foram meus exemplos de perseverança e luta, por me apoiarem e por serem meu alicerce na vida. Obrigada por estarem ao meu lado nas minhas escolhas e me orientarem a ser uma pessoa cada vez melhor.

Ao meu irmão, Victor Gabriel, por ser um exemplo de foco e disciplina. Você é a pessoa mais importante na minha vida e sempre me apoia e me incentiva a ser mais confiante e firme nos meus propósitos.

Ao Tiago, que com amor sempre me apoia e incentiva a prosseguir, que me ajuda nos momentos de crise técnica e me acalma em todos os outros. Sua presença me faz ser uma pessoa melhor e uma profissional mais dedicada.

Aos meus amigos, que verdadeiramente acreditam em mim. Nem todos podem estar perto o tempo todo, mas sei que posso confiar e eu sinto todo esse amor.

A todos amigos do LABEMAC pela troca de experiências e bons momentos compartilhados. Ao Sardinha, Dalva e Andréia, pelas contribuições e confraternizações do grupo. Assim como a Camila, Marco, Bianca, Bráulio, Romário, Javier e Rebeca, pelo companheirismo.

Ao presente que o INPE me deu, Laís (Laisinha, rs), que me atura todos os dias, com sono e com fome. Uma amiga que me ajuda a entender o que não sei, que compartilha os momentos de risadas e, principalmente, os de trabalho duro. Aquela que discute os resultados, que revisa meu português, que leva pão de queijo de manhã, toda a minha gratidão.

As minhas orientadoras, Neidenê e Silvia, por acreditarem e me derem a oportunidade de desenvolver esse trabalho junto delas. É imensurável a gratidão que sinto por toda atuação e dedicação da Silvia com meu trabalho e comigo. A Neidenê, que esbanja conhecimento científico e pessoal, sou grata pela oportunidade de vivencia-los ao seu

lado. Com vocês aprendi muito. Obrigada por me ajudarem a crescer profissionalmente e amadurecer como pessoa.

A minha querida amiga Marta, que como uma inspiração me mostrou o mundo de uma forma diferente. A pessoa que me coloca nas melhores e importantes ciladas da vida! (rs).

Ao professor Edson, que abriu as portas da UNESP para que eu pudesse efetuar parte do meu trabalho, sendo sempre muito solícito. E a todos seus alunos que também me proporcionaram grandes trocas de conhecimentos, Luiza e Luiz, sou grata.

Ao INPE, pela oportunidade de aprendizagem e de desenvolvimento do meu trabalho. E a todos os professores, por todos ensinamentos.

Ao Daniel Meneguetti, que muito me ensinou e compartilhou.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP), por fornecerem recursos, materiais e suporte financeiro que tornam possível este e tantos outros trabalhos.

## RESUMO

Compósitos poliméricos contendo estruturas de grafite como agente modificador são processados com sucesso, exibindo características atraentes para uma variedade de aplicações. As espumas de carbono derivadas do precursor polimérico, como o carbono vítreo reticulado (CVR), são muito utilizadas como eletrodos, mas apresentam grande fragilidade estrutural. Sendo assim, é de grande interesse o uso de um reforço, não apenas para melhorar as propriedades mecânicas, mas para fins multifuncionais. Considerando as vantagens oferecidas pelas diferentes estruturas de grafite modificada adicionadas aos compósitos poliméricos, incluindo baixo preço, facilidade de dispersão, boa estabilidade térmica, condutividade elétrica e propriedades mecânicas, neste trabalho a grafite expandida (GE) foi escolhida como aditivo para o processamento de espumas de carbono modificadas. A resina furfurílica foi sintetizada a partir do álcool furfurílico e utilizada como matriz precursora do CVR, sendo acrescida de diferentes porcentagens em massa de GE. A avaliação da resina com GE por viscosimetria e calorimetria exploratória diferencial mostrou que o GE auxiliou na formação das ligações cruzadas e reduziu a temperatura de início e final de cura devido a presença de grupos funcionais na sua superfície que atuam como catalisador. A adição de até 1% em massa do GE manteve uma boa fluidez da resina o que garantiu uma boa impregnação das espumas de poliuretano usadas como molde para o processamento do CVR modificado. Os resultados da caracterização do CVR mostraram que a presença de GE contribuiu para melhorar a cristalinidade, resistência à compressão, além de reações de transferência de carga e área superficial eletroquímica específica. Portanto, a eficácia do compósito de carbono resultante foi atribuída principalmente à boa interação entre GE e matriz de carbono.

Palavras-chave: resina furfurílica, CVR, grafite expandida, eletrodos.



# **PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED RETICULATED VITREOUS CARBON WITH EXPANDED GRAPHITE**

## **ABSTRACT**

Polymer composites containing graphite structures as a modifying agent are successfully processed, exhibiting attractive characteristics for a variety of applications. Carbon foams derived from the polymeric precursor, such as reticulated vitreous carbon (RVC), are widely used as electrodes but have great structural fragility. In this sense, the use of reinforcement is of great interest, not only to improve mechanical properties but for multifunctional purposes. Considering the advantages offered by the different modified graphite structures added to the polymer composites, including low price, ease of dispersion, good thermal stability, electrical conductivity, and mechanical properties, in this work the expanded graphite (EG) was chosen as an additive for the processing of modified carbon foams. Poly(furfuryl alcohol) was synthesized from furfuryl alcohol and used as a precursor matrix of RVC with the addition of different EG mass percentages. The evaluation of the resin with EG by viscosimetry and differential scanning calorimetry showed that EG helped in the formation of cross-links and reduced the onset and endset temperature due to the presence of functional groups on its surface that acted as a catalyst. The addition of up to 1% by weight of EG maintained a good fluidity of the resin, which ensured a good impregnation of the polyurethane foams used as a template for the EG modified RVC processing. RVC characterizations showed that the EG presence contributed to improve its crystallinity, compressive strength, charge transfer reactions, and specific electrochemical surface area. Therefore, the effectiveness of the resulting carbon composite was mainly attributed to the good interaction between EG and carbon matrix.

Keywords: Poly(Furfuryl Alcohol), Carbon Foam Composites, Expanded Graphite, Electrodes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura cristalina do grafite ABA.....	7
Figura 3.2 Estrutura do a) Fulereo C60 e b) Nanotubo de Carbono.....	7
Figura 3.3 – Estrutura turbostrática do Carbono Vítreo. ....	11
Figura 3.4 Mecanismo de polimerização do álcool furfurílico. ....	19
Figura 4.1 - Fluxograma de procedimentos e técnicas de análises.....	28
Figura 5.1 MEV-EC com ampliação de 1000x. a)GI t=0min, b)GE t=10min, c) GE t=15min e d) GE t=20min. ....	31
Figura 5.2 MEV-EC da: GI (a) e (b), GE (c) e (d) com aumento de 1000x e 5000x.....	33
Figura 5.3 Espectro de espalhamento Raman da GI e GE. $E_{laser}=2,41 eV$ .....	35
Figura 5.4 Difratoograma de raios X da GI e GE.....	38
Figura 5.5 FT-IR comparativo de GI e GE.....	39
Figura 5.6 Variação da viscosidade vs. aumento da temperatura da resina furfurólica com diferentes quantidades de GE. ....	40
Figura 5.7 Resultados de PDSC da resina furfurólica com diferentes porcentagens de GE.....	42
Figura 5.8 Curva de TGA da resina furfurólica curada com diferentes porcentagens de GE.....	43
Figura 5.9 Espectros de FT-IR da resina furfurólica curada e com adições de GE. ....	45
Figura 6.1 Imagem de MEV-EC do CVR com concentrações de GE a) 0%, b) 0,2%, c) 0,5% e d) 1% com ampliação de 100x. ....	48
Figura 6.2 Imagem de MEV-EC do CVR com concentrações de GE a e b) 0%; c e d) 0,2%; e e f) 0,5%; e g e h) 1% com ampliação de 3000x e 15000x. ....	50
Figura 6.3 Espectro de deslocamento Raman do CVR com os adicionais de GE em comparação com o espectro Raman do GE.....	52
Figura 6.4 Exemplo de deconvolução do espectro Raman a) primeira ordem e b) segunda ordem da amostra de CVR com 1% de GE.....	53
Figura 6.5 Tendência dos parâmetros obtidos por Raman para o CVR com adição de GE. A) razão das intensidades ID/IG para método Tuinstra, B) razão das áreas AD/AGapp para método do Caçado e C) segunda ordem, razão área AG'/AGapp. ....	55

Figura 6.6 Difratoograma de raios X do carbono vítreo reticulado modificado com diferentes porcentagens de GE .....	57
Figura 6.7 Comportamento dos dados obtidos por DRX de acordo com o incremento de GE.....	57
Figura 6.8 Análise comparativa de tamanho de cristalito (La) por Raman e DRX.....	58
Figura 6.9 Valores de resistência à compressão do CVR com adicional de GE. ....	59
Figura 6.10 Eletrodo de CVR.....	60
Figura 6.11 Voltamograma cíclico dos eletrodos de CVR a) puro e com incremento de GE e b) CVR com 1% de GE em diferentes velocidades. As curvas foram realizadas em solução $0.5\text{molL}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	61
Figura 6.12 $\Delta E_p$ vs. $v$ para todos os eletrodos de CVR modificados.....	63
Figura 6.13 a) $I_{pa}$ vs. $v^{1/2}$ na região de mais reversível e b) Valores de SESA em função da adição de GE para todos os eletrodos de CVR.....	64



## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Massa e volume de GE após diferentes tempos de tratamento térmico do GI. .....	30
Tabela 5.2 Valores obtidos por Raman do GI e GE. ....	36
Tabela 5.3 Resultados obtidos por DRX .....	37
Tabela 5.4 Viscosidade e temperatura de gel da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE.....	41
Tabela 5.5 Temperatura de <i>onset</i> , pico, <i>endset</i> e variação de entalpia da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE.....	42
Tabela 5.6 - Atribuições dos bandas de FT-IR para as amostras com a resina curada com e sem GE. ....	47
Tabela 6.1 Valores obtidos por Raman do CVR com diferentes porcentagens de GE. .	54



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CIG	Composto intercalante de grafite
CV	Carbono Vítreo
CVR	Carbono vítreo reticulado
DRX	Difratometria de Raios – X
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GE	Grafite expandido
GI	Grafite intercalado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDSC	Calorimetria exploratória diferencial pressurizada
PU	Poliuretano
RF	Resina furfurílica
TGA	Termogravimetria



## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
$N_2$	Gás Nitrogênio
$sp^2$	Hibridização do átomo de carbono
$sp^3$	Hibridização do átomo de carbono
$\Delta E_p$	Variação de potencial de pico
$v$	velocidade de varredura
$\eta$	Viscosidade



## SUMÁRIO

	<b><u>Pág.</u></b>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo geral.....	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Material carbonoso.....	6
3.1.1 Carbono Vítreo.....	10
3.2 Aditivos de carbono.....	13
3.3 Resina furfurílica.....	17
4 PROCESSOS EXPERIMENTAIS.....	20
4.1 Síntese da resina.....	20
4.2 Obtenção do material grafítico.....	21
4.3 Carbono vítreo reticulado modificado.....	21
4.4 Técnicas de caracterização.....	22
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Elétrons por emissão de campo - (MEV-EC).....	22
4.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	23
4.4.3 Difratomia de Raios X- (DRX).....	24
4.4.4 Viscosimetria.....	25
4.4.5 Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC).....	25
4.4.6 Termogravimetria (TGA).....	26
4.4.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	26
4.4.8 Ensaio de resistência à compressão.....	26
4.4.9 Voltametria cíclica (VC).....	27
5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA GRAFITE EXPANDIDA E RESINA FURFURÍLICA.....	29
5.1 Obtenção da grafite expandida.....	29
5.2 Obtenção e caracterização da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE.....	39

6	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CVR MODIFICADO .....	48
6.1	Caracterização morfológica, estrutural e mecânica.....	48
6.2	Caracterização eletroquímica .....	59
7	CONCLUSÕES.....	66
8	TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69
	APÊNDICE A - PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E TRABALHOS PUBLICADOS	79



## 1 INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento químico versátil e possui como característica principal o poder de se ligar diversas vezes com ele mesmo, oferecendo diferentes possibilidades de formação estrutural. Ainda, as diversas formas que o carbono pode se ligar em uma estrutura traz ao material carbonoso uma grande versatilidade, que por sua vez reflete em materiais de carbono que apresentam diferentes morfologias, incluindo fibrosas, esféricas, granulares e porosas, que podem ser gerenciadas para diferentes interesses (INAGAKI; QIU; GUO, 2015).

Dentre as diferentes estruturas não ordenadas existentes está o carbono vítreo (CV), uma forma de carbono polimérico que possui uma estrutura turbostrática, caracterizada por apresentar uma composição de um emaranhado de fitas de carbono, fitas essas que apresentam uma ordenação em meio de uma estrutura complexa e similar à de um polímero (PESIN, 2002). A espuma de carbono vítreo reticulado (CVR) é um material poroso normalmente obtido por uma carbonização padrão, geralmente constituído por uma espuma de poliuretano impregnada com resina fenólica, furfurílica ou epóxi (INAGAKI; QIU; GUO, 2015). A utilização dessa técnica permite o controle temperatura durante o processo de carbonização, resultando no domínio de porosidade e a geometria. Propriedades como resistência à compressão mecânica do CVR são investigadas constantemente a fim de contornar a fragilidade de um material tão poroso (WU et al., 2011; SONG et al., 2017b). Com o objetivo de melhorar as propriedades de resistência à compressão, resistência térmica e capacidade condutora, o uso de cargas de carbono pode ser considerado uma boa alternativa. Os estudos visam adicionar estruturas carbonosas às matrizes poliméricas como reforço, como fibras (SONG et al., 2017a), nanotubos de carbono (LIN et al., 2014), entre outros, por exemplo.

Desta forma o aprimoramento de materiais tem como motivação melhorar propriedades mecânicas, químicas, térmicas e elétricas, que podem ser alcançadas com modificações estruturais, de forma a ampliar e maximizar seu uso nas mais diversas aplicações. Nesse âmbito, a adição de materiais carbonosos em matrizes poliméricas, originando materiais compósitos, é uma alternativa que tem apresentado bons resultados (BERGAMINI; DE OLIVEIRA; ZANONI, 2005; AKHOUNDIAN et al., 2018; JIN et al., 2019a;

VASCONCELOS et al., 2019; WU et al., 2020). Entre as nanoestruturas de carbono usadas como reforços, as mais populares são o negro de fumo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e grafeno. Os nanotubos de carbono foram extensivamente explorados para melhorar as propriedades dos polímeros devido às suas propriedades teóricas destacáveis. No entanto, o uso de nanotubos de carbono em nanocompósitos tem sido limitado por desafios em seu processamento e dispersão, bem como por seu valor de aquisição (SENGUPTA et al., 2011). Por outro lado, a grafite é de natureza abundante, o que a torna economicamente viável. Adicionalmente, a grafite possui propriedades como resistência a altas temperaturas, resistência à corrosão, boas condutividades térmicas e elétricas, além da fácil dispersão devido à geometria baseada no grafeno que pode deslizar suas folhas facilmente umas sobre as outras, o que ajuda a manter a fluidez da resina (BANSAL; PILLAY; VAIDYA, 2013; KIM; LEE; LEE, 2017). Além disso, a possibilidade de modificações em grafite torna esse material adequado para inúmeras aplicações, considerando que a literatura ainda mostra poucos trabalhos relacionados aos nanocompósitos com matriz de carbono derivada de polímeros e reforçadas com grafite modificada (BANSAL; PILLAY; VAIDYA, 2013).

A grafite expandida (GE) é obtida a partir da intercalação de grafite com várias espécies químicas para formar os compostos de intercalação de grafite (CIG). Quando o CIG é submetido ao tratamento térmico rápido, ocorre uma grande expansão devido às rápidas volatilizações dos intercalantes (SENGUPTA et al., 2011). Algumas vantagens do GE incluem as multicamadas e a presença de grupos funcionais como OH e COOH em sua superfície, provenientes do tratamento ácido, o que facilita as interações físicas e químicas entre grafite e polímero (ZHENG; WONG, 2003; YASMIN; DANIEL, 2004). Essa é uma característica significativa uma vez que a baixa dispersão, alinhamento e adesão interfacial de reforços de carbono em compósitos poliméricos e matrizes carbonáceas são responsáveis por diminuir suas propriedades mecânicas em vez de melhorar sua condutividade (KIM; JEONG; LEE, 2015).

O CVR macroporoso promove uma estrutura de baixa massa específica e alta área superficial, e resulta em um material promissor no campo eletroquímico por apresentar alta densidade de corrente ( $10^2$  a  $10^3$  mA cm<sup>-2</sup>) e baixa resistência ao fluxo elétrico ( $> 1\Omega$  cm) (GONÇALVES, 2007a). Outras particularidades apresentadas por este material

são: coeficiente de condutividade térmica (FERRARI; REZENDE, 1998; PESIN, 2002), que possibilita sua utilização no revestimento para proteção térmica, utilizadas na indústria aeronáutica e espacial (GONÇALVES et al., 2009); baixa resistividade elétrica e expansão térmica (GONÇALVES et al., 2009); propriedades eletromagnéticas (LETELLIER et al., 2017); e, resistência química e física (OISHI et al., 2017). Além dos reforços visarem um ganho na resistência mecânica e térmica, e na condutividade elétrica dos precursores poliméricos, pouco se sabe sobre o impacto dos nanoreforços na estrutura cristalina de matrizes termorrígidas com elevado teor de carbono após o tratamento térmico. Portanto, o uso de diferentes reforços de carbono e a relação estrutura-propriedade em carbono vítreo reticulado também pode ser explorada.

Historicamente, o grupo tem apresentado diversos trabalhos sobre o processamento do CV à base de resina furfurílica, com foco no estudo estrutural e aplicações eletroquímicas. As contribuições com relação ao estudo do tratamento térmico do CVR em diferentes temperaturas foi de grande valor, pois foi possível correlacionar as variações químicas da superfície com as alterações estruturais, bem como com a resposta eletroquímica (GONÇALVES et al., 2006, 2009; GONÇALVES; REZENDE; FERREIRA, 2006; BALDAN et al., 2007). Também foi estudada a influência de variações desde a síntese da resina furfurílica na funcionalidade da superfície e estrutura do CVR, indicando a melhor formulação para obtenção do CVR com microestrutura melhorada (OISHI et al., 2017). O grupo foi pioneiro no uso do CVR como substrato para o crescimento de filmes de diamante micro e nanocristalino visando o seu uso como eletrodo (BALDAN et al., 2008; OISHI et al., 2015, 2018), gerando inclusive uma patente (FERREIRA et al., 2018). Nesse sentido, este estudo dará continuidade aos trabalhos do grupo buscando aprimorar a matriz carbonosa por meio da modificação do CVR com grafite expandida visando melhorar sua resistência mecânica e condutividade elétrica. Para isso, foi utilizada a resina furfurílica como precursora do CVR, a qual pode ser considerada uma bioresina já que o álcool furfurílico pode ser obtido a partir de resíduos agrícolas rico em pentoses, o que torna o seu custo relativamente barato e reduz o impacto ambiental.

O Capítulo 3 é referente à revisão bibliográfica e apresenta ao leitor algumas pesquisas já existentes com relação ao tema e alguns conceitos baseados na literatura.

O Capítulo 4 aborda os processos experimentais como a metodologia utilizada na obtenção dos materiais precursores do CVR modificado e o processamento do carbono vítreo reticulado modificado com GE. Traz ainda informações sobre as técnicas de caracterizações empregadas em cada etapa do processamento do CVR modificado.

O Capítulo 5 apresenta os resultados relacionados a obtenção dos materiais precursores, contendo a preparação e caracterização da grafite expandido e resina furfurílica. Demonstra os parâmetros adotados na escolha da melhor condição de obtenção da GE, com um estudo cuidadoso sobre o tempo de exposição à temperatura, justificados pelos resultados morfológicos. Apresenta também os resultados da síntese da resina furfurílica, como viscosimetria e teor de umidade, fatores importantes para impregnação da resina à matriz de poliuretano (PU). Aborda também um estudo sobre a influencia da GE sobre a resina em relação à viscosimetria e propriedades térmicas, estudadas por TGA e PDSC, avaliando o processo de cura.

O Capítulo 6, por sua vez, aborda os resultados do processamento e caracterização do CVR modificado. Neste tópico é apresentado todos os resultados de análise estrutural, morfológica, resistência mecânica e eletroquímica. Traz uma discussão que correlaciona o comportamento do eletrodo de CVR modificado causadas pela adição de GE.

O Capítulo 7 é dedicado às conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Produção e caracterização do carbono vítreo reticulado (CVR) modificado com diferentes porcentagens em massa de grafite expandida visando uma melhora na resistência a compressão mecânica, estabilidade térmica e resposta eletroquímica.

### 2.2 Objetivos específicos

Para atender o objetivo geral, alguns objetivos específicos podem ser estabelecidos como:

1. Obtenção de grafite expandida a partir da grafite intercalada com caracterização de ambas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy* - FT-IR);
2. Síntese da resina furfurílica com diferentes porcentagens em massa de grafite expandida e caracterização das mesmas por FT-IR, viscosimetria, Termogravimetria (*Thermogravimetric analysis* - TGA) e Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (*Pressure differential scanning calorimetry* -PDSC);
3. Processamento do CVR a partir da resina furfurílica com diferentes porcentagens em massa de grafite expandida e caracterização dos mesmos por MEV- EC, espectroscopia Raman, DRX, resistência à compressão e voltametria cíclica (VC).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

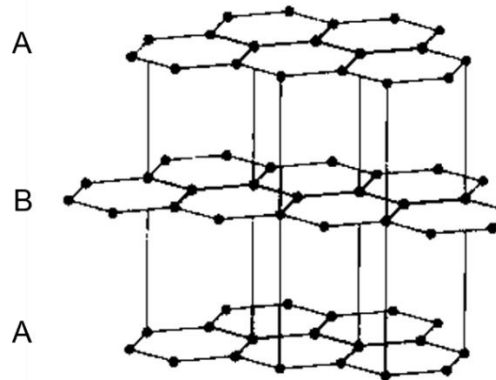
O Capítulo trata sobre materiais a base de carbono utilizados em compósitos carbono/carbono e sua grande versatilidade, apresentando a importância de se utilizar um reforço em matrizes carbonáceas e mostrando as diferentes estruturas carbônicas que podem ser aplicadas nesse sentido.

#### 3.1 Material carbonoso

Materiais carbonosos são constituídos primordialmente do elemento carbono, naturais ou sintetizados, possuindo diversas origens, como: coques, carvões, resinas, piches e gases orgânicos. O diferencial de qualidade do material é o seu processamento. Para os processados, é possível obter fibras de carbono, carbono vítreo monolítico ou reticulado e até diamante sintético (PIERSON, 1993; SAVAGE, 1993). O carbono (C) é um elemento químico, de número atômico igual a 6 e é versátil por possuir como característica principal o poder de se ligar diversas vezes com ele mesmo, oferecendo diferentes possibilidades de formação estrutural, sendo relevante, já que sua forma alotrópica define suas propriedades físicas. Estruturas anisotrópicas como grafite, nanotubo de carbono, grafeno, fulereno e diamante são exemplos comuns e de aplicações mais distintas que podem ser citadas (PIERSON, 1993), constituintes de materiais condutores elétricos, térmicos ou até isolantes.

A grafite, espécie extraída diretamente da natureza (mineral), apresenta em seu plano um sistema hexagonal bem definido e regular, composta por ligações covalentes entre os C constituintes no plano grafênico, o que propicia certa resistência perpendicular ao plano e é formado pelo empilhamento dessas folhas planares de grafeno, numa organização ABA, mostrada na Figura 3.1, representa a estrutura da grafite. Por outro lado, é um material de baixa resistência ao cisalhamento devido às interações de Van der Waals entre as camadas de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$ . É considerado um bom condutor de eletricidade, o que também se atribui aos arranjos de orbitais  $sp^2$  (PIERSON, 1993).

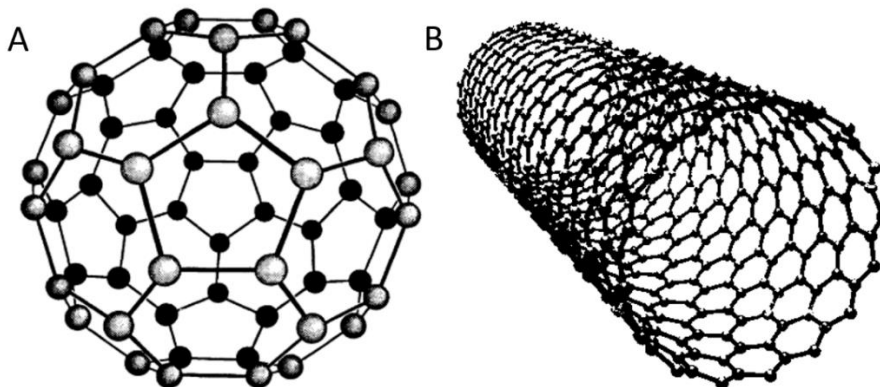
Figura 3.1- Estrutura cristalina da grafite ABA.



Fonte: Adaptado de Pierson (1993).

O nanotubo de carbono (NTC) é considerado uma nanoestrutura cilíndrica, como esquematizada na Figura 3.2B, e possui propriedades destacáveis de condução térmica, mecânica e elétrica. Os nanotubos de carbono podem ter aplicações que possibilitam inúmeras melhorias nas estruturas dos materiais (WANG et al., 2009; SONG et al., 2017b; LEI; CHENG, 2018), porém de alto custo de obtenção. Os NTC são pertencentes à família estrutural dos fulerenos, sendo essa a terceira forma alotrópica mais estável do carbono. A constituição da estrutura dos fulerenos podem variar entre 44 a 90 átomos de carbono, sendo a mais abundante aquelas com 60 átomos. E essa estrutura proposta como uma bola de futebol valeu o prêmio Nobel de Química em 1996 (ROCHA-FILHO, 1996), e possui um sistema  $sp^2$  distorcido, proporcionando maior reatividade à molécula, apresentada também na Figura 3.2A.

Figura 3.2 - Estrutura do a) Fulereo C60 e b) Nanotubo de Carbono.



Fonte: Adaptada de Pierson (1993).

Já o diamante, tem uma estrutura cristalina cúbica e apresenta alta dureza, transparência e é considerado um material isolante, devido às ligações  $sp^3$  (PIERSON, 1993; FERRARI; REZENDE, 1998). Além das joias, o seu uso é bastante abrangente na indústria, por sua característica abrasiva e de alta resistência, podendo também ser usado para “armazenagem de informações quânticas teletransportadas” (TSURUMOTO et al., 2019), porém, tudo isso tem um elevado custo.

A ordenação cristalina das estruturas dita o seu comportamento gráfico ou não para estruturas desordenadas ou isotrópicas. Dentre as estruturas não ordenadas existentes, encontram-se os carbonos poliméricos. Os carbonos poliméricos são constituídos primordialmente de C com arranjo  $sp^2$ , com um comportamento parecido com a grafite, já que é formado por planos hexagonais, porém com diferentes graus de ordenação em suas camadas. Como exemplo, pode-se citar o carbono vítreo monolítico (CVM), carbono vítreo reticulado (CVR) e fibras de carbono de poliacrionitrila (PAN) (FERRARI; REZENDE, 1998).

Devido a características específicas dos materiais à base de carbono, como superfície hidrofóbica, elevada área superficial e boa estabilidade térmica, são utilizados como adsorventes. Podem ainda ser aplicados como membrana de separação, armazenador de gás, eletrodos e capacitores (PIERSON, 1993). Eletrodos de carbono são expressivamente diferentes daqueles constituídos somente de metal, devido à estrutura anisotrópica do carbono e da substancial diferença no comportamento para a oxidação. A formação do óxido na superfície do eletrodo de carbono, como CO e CO<sub>2</sub>, é geralmente irreversível quimicamente. Outras variáveis na superfície do eletrodo ditam o seu comportamento, tais como a distribuição e tamanhos dos planos basal e lateral e o grau de rugosidade aparente.

O CVR possui uma grande área de estrutura porosa e elevada resistência à corrosão, entre outras características que propiciam sua aplicação como eletrodo, e favorece a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para degradação indireta. O CVR possui a capacidade de eletrogerar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> continuamente em sua superfície, que por sua vez, pode gerar o radical hidroxila com potencial oxidante de  $E_0=2,8V$  (VASCONCELOS et al., 2019), sendo capaz de promover até a mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes (VASCONCELOS



et al., 2019). É requerido uma atenção quando se trata de superfície de material sólido, essas estão sujeitas a adsorção de impurezas, sendo o material carbônico mais propenso a esse efeito. Esse comportamento está relacionado a reatividade do carbono, predisposto a reações por afinidade, causando o fenômeno de quimiossorção, principalmente quando se trata de óxidos.

Dada a relevância do CVR, é de suma importância sua caracterização estrutural. As técnicas mais utilizadas para tal são difratometria de raios X (DRX) ou espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) ou de massas, além de Raman e microscopia de tunelamento (STM) (PESIN, 2002; WU et al., 2011; QIU et al., 2019), sendo possível através destas análises a correlação com o comportamento eletroquímico, observáveis por técnicas eletroquímicas que permitem analisar a corrente voltamétrica de fundo, cinética de transferência eletrônica e adsorção (BARD, A. J.; FAULKNER, 2001), por exemplo.

Desde meados da década de 70, quando Moses et al. estabeleceram o conceito de eletrodos quimicamente modificados (EQMs), esse tem sido estudado em diversas áreas da eletroquímica (MOSES; WIER; MURRAY, 1975). Pode ser definido como *“eletrodos com espécies quimicamente ativas e imobilizadas, de modo a controlar as propriedades físico-químicas da interface eletrodo/solução”*, abrangendo uma gama de aplicações, como reatividade e seletividade em processos catalíticos (SOUZA, 1997). Outra definição também aceita é dada pela IUPAC onde o EQM é considerado *“um eletrodo de material condutor ou semicondutor, que é revestido por um modificador químico monomolecular, multimolecular, iônico, ou uma película polimérica”*. Existem vários métodos para a modificação do material, todos partem da escolha do substrato e agente modificador. Dentre os métodos mais comuns estão a adsorção, formação de compósitos, formação de ligação covalente e recobrimento com membranas e/ou filmes poliméricos (SOUZA, 1997).

Uma das abordagens mais empregadas para preparar eletrodos modificados a base de materiais carbono é a formação de compósitos. Constitui-se de uma mistura de componentes, agente modificador e o substrato do eletrodo. São comumente empregados grafite, negro de fumo, nanotubos, como agentes modificadores, originando

composições como: eletrodo de pasta de carbono (PARRA et al., 2006), eletrodo de carbono vítreo modificado com composto de nanotubo (SHOJA; RAFATI; GHODSI, 2016), entre outros.

### **3.1.1 Carbono Vítreo**

O carbono vítreo (CV) é processado através da pirólise de um polímero, comumente aromático, podendo ser obtido através da celulose ou de uma resina termorrígida, como: fenólica ou furfurílica (PESIN, 2002). O CV é um dos tipos de carbono polimérico, e são diferentes dos carbonos grafitizáveis, pois possui uma estrutura irregular, ou seja, não cristalina. São estruturas ricas em ligações cruzadas, podendo ser compacta na forma de Carbono Vítreo Monolítico (CVM), ou até mesmo, em forma de poros, como espumas, conhecido como Carbono Vítreo Reticulado (CVR) (FERRARI; REZENDE, 1998).

O CVR é uma forma de carbono polimérico macroporoso. Esse material pode ser obtido a partir de matérias-primas com alto teor de carbono residual e é normalmente preparado pela carbonização de polímeros em uma matriz porosa (FERRARI; REZENDE, 1998; PESIN, 2002). O CVR pode apresentar diferentes tamanhos de poros, que são controlados pela matriz utilizada e a viscosidade da resina, proporcionando ilimitadas possibilidades de tamanhos e formatos (FERRARI; REZENDE, 1998; PESIN, 2002). Essa matriz é considerada como material de sacrifício, de forma que é utilizado apenas como agente formador de poros ou para garantir o formato do material, pois durante a carbonização esse material é eliminado, restando somente o CVR (FERRARI; REZENDE, 1998; GONÇALVES, 2007b).

Logo após a descoberta do carbono-celulose, durante os anos 60, material sintetizado a partir da centrifugação de uma suspensão de celulose em água seguido de calcinação, outras substâncias começaram a serem investigadas através de métodos diferentes para formar carbonos impermeáveis e nomeadas de carbono vítreo, conhecido por ter distribuição e tamanhos diferentes de poros em comparação ao grafite (FITZER; SCHAEFER; YAMADA, 1969). O CV recebe a designação “vítreo” graças ao aspecto brilhante do material acabado, além do fato de sua fratura ser conchoidal, semelhante ao

vidro. Com relação a sua estrutura cristalográfica, ele não se encaixa no perfil de um material vítreo, já que existe uma ordenação dos átomos de carbono (REZENDE, 1991; FERRARI; REZENDE, 1998). Desde que o modelo estrutural foi proposto por Jenkins e Kawamura (1976) e confirmado por Rousseaux e Tchoubar (1977) (FERRARI; REZENDE, 1998), o carbono vítreo é considerado como uma estrutura de um emaranhado de fitas de carbono, fitas essas que apresentam uma ordenação em meio de uma estrutura complexa e similar à de um polímero (PESIN, 2002), característica pertencente aos carbonos turbostráticos (FERRARI; REZENDE, 1998; OZAKI; MITZUI; NISHIYAMA, 1998; GONÇALVES et al., 2009), como apresentados na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Estrutura turbostrática do Carbono Vítreo.



Fonte: Adaptado de Pesin (2002).

Sabe-se que a temperatura utilizada no processamento do carbono vítreo é um forte influenciador na estrutura do material. O processo de cura e carbonização deve ser lento, de modo a ocorrer a eliminação gradual dos voláteis e uma redução no volume do material, garantindo uma estrutura sem defeitos (GONÇALVES, 2007b; GONÇALVES et al., 2009). O Carbono Vítreo Monolítico (CVM), por exemplo,

apresenta microporos de tamanhos semelhantes, provenientes do processo de síntese da resina e os voláteis produzidos durante a cura e a carbonização podem gerar tensões internas e microtrincas devido à difusão de defeitos, isso gera limitações de tamanho das amostras (OISHI et al., 2013; SIQUEIRA, 2016). Desse mesmo modo, o tratamento térmico pode influenciar também na estrutura do CVR.

Estudos realizados por Fischbach D.B (PESIN, 2002), mostraram que parâmetros como: distância média entre as dobras da fita  $l_0$  e a largura das mesmas  $L_0$  não variam diretamente com o aumento da temperatura de tratamento 2000°C para 2700°C. Porém, o número médio de camadas da fita aumenta diretamente em tratamento com maiores temperaturas (1000°C a 2700°C) e apresenta um decréscimo significativo da distância entre camadas (PESIN, 2002).

O efeito poroso do CVR gera ao material uma estrutura de baixa massa específica e alta área superficial, além de apresentar características como: baixo coeficiente de condutividade térmica (FERRARI; REZENDE, 1998; PESIN, 2002), que possibilita a utilização do material como revestimento para proteção térmica, utilizadas na indústria aeronáutica e espacial (GONÇALVES et al., 2009); baixa resistividade elétrica e expansão térmica (GONÇALVES et al., 2009); propriedades eletromagnéticas (LETELLIER et al., 2017); resistência química e física, uma das propriedades que favorecem sua aplicação como eletrodos (FRIEDRICH et al., 2004; WALSH et al., 2016; OISHI et al., 2017), aplicados em estudos analíticos quantitativos e qualitativos (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; VASCONCELOS et al., 2019). O CVR permite ainda, modificações por meio de dopagem ou incremento na resina, aumentando o potencial de aplicação industrial (OISHI et al., 2017; JIN et al., 2019b; VASCONCELOS et al., 2019). São aplicados também na área médica, servindo como substrato para moldagem de ossos, devido à estrutura porosa e inércia química (KAPLAN, 1994).

E apesar dos primeiros estudos sobre o CV terem sido mostrados em 1962 por Sato e Yamada, sua aplicação como eletrodo começou a ganhar interesse quando Zittel e Miller (1965) utilizaram o CV em voltametria. Para tal estudo, o CV foi moldado em uma haste de epóxi de formato tubular e investigado a fim de analisar o efeito de alguns

ácidos sobre o eletrodo e determinar o potencial de aplicação. Obteve-se como resultado que o eletrodo de CV não era modificado pelo pH do meio e ainda constataram através de cálculos, que o eletrodo de CV era ativo em sua superfície. Com isso, ampliaram seu potencial à eletroquímica.

O comportamento elétrico apresentado pelo CVR é proveniente de mudanças na estrutura química, originárias da adição de metais à resina ou condições de processamento. A estrutura do material polimérico em questão apresenta ligações  $\sigma$  entre os átomos de C, no estado  $sp^3$ ; além de ligações  $\pi$ , no estado  $sp^2$ , considerando os elétrons deslocalizados e disponíveis podendo-se atribuir a essa estrutura, uma característica de semicondutor. É de conhecimento que o CVR é o material carbonoso com menor resistividade elétrica específica, de aproximadamente  $40 \cdot 10^{-6} \Omega m^1$  e ainda, que este apresenta de 96 a 98% de poros abertos em volume (GONÇALVES et al., 2009).

O CVR é um material muito utilizado na produção de eletrodos, principalmente por serem requisitados propriedades como: alta densidade de corrente ( $10^2$  a  $10^3$  mA cm<sup>-2</sup>), pouca resistência ao fluxo de fluídos e elétrico ( $< 1 \Omega$  cm), além de grande facilidade de percolação de fluidos ( $> 90\%$  v.) (FRIEDRICH et al., 2004). Requisitos facilitados pela alta área superficial, propriedades catalíticas, alta estabilidade química e térmica e privilegiado por ser de baixo custo (BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001; FRIEDRICH et al., 2004; MANOCHA; PATEL; MANOCHA, 2010; OISHI et al., 2017). Algumas aplicações do CVR explanadas por Friedrich (2004) na área eletroquímica são: removedores de ions metálicos, material sensor, degradação de compostos orgânicos por produzir reagente Fenton e peróxido de hidrogênio, comum em processos oxidativos avançados (POAs), além de sua inclusão em células combustíveis e baterias.

### **3.2 Aditivos de carbono**

Enquanto o interesse científico e industrial em compósitos de matrizes poliméricas é motivado por suas possíveis aplicações nas mais diversas áreas, a pesquisa e o desenvolvimento de compósitos com matrizes de carbono têm o propósito de aprimorar

algumas propriedades singulares já encontradas nos materiais de partida, seja por modificação estrutural, incrementação ou ainda por modificação no processo de fabricação.

Uma abordagem que vem sendo muito utilizada é o incremento de micro e nanomateriais à matriz polimérica. A adição de materiais carbonosos em matrizes poliméricas é uma alternativa para um compósito com alto teor de carbono. Compósitos de nanotubo de carbono em matrizes de carbono podem implicar em aplicações estruturais leves e condutores elétricos, mas há uma dificuldade na adesão do nanotubo em matrizes carbônicas (ZHANG et al., 2019), que nesse caso, foi suprida pelo intensificador polidopamina pirolisada, através de tratamento superficial. Híbridos de fulereno-grafite gerou considerável aumento na capacidade eletromagnética do composto C/C (KHARISSOVA; KHARISOV; OLIVA GONZÁLEZ, 2019). Ainda, compósitos de nanofibra de carbono/ feltro de grafite demonstrou variação à resistência à compressão de acordo com a quantidade de incrementos nano (melhoramento de até 6% em sua melhor condição) (LI et al., 2006; KHARISSOVA; KHARISOV; OLIVA GONZÁLEZ, 2019). Nanomateriais são definidos como materiais que possuem uma ou mais dimensão ou estrutura interna em nanoescala. Tais materiais comumente têm características ópticas, condutividade térmica, propriedades mecânicas ou eletrônicas comparadas aos seus homólogos em massa (BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007). Os nanomateriais são classificados como nanopartículas, nanotubos / nanofios e nanoplacas / nanofitas, de acordo com à sua dimensionalidade (KLAESSIG; MARRAPESE; ABE, 2011). Graças ao desenvolvimento próspero da nanotecnologia e técnicas que proporcionam à síntese de materiais relacionados à nanoestruturas, resultam em crescente interesse em materiais fabricados com reforço como preenchimento com nanomateriais.

Encontram-se na literatura estudos sobre a aplicação de nanoreforços em materiais baseados em carbono como feito por Li et al. (2019) que tem a finalidade de conceder funcionalidades superiores à materiais carbonosos , quando são introduzidos nanotubos de carbono e grafeno, para aplicação potencial em diversos campos, incluindo energia térmica/solar, gerenciamento térmico avançado e armazenamento de energia. É

observada por Miller et al. (2010) uma melhora na condutividade elétrica em cinco vezes quando a resina epóxi em estudo é acrescida de grafeno, além de serem aumentados também a resistência ao escoamento e o módulo de Young em 30 e 50% respectivamente. Ainda, Noh et al. (2016) compararam a condutividade térmica de compósitos poliméricos preenchidos com diferentes materiais de enchimento à base de carbono, como negro de fumo, nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), nanoplacas de grafeno, grafite, fibras de carbono baseadas em piche e grafite expandido, e relataram que os materiais de enchimento de GE eram os mais eficazes para melhorar a resistência térmica (NOH et al., 2016).

Além dos reforços visarem um ganho na resistência mecânica e térmica e na condutividade elétrica dos precursores poliméricos, pouco se sabe sobre o impacto dos nanoreforços na estrutura cristalina após o tratamento térmico. Recentemente, Stein et al. (2017) verificaram que a adição de 1 % em volume de nanotubos de carbono alinhados tem um efeito notável na evolução do cristalito do carbono vítreo produzido em temperaturas menores que 1000 °C (STEIN et al., 2017). Os aditivos de carbono são empregados em matrizes poliméricas e vem demonstrando bons resultados, como no estudo realizado por Ribeiro et al. (2015), no qual o compósito nanoestruturado com 2% m/m de nanotubo de carbono, apresentou um aumento na condutividade elétrica de 11 ordens de magnitude (RIBEIRO; BOTELHO; COSTA, 2015). A incorporação de aditivos condutores, tais como: negro de fumo, nanotubos de carbono em matrizes termoplásticas, tem sido estudado para a dissipação de carga eletrostática e contra interferência eletromagnética. Pokharel et al. (2019) mostra a importância da composição hierárquica dos aditivos (grafeno, carbono condutor e nanotubo de carbono de múltiplas camadas), constatando sua influência em polímeros com a finalidade de aplicações térmicas e elétricas.

Neste contexto, o grafite se destaca consideravelmente devido às propriedades mecânicas e elétricas, baixa densidade e fácil processamento. Mas para uma aplicação eficiente, as camadas do grafite devem ser parcialmente separadas. A separação dessas camadas se dá por adição de intercalantes e dão origem ao conhecido composto intercalado de grafite (CIG) (CHUNG, 2015). Para a intercalação por adição química de

um intercalante é utilizado o ácido sulfúrico, ácido nítrico ou permanganato de potássio (GANTAYAT et al., 2015), conhecidos também como intercalação iônica (LAN; SU; LI, 2019). Esses grupos químicos presentes na estrutura da grafite intercalada (GI), promovem também a reação entre o CIG e a resina.

Outro material de grande interesse científico nesta área é o grafeno que pode ser considerado o fundamento de todas os outros alótropos do carbono grafítico de dimensões diferentes (ROY; SENGUPTA; BHOWMICK, 2012), marcante como um nanoreforço bidimensional com uma folha planar de um átomo de espessura constituída de átomos de carbono com ligação  $sp^2$  densamente empacotados em uma estrutura hexagonal (KUIIIA et al., 2010). O grafeno pode se apresentar de diferentes modos como uma pilha composta por vários nanografenos, que é geralmente chamada de nanografite (ZIATDINOV, 2015), já o termo plaquetas é normalmente utilizado para descrever multicamadas de óxido de grafeno, enquanto o termo folhas ou lamelas geralmente indica monocamadas ou poucas camadas (SMANIOTTO, 2015). As várias formas da grafite podem ser classificadas como: óxido de grafite, grafite exfoliada, grafeno reduzido quimicamente, e óxido de grafeno reduzido termicamente, entre outras (ROY; SENGUPTA; BHOWMICK, 2012).

A grafite expandido (GE) é obtida após o tratamento térmico da GI. Durante o aquecimento, o intercalante vaporiza e/ou se decompõe em moléculas menores o que causa um aumento entre as camadas de carbono, ou seja, expansão. A agitação adequada da GE (como sonificação) proporciona sua exfoliação que pode desintegrá-la e resultar em uma forma de nanografite conhecida como nanoplaquetas de grafite. Essas nanoplaquetas de grafite não podem ser consideradas grafeno devido ao número de camadas de carbono que pode ser muito maior que 10 (CHUNG, 2015). É comum encontrar definições de composto grafítico intercalado (CIG) como sendo grafite expandida, considerando que pode ser esfoliada sob aquecimento. Encontram-se também, autores que definem nanolâminas de grafite como sendo a grafite intercalada esfoliada (SENGUPTA et al., 2011).

Por outro lado, o óxido de grafeno, de grafite e grafeno reduzido são frequentemente preparados pelo método de Hummers ou Hummers modificado (LAN; SU; LI, 2019),



que precisa de três vezes mais agente oxidante em relação a massa da grafite, além desse reagente ser o permanganato de potássio, que requer grande cautela durante a síntese, entre outros processos complicados. Portanto, a GE mostra-se vantajosa com relação aos óxidos de grafite e grafeno, por apresentar um modo de preparação mais simples, o que torna a obtenção da GE mais econômico.

A grafite expandida é uma partícula em formato de acordeom e possui um grande número de poros em sua estrutura. A GE é constituída de folhas de grafeno, com ligações covalentes entre os carbonos que formam hexágonos planares e resistentes, e esses planos sobrepostos interagem de forma mais fraca, considerando as interações de Van der Waals de hibridização  $sp^2$ . A GE possui uma estrutura fortemente oxigenada, em comparação com a grafite bruta, e apresentam grupos funcionais carbonil e carboxil localizados nas bordas e superfícies das folhas. A presença desses grupos funcionais as tornam fortemente hidrofílicas (GANTAYAT et al., 2015). Ainda, o aumento do espaçamento entre os planos de grafenos tende a gerar uma grande área de possíveis reações, favorecendo as interações na formação do compósito, fazendo com que a GE possa ser utilizada como reforço de boa aderência e possibilitando a dispersão.

### **3.3 Resina furfurílica**

Como um dos plásticos termofixos mais utilizados, as resinas epóxi são produtos de uma reação entre *epicloridrina* e *bisfenol-A* (BRISKEN, 2008), altamente nocivos à saúde. Outras desvantagens são a baixa condutividade térmica (HUANG et al., 2016; WANG et al., 2016) e o pobre retardamento de chamas (GU et al., 2012), além de apresentar baixa resistência ao impacto, que é resultado da alta reticulação das estruturas (SIXUN, 1995). Logo, as resinas epóxi apresentam aplicações limitadas. Assim como as resinas fenólicas, produto de um fenol e um aldeído, danosos à saúde, possuem limitações ao serem aplicadas em ambientes agressivos, sendo também restrita por sua fragilidade (LEI et al., 2019). Como forma de substituir esses materiais por outro não prejudicial ao meio ambiente, a resina furfurílica ganha destaque como alternativa.

A biomassa lignocelulósica, compreende os resíduos agroindustriais sendo uma matéria orgânica proveniente diretamente de fontes vegetais e aparece como uma importante fonte renovável para a fabricação de materiais poliméricos. A partir dessa matéria prima é possível produzir insumos químicos de elevada importância tecnológica como os derivados furfênicos (furfural, álcool furfurílico, 2-metilfurano, 5-hidroxi-2-metilfurfural e 2,5-dimetilfurano) (ANDRADE, 2015), que são obtidos respectivamente a partir da desidratação de açúcar C6 ou C5 nos processos de bio-refinaria (GANDINI, 2011). O álcool furfurílico, precursor da resina furfurílica, pode ser obtido através da digestão de subprodutos de rejeitos agrícolas, como por exemplo, palha de arroz, milho, resíduos de madeira, entre outros (ANDRADE, 2015).

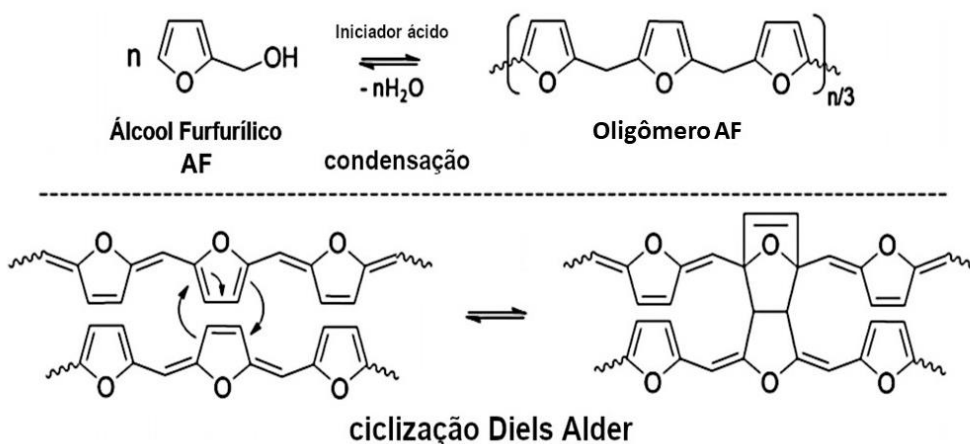
Tendo em vista que o Brasil é o segundo maior fornecedor mundial de alimentos e produtos agrícolas, segundo a OCDE-FAO (Perspectivas agrícolas 2015/2024) (OCDE-FAO, [s.d.]), e continua sendo um forte candidato a tornar-se o maior fornecedor dos mesmos, temos, conseqüentemente, uma alta produção desses rejeitos e a necessidade do aproveitamento dessa biomassa. Por uma questão de responsabilidade ambiental, o uso de matérias-primas renováveis é uma necessidade. Alguns obstáculos ainda precisam ser resolvidos para que esse reaproveitamento seja mais eficiente, estudos já estão sendo realizados para tal, como a separação adequada de cada macrocomponente dessa biomassa de cana de açúcar (ANDRADE, 2015), para que exista uma extração pura do componente, sem interferentes.

O furfural é o aldeído obtido de biomassas e um intermediário envolvido no processo de preparação do solvente orgânico principal, o álcool furfurílico (AF). A hidrogenação do furfural, obtenção do álcool e sua polimerização levam a um produto, que vem sendo reestudado, agora, partindo desse princípio renovável. A fácil reticulação de resinas do AF por ácidos e calor gera alta resistência ao polímero e encontra aplicações em uma ampla variedade de tecnologias, como núcleos e moldes de fundição de metal, materiais resistentes à corrosão, etc (PRINCIPE et al., 2000).

A polimerização do álcool furfurílico possui um mecanismo complexo e pode ser dividido em duas etapas segundo Falco et al. (2018a). O primeiro passo da polimerização ocorre na fase líquida com a influência do ácido iniciador. A

polimerização em meio ácido já tem sido estudada desde a década de 1950, por Dunlop e Peters (1953), e é aceito até hoje. Este passo consiste na formação de oligômeros AF por policondensação a partir de um centro ativo de furfúril carbênio. O segundo passo leva a um polímero ramificado tridimensional através de cicloadições de Diels-Alder entre os oligômeros formados (FALCO et al., 2018a), como apresentado no mecanismo simplificado na Figura 3.4 . Além disso, reações colaterais também podem ocorrer. O mecanismo completo da reação ainda vem sendo estudado (FALCO et al., 2018a).

Figura 3.4 - Mecanismo de polimerização do álcool furfurílico.



Fonte: Adaptado de (FALCO et al., 2018a).

Estudos relatam que compósitos de resinas baseados em carbono demonstram propriedades de condutividade elétrica em fibra de carbono (GU et al., 2017), são também aplicados como eletrodos em tratamento de água (JIN et al., 2019c). No geral, compósitos carbonosos relacionados à resina furfurílica podem ser considerados compósitos verdes (DEKA; MISRA; MOHANTY, 2013) e vem como alternativa para aplicações eletroquímicas e novas tecnologias aeroespaciais e ambientais.

## 4 PROCESSOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão abordados todos os procedimentos experimentais e as respectivas técnicas utilizadas para a caracterização morfológica, estrutural, mecânica, e eletroquímica dos materiais em estudo. O desenvolvimento da pesquisa é constituído da obtenção e caracterização do material grafitico -; seguida da síntese da resina furfurílica; da mistura do aditivo de GE na resina e posterior o processamento das placas de CVR modificados com diferentes porcentagens em massa de GE.

### 4.1 Síntese da resina

A síntese da resina furfurílica requer a polimerização controlada do álcool Furfurílico (Fluka G.C.> 97%). Para isso, a reação é realizada em um balão de fundo redondo de três bocas, sob temperatura controlada, agitação magnética e um sistema de refluxo. Como catalisador utiliza-se uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (reagente P.A. FMaia, 95-98%).

Para a síntese foram adicionados 600 mL do álcool furfurílico ao balão de 2L, que foi aquecido até 32 °C, e, em seguida 85mL da solução de ácido sulfúrico diluído foi acrescentado. Devido à exotermia da reação, a temperatura aumenta sem a necessidade de mais aquecimento. Controlou-se a temperatura do banho e da reação simultaneamente para não ultrapassar de 60 °C. O tempo de reação determina a viscosidade da resina.

Na intenção de reduzir a umidade a ~2%, destilou-se a resina furfurílica em um evaporador rotativo da marca IKA. A determinação do teor de umidade foi apurada após a destilação da resina por um titulador Karl Fischer *Titrimo plus 870* da Metrohm Pensalab com metanol anidro absoluto (Mallinckrodt Chemicals) e solução Karl Fischer CombiTitrant5 monocomponente (Merck). O valor de pH foi obtido diretamente na resina através de um pHmetro da Methrohm Pensalab, modelo *827 pH lab* e utilizou-se para a neutralização uma solução de hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica) concentrado.

Todos os equipamentos necessários para produção e caracterizações da resina foram utilizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

## 4.2 Obtenção do material grafítico

O material grafítico de partida foi a grafite intercalada (GI) do tipo Grafexp 95200-110, cedido pela Nacional de Grafite LTDA, o qual fornece um índice de expansão de até 110 mL/g (dados informados pela ficha técnica). Para a otimização do processo de expansão do GI foram realizados testes de tratamento térmico em Mufla por diferentes tempos: 10, 15 e 20 min a 500 °C. O equipamento se encontra no LABEMAC- INPE.

Tanto o GI, quanto o GE, foram analisados de acordo com a morfologia, pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura – com fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-EC) e as técnicas de caracterização estrutural: Espectroscopia de espalhamento Raman e Difratomia de Raios X (DRX), definidas no tópico 4.4.

O FT-IR foi realizado no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá e as demais caracterizações no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE.

## 4.3 Carbono vítreo reticulado modificado

O CVR foi processado utilizando-se como base a espuma de poliuretano com 70 poros por polegada que serviu de matriz para ancorar a resina furfurílica contendo diferentes porcentagens de GE (0,2, 0,5 e 1% em massa).

Primeiramente, a dispersão de GE na resina furfurílica foi realizada por sonificação, em ponteira de ultrassom Sonics – *Vibra cell VC750* disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá, com pulso *on* de 10s e *off* 5s, amplitude de 20 %, durante 30 min, processo adaptado do estudo de Bansal (2013). Posteriormente à dispersão, foram adicionados 3% de catalisador ácido p-toluenossulfônico 60 % m/v (APTS) (P.A. Cromoline) (OISHI, 2009).

Foram realizadas caracterizações da resina furfurílica pura e acrescidas de GE, como: Viscosimetria, Termogravimetria (TGA), e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). Estes equipamentos estão disponíveis no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá e descritos no capítulo 4.4.

Em placas de espuma de poliuretano com o dimensionamento 18 x 7,5 cm foram adicionadas a resina previamente misturada com GE, dada por: uma massa de RF no valor de 16g, adicionada de GE: 0,2, 0,5, 1% em massa, além de 3 % em massa do catalisador APTS 60 % m/v. Essas espumas foram embebidas na resina de forma que a impregnação fosse homogênea, foi também retirado o excesso de resina, para garantir a uniformidade. Essas placas foram levadas à estufa com aquecimento gradual de temperatura, para o processo de cura, com a programação de: 50, 70, 90, 110, 130 e 150 °C, durante 1h em cada patamar, numa taxa de aquecimento de 1 °C/min. A estufa a vácuo VacuCell, modelo VUK/VU 55 utilizada está disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

As placas curadas com concentrações variadas de GE foram carbonizadas para a obtenção do carbono vítreo reticulado. Utilizou-se um forno tubular FESORPN/FORTELAB, disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS)/INPE. Durante esse processo empregou-se a razão de aquecimento de 1°C/min até a temperatura de 1000 °C, permanecendo neste patamar por 1 h, em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) em fluxo.

As amostras de CVR modificadas com diferentes porcentagens em massa de GE foram analisadas de acordo com as seguintes técnicas morfológica, estruturais, mecânica, e eletroquímica: MEV-EC, espectroscopia de espalhamento Raman, DRX, resistência à compressão, e voltametria cíclica (VC). As metodologias aplicadas serão melhores explicadas no tópico 4.4.

Com exceção do ensaio de resistência à compressão que foi realizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá, as demais caracterizações foram executadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE.

#### **4.4 Técnicas de caracterização**

##### **4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Elétrons por emissão de campo - (MEV-EC).**

Por meio da microscopia eletrônica de varredura é possível obter imagens que auxiliam analisar a morfologia dos cristais de GI e visualizar a expansão alcançada no GE, além

de ser possível comparar as estruturas do CVR modificado com as diferentes porcentagens de incremento da GE. As imagens obtidas foram realizadas no microscópio da marca Tescan – Mira 3 (na condição de elétrons incidentes do tipo: In bean-SE), pertencente ao Laboratório Associado de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE.

#### 4.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros foram obtidos utilizando-se o Espectrômetro Raman LabRAM Horiba Evolution, com o laser de comprimento de onda 514,5 nm, tempo de aquisição de dados de 30 segundos, com 2 acumulações. Para cada amostra de GI, GE e CVR modificados foram realizados cinco espectros em regiões diferentes. O equipamento utilizado Horiba Scientific, pertence ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LABAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

O espalhamento Raman, baseia-se na espectroscopia vibracional das ligações atômicas e possibilita a identificação das estruturas moleculares e do grau de desordem da rede cristalina, partindo do espalhamento inelástico da luz incidida no material. Permite-nos analisar quantitativamente o ordenamento cristalográfico interplanar do material, através do laser incidente de comprimento de onda 514,5nm e energia de 2,41 eV. Para isso, utilizamos a equação a (TUINSTRA; KOENIG, 1970), dada por:

$$La (nm) = 4,4 * \left(\frac{ID}{IG}\right)^{-1} \quad (4.1)$$

Onde:  $La$  = tamanho do cristalito na direção do eixo  $a$ .  
 $ID/IG$  = razão das áreas das bandas D e G .

Como uma alternativa no cálculo do  $La$ , temos a equação de Cançado et al. (2006) , que é válida para as cinco energias de excitação existentes do laser incidente: 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) (CANÇADO et al., 2006). A Equação 4.2 é dada por:

$$La (nm) = (2,4 * 10^{-10})\lambda^4 * \left(\frac{ID}{IG}\right)^{-1} \quad (4.2)$$

Onde:  $La$  = tamanho do cristalito na direção do eixo  $a$ .  
 $ID/IG$  = razão das áreas das bandas D e G .

$\lambda_1$  = comprimento de onda da fonte de laser utilizado.

#### 4.4.3 Difratometria de Raios X– (DRX)

Os difratogramas foram obtidos usando um sistema da marca PANalytical, da série X'PertPRO pertencente ao laboratório Associado de Materiais e Sensores - LABAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. Os dados de difração de raios X do pó das amostras (GI, GE e CVR modificado) foram coletados pelo difratômetro em uma configuração Bragg – Brentano, com fonte de cobre (Cu) (raios X Cu K  $\alpha$  de 0,1541837 nm) operando a 40 kV e 20 mA. As medidas de cada sistema foram formadas no espalhamento  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e taxa de contagem de 1 s/ passo.

Através dos difratogramas pode-se obter informações sobre célula unitária, identificação de fases cristalinas, composições químicas e tamanho de cristalito (CANÇADO et al., 2006). A distância interplanar ( $d_{002}$ ) e o tamanho de empilhamento dos planos lamelares ( $L_{002}$  ou  $L_c$ ), podem ser calculados de acordo com os dados fornecidos pela deconvolução dos picos (MANOJ; KUNJOMANA, 2012).

Aplicando-se a Lei de Bragg é possível calcular a distância interplanar ( $d_{002}$ ) (Equação 4.3) e a partir da equação de Scherrer pode-se calcular o empilhamento  $L_c$  (Equação 4.4) e o tamanho do cristalito  $L_a$  (Equação 4.5) da grafite (TAKAI et al., 2003; MILEV et al., 2008; RAZA et al., 2011). Os dados utilizados para os cálculos foram obtidos pela deconvolução da curva conforme Manoj, e Kunjomana, (2012).

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.3)$$

$$L_c = \frac{0,89 \cdot \lambda}{W_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (4.4)$$

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda = 0,154$  nm);  
 $\theta$  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 o tamanho de cristalito  $La$  ao longo do plano basal foi determinado pelo uso da equação dada por Scherrer (TAKAI et al., 2003).

$$La (nm) = \frac{1,84 \cdot \lambda}{W_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (4.5)$$

onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $\lambda = 0,154$  nm);  
 $\theta$  é a posição da banda (100);  
 $W_{1/2}$  é a largura da banda a meia altura em radianos.

#### 4.4.4 Viscosimetria

A viscosidade da resina foi avaliada por um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro, com fuso SC4-27 e tubo de alumínio, acoplado a um sistema de aquecimento programável, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

Para a obtenção da viscosidade dinâmica da resina em temperatura ambiente, empregou-se uma velocidade de rotação do fuso de modo que o torque ficasse entre 20 e 80% e a leitura da viscosidade foi tomada após a estabilização. A avaliação da viscosidade da resina em função do aumento da temperatura foi realizada para a determinação da temperatura de gel da resina e da resina adicionada de GE utilizando-se uma massa de aproximadamente 15g da resina.

#### 4.4.5 Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC)

Para avaliar o ciclo de cura da resina furfurílica é realizada a análises de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) utilizando-se um equipamento DSC 2910 da TA Instruments, acoplado a uma célula de pressão. As resinas pura e impregnadas com porcentagens de GE são analisadas utilizando-se uma massa da ordem de 2mg, numa razão de aquecimento de 10°C/min, pressão em ambiente de N<sub>2</sub> de 300 psi e faixa de temperaturas definida entre 30 e 250°C, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

#### **4.4.6 Termogravimetria (TGA)**

A determinação da variação da massa da resina curada e adicionada de GE em função da temperatura é realizada através de uma programação controlada de temperatura em análise termogravimétrica (TGA). Esse procedimento é realizado em um equipamento da SII Nanotechnology - Seiko, modelo TG/DTA 6200, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min (CANEVAROLO JUNIOR, 2004), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Utilizaram-se para todas as análises uma massa de 10 mg numa faixa de temperatura entre 25 e 1000°C.

#### **4.4.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

A espectroscopia no infravermelho é fundamentada na absorção da energia vibracional específica de cada molécula, proporcionando a investigação da composição de uma amostra. Portanto, as amostras de resina furfurílica curada e acrescidas de GE são analisadas por um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo *Spectrum 100*, na faixa espectral de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com um total de 16 varreduras, e os espectros são obtidos segundo a técnica de refletância total atenuada universal (UATR). Esse equipamento encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá.

#### **4.4.8 Ensaio de resistência à compressão**

Uma adaptação da norma ASTM D1621-16, aplicadas em materiais plásticos porosos, é utilizada, devido à falta de norma mais específica para o CVR. O ensaio de resistência à compressão é realizado de acordo com os seguintes parâmetros: célula de carga de 10kN, com velocidade de 2,5 mm/min, aplicado a uma amostra de área conhecida (3,5cm<sup>2</sup>) de CVR (OISHI, 2009) a temperatura ambiente. Os testes são reproduzidos em cinco amostras de CVR, para cada concentração de aditivo estudada, na intenção de obter o limite médio de resistência à compressão suportada pelo material frágil. Os ensaios de compressão foram realizados em um equipamento da Shimadzu, SFL com auxílio do software Trapezium X, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá.

#### 4.4.9 Voltametria cíclica (VC)

As caracterizações eletroquímicas do CVR com diferentes porcentagens de GE em massa foram estudadas por voltametria cíclica utilizando-se um Autolab PGSTAT 302 Metrohm, em uma célula convencional de três eletrodos com o CVR como eletrodo de trabalho, placa de Pt como contra-eletrodo e eletrodo de referência de Ag/AgCl. Equipamento disponível em LABAS/ INPE. As velocidades de varredura de 5 a 500  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  foram realizadas em 1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ferrocianeto com 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito de suporte, à temperatura ambiente. O nitrogênio foi usado por 10 minutos para desaerar as soluções e remover as bolhas de ar presas nos poros da espuma. A área de superfície eletroquímica específica (SESA) foi obtida usando a Equação 4.6 de Randles-Sevcik (BRETT; BRETT, 1994), utilizado quando há um transporte de massa controlado por processo de difusão da espécie eletroativa para o eletrodo. SESA é resultado da área (A) dividido pelo volume geométrico do eletrodo  $V_{el}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$$I_p = \pm 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.6)$$

Onde:  $I_p$  é a corrente de pico anódica / catódica;

$n$  é o número de elétrons na reação redox;

$A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ );

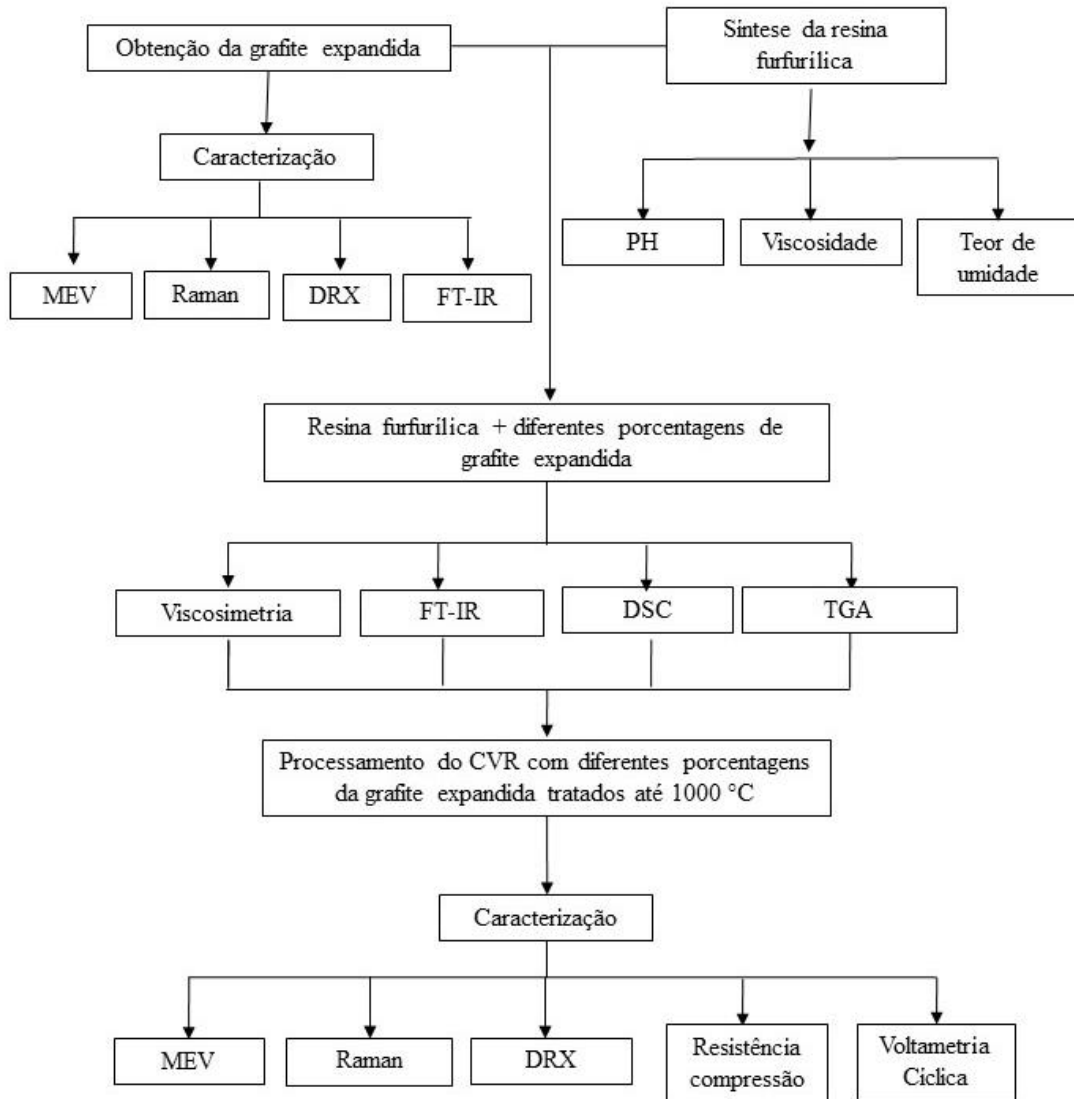
$D$  é o coeficiente de difusão do par redox ( $7,2 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );

$C$  é a concentração de espécies reduzidas e oxidadas ( $\text{mol cm}^{-3}$ ); e

$v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ).

O fluxograma da Figura 4.1 é apresentado como forma de elucidar todos os procedimentos de caracterização realizados em cada etapa do projeto.

Figura 4.1 - Fluxograma de procedimentos e técnicas de análises.



Fonte: Produção do Autor.

## **5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA GRAFITE EXPANDIDA E RESINA FURFURÍLICA**

Os materiais precursores dos compósitos de CVR modificados começa pela obtenção da grafite expandida advinda da grafite intercalada, seguida das caracterizações morfológica e estruturais, além da síntese da resina a partir do álcool furfurílico, também seguida de caracterizações físicas.

### **5.1 Obtenção da grafite expandida**

Para determinar a melhor condição de expansão do GI para o GE, um estudo baseado em diferentes tempos de expansão foi realizado. De acordo com a pesquisa de Gulnura et al. (2018) uma das condições aplicadas para o tratamento térmico em mufla para a expansão do CIG foi com a temperatura de 500°C, partindo do material grafítico natural adicionado de partículas metálicas. Com base nesse trabalho, o estudo realizado para a expansão do GI variou o tempo de exposição à temperatura de 500°C em 10, 15 e 20 min.

A escolha do tempo de expansão da grafite intercalada foi baseada nos dados obtidos pelas caracterizações físicas e observáveis, como perda de massa e volume aparente, além da análise morfológica obtida por MEV-EC. A Tabela 5.1 apresenta os dados de massa após o tratamento térmico e volume final para cada tempo estudado. Observa-se que a reação de expansão térmica resultou em um volume aparente 5 vezes maior para todos os tempos, em comparação com o material de partida (GI). No entanto, pode-se notar um decréscimo de massa de 15,0, 17,5 e 20,0% para as amostras tratadas por 10, 15 e 20 minutos, o que pode ser explicado pela decomposição do intercalante encontrado no material de partida.

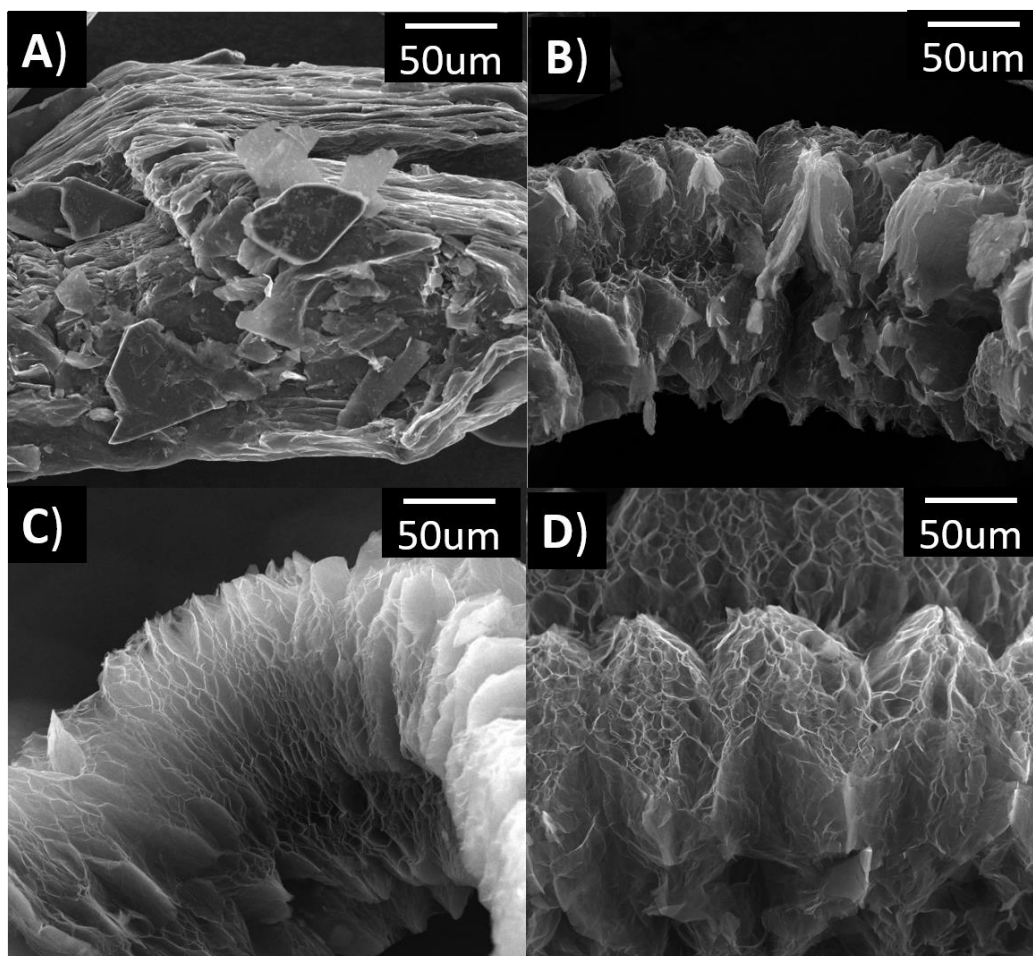
Tabela 5.1 - Valores de Massa e volume de GE após diferentes tempos de tratamento térmico do GI.

<b>Tempo de expansão a 500 °C (min)</b>	<b>Massa após 500 °C (g)</b>	<b>Volume (mL)</b>
0	0,200	1
10	0,170	5
15	0,165	5,3
20	0,160	5,2

Fonte: Produção do Autor.

A análise morfológica das estruturas da grafite intercalada e expandida nos diferentes tempos, apresentadas na imagem de MEV-EC da Figura 5.1, mostra que o processo de expansão da grafite promove maior área superficial do material e, conseqüentemente, de possíveis reações; além de deixar mais expostas as folhas de grafeno que o compõe. A técnica citada ainda proporciona visualizar a modificação da estrutura morfológica da grafite intercalada para a grafite expandida, o que foi observado também por Sengupta et al (2011).

Figura 5.1 - MEV-EC com ampliação de 1000x. a)GI t=0min, b)GE t=10min, c) GE t=15min e d) GE t=20min.



Fonte: Produção do Autor.

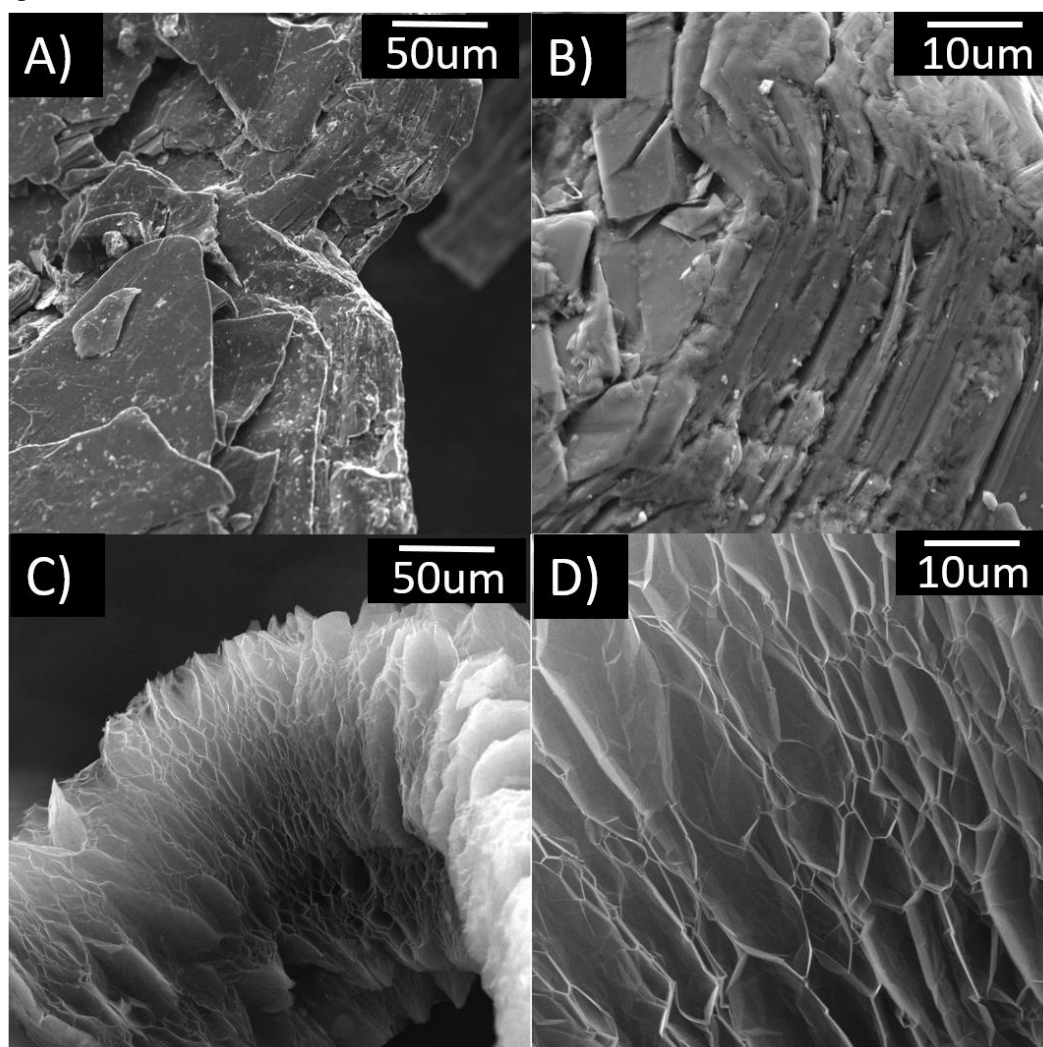
A partir da micrografia da Figura 5.1, observa-se a GI (Figura 5.1A) como um aglomerado de folhas de grafeno, exibindo uma estrutura floculada, na qual é expandida através do tratamento térmico em um curto período de tempo. Durante o tratamento térmico, seu componente intercalante (geralmente utiliza-se o ácido sulfúrico) é degradado com a temperatura (não totalmente), resultando em um aumento no espaçamento vertical entre esses planos de grafeno contidos em cada floco de GI. Na Figura 5.1 ainda é possível analisar comparativamente os tempos de tratamento: nas imagens em que o tempo de exposição à temperatura é maior, 15 e 20 minutos (Figura 5.1 C e D), observa-se a separação desses planos de aglomerados de grafeno, em forma de “sanfona” com aparência de uma folha bem fina e quase transparente, de maneira a

perceber que a expansão é favorecida com o tempo de exposição à temperatura. Ao contrário disso, a GE expandida por 10 min (Figura 5-1 B) não se apresenta muito expandida, devido ao tempo insuficiente da expansão. Ainda, pode-se observar que a amostra expandida por 20 min apresenta uma superfície atacada, que pode ser explicada por não ser tratada em atmosfera inerte. Partindo dessas considerações e estimando uma boa condição para obter-se o GE, foi estabelecido que a melhor condição de expansão sem que haja danos à estrutura gráfitica é a de 15min. Logo, a GE obtida no tempo de 15 min é utilizado como aditivo à matriz polimérica.

São exibidas, de forma complementar na Figura 5.2, as imagens de MEV-EC da grafite intercalada e expandida durante 15min, em duas diferentes ampliações, para evidenciar as diferenças morfológicas causadas pelo tratamento. A GE obtida mostrada na Figura 5.2D exibe uma grande expansão ao longo do eixo *c* comparando com a imagem da Figura 5.2B da grafite, esse espaçamento pode exceder até 100 vezes o tamanho original do GI (CHUNG, 2015). É possível observar que essa expansão não é totalmente homogênea, sugerindo que nem todo composto intercalante tenha sido eliminado durante o tratamento térmico. A heterogeneidade dos espaçamentos da GE pode ser atraente visando a aplicação como incremento condutor, uma vez que requer uma boa adesão ao polímero para formação do compósito.



Figura 5.2 - MEV-EC da: GI (a) e (b), GE (c) e (d) com aumento de 1000x e 5000x.



Fonte: Produção do Autor.

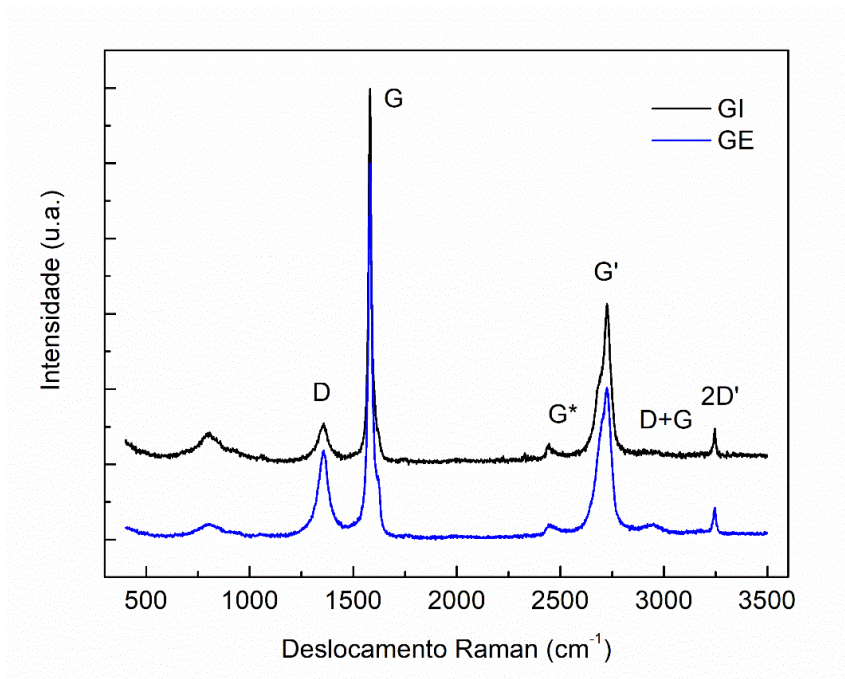
Como análise estrutural, a técnica de espalhamento Raman é uma ferramenta importante para se investigar as propriedades eletrônicas e vibracionais de um material carbonoso. Através da diferença entre a intensidade da luz incidida, numa região pontual da amostra, e seu espalhamento, é gerada uma diferença de frequência, obtendo-se o espectro Raman. A luz incidida pode criar excitações, como fônons, ou destruí-los (componentes Stokes). A técnica Raman está diretamente relacionada com o espalhamento anti-Stokes, de destruição de fônons. Esse fenômeno de incidência de radiação faz com que haja vibrações na cadeia carbônica, estiramento de ligações, mudança no ângulo dos anéis aromáticos, modos que podem ser detectados.

O espectro Raman de primeira e segunda ordem da GI e GE estão exibidos na Figura 5.3. Observa-se no espectro de primeira ordem (500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) a presença das bandas D e G em aproximadamente 1350  $\text{cm}^{-1}$  e 1580  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda G está presente em toda forma de ligação  $\text{sp}^2$  concebida pela ligação C=C, e é originada pelo estiramento dessa ligação, sendo um critério de identificação de materiais gráfiticos (MALARD et al., 2009). Por outro lado, a banda D é causada pela desordem encontrada na estrutura do material (MALARD et al., 2009). Observando ainda a região de primeira ordem, é perceptível a presença da banda D' em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que fica um pouco mais definida no GE, também induzida pela desordem (CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007a). A definição da banda G reflete de uma estrutura organizada e é coincidente para a GI e GE, sendo a identidade molecular, sugerindo que o tratamento a 500 °C não modificou essa estrutura.

Já na segunda ordem (2000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ ), é possível visualizar outras bandas, como a banda G\* e G', localizadas aproximadamente em 2430 e 2720  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (MALARD et al., 2009). A banda G' refere-se à dupla ressonância, atribuída ao modo de respiração dos anéis aromáticos, ligação  $\text{sp}^2$ . Como a banda G' está relacionada com o empilhamento das folhas de grafeno, na GE esta apresenta-se um pouco deslocada com relação ao Raman do grafeno (2700 $\text{cm}^{-1}$ ), o que pode sugerir que exista menor interação entre as camadas de carbono, já que a GE aparenta uma estrutura multicamada espaçadas.

Podem ser vistas ainda, as bandas 2900 e 3250  $\text{cm}^{-1}$ , referidas na Figura 5.3 como D+G e 2D' respectivamente. A intensidade da banda D+G é o dobro da banda G\*, sendo esse considerado uma banda de segunda ordem do intra-vale de G\* segundo Ferrari, (2007). Através do espectro não se pode observar mudanças significativas entre o material expandido e o intercalado.

Figura 5.3 - Espectro de espalhamento Raman da GI e GE.  $E_{laser}=2,41\text{ eV}$ .



Fonte: Produção do Autor.

A razão entre as intensidades  $I_D/I_G$  é utilizada para caracterizar a densidade de defeitos de materiais de carbono, que é apresentada na Tabela 5.2. A metodologia adotada para a obtenção das razões é adaptada de King et al. (2016), considerando as deconvoluções das curvas obtidas em cada espectro Raman, para todos os valores apresentados na Tabela 5.2. Partindo do conceito de intensidade relativa dos picos, obteve-se uma redução na razão de 0,17 para 0,12 do GI e GE, respectivamente, com a temperatura de expansão de  $500^\circ\text{C}$ , assim como os cálculos considerando a influência do pico D' na composição do  $G_{app}$  ( $I_D/I_{G_{app}}$ ), ambos indicam que com essa temperatura os compostos intercalantes foram eliminados ou degradados, mas não se pode afirmar que foi de forma total. A diminuição dessa razão tem relação direta com o aumento da cristalinidade. Outros parâmetros como  $W_D/W_G$ , relacionados à largura e meia altura dos picos confirmam a tendência de diminuição nos valores ao comparar GI e GE, assim como os valores calculados de  $L_a$  (TUINSTRÁ; KOENIG, 1970; CANÇADO; JORIO; PIMENTA, 2007b).

Tabela 5.2 - Valores obtidos por Raman do GI e GE.

	<b>G I</b>	<b>GE</b>
<b>WD/WG</b>	3.06 ± 0,73	2.798 ± 0,31
<b>ID/IG intensidade</b>	0,17 ± 0,09	0,11 ± 0,10
<b>La (Tuinstra)</b>	26,03	37,52
<b>*ID/IGapp (área)</b>	0,71 ± 0,42	0,43 ± 0,27
<b>La (Cançado)</b>	19,13	44,79
<b>AG'/AG</b>	1,30 ± 0,06	1,28 ± 0,20
<b>AG'/AGapp</b>	1,09 ± 0,09	1,23 ± 0,26

Fonte: Produção do Autor.

Por sua vez, o DRX é uma análise muito importante para avaliar a estrutura de materiais carbonosos, pois a técnica faz uma média sobre um volume grande da amostra em comparação com a análise Raman. Portanto, o DRX é uma análise complementar sobre a cristalinidade da GI e GE.

A Figura 5.4, mostra o difratograma obtido da GI e GE. Os picos apresentados no DRX, localizados em  $2\theta = 26,5^\circ$  e  $54,6^\circ$ , são característicos do material gráfico e representam a fase cristalina de (002) e (004) respectivamente, valores constatados também por outros autores (DEBELAK; LAFDI, 2007; ZENG et al., 2018). E a posição  $2\theta = 42^\circ$  que representa a fase (100) é um pico importante que pode ser utilizado no cálculo para a obtenção do tamanho do cristalito ( $L_a$ ).

Aplicando-se a Lei de Bragg é possível calcular a distância interplanar ( $d_{002}$ ) e a partir da equação de Scherrer pode-se calcular o empilhamento ( $L_c$ ) e o tamanho do cristalito ( $L_a$ ) da grafite, como já definido na metodologia (TAKAI et al., 2003). Os dados utilizados para os cálculos foram obtidos pela deconvolução da curva conforme Manoj e Kunjomana (2012). A partir da Tabela 5.3 é possível visualizar os resultados de  $d_{002}$ ,  $L_c$  e  $L_a$  obtidos para a GI e GE. Os valores de  $L_c$  correspondentes ao GI e GE, foram 12,15 e 15,55 nm respectivamente, o que mostra um aumento do empilhamento das folhas de grafeno na GE. Este aumento no  $L_c$  pode estar relacionado com a eliminação dos compostos intercalantes, que em alta concentração causam uma resistência estérica

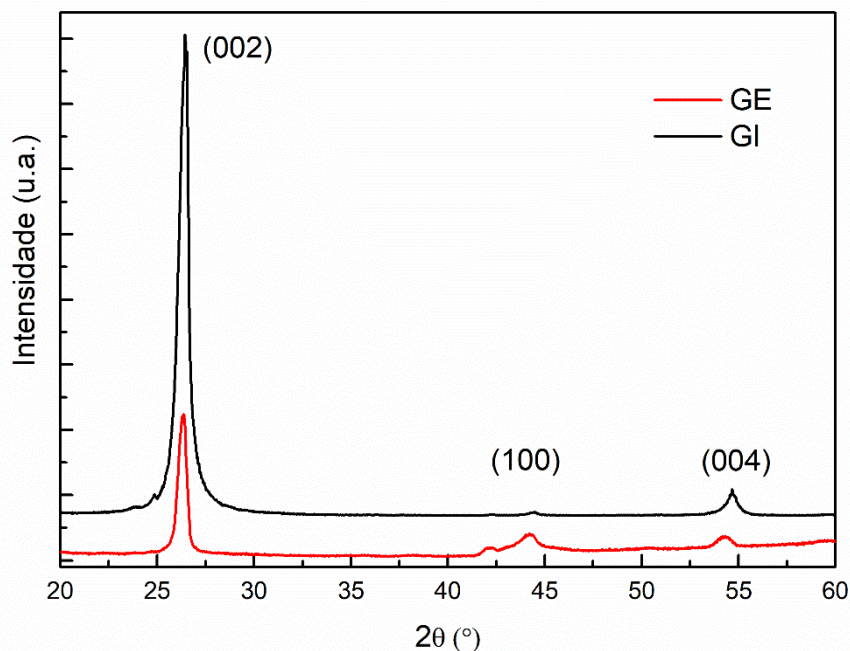
entre as folhas de grafeno e dificultam o empilhamento (COLLINS et al., 2014). Já a distância interplanar entre as folhas de grafeno, calculada para ambos materiais, foi de 0,338 nm, valor próximo da grafite convencional observado por CUESTA et al. (1998). Os padrões de DRX sugerem que o tratamento térmico de GI para formação de GE não alterou a estrutura entre as camadas. No entanto, para o tamanho do cristalito houve um decréscimo de 51,91 para 18,95 nm com a expansão da GI, pode ser atribuído a quebra dos planos de grafeno durante o aquecimento. Com o aparecimento do pico em  $26,6^\circ$  para os dois componentes, estima-se que a estrutura permaneceu em sua configuração mínima e que o cristal de carbono não mudou, resultado que está de acordo com o espectro Raman, já abordada.

Tabela 5.3 - Resultados obtidos por DRX

<b>DRX</b>	<b>GI</b>	<b>GE</b>
<b>2<math>\theta</math>(002)</b>	26,40	26,40
<b>2<math>\theta</math> (100)</b>	42,27	42,34
<b>d<sub>002</sub> (nm)</b>	0,34	0,34
<b>Lc (nm)</b>	12,15	15,55
<b>La (nm)</b>	51,91	18,95

Fonte: Produção do Autor.

Figura 5.4 - Difratoograma de raios X da GI e GE.

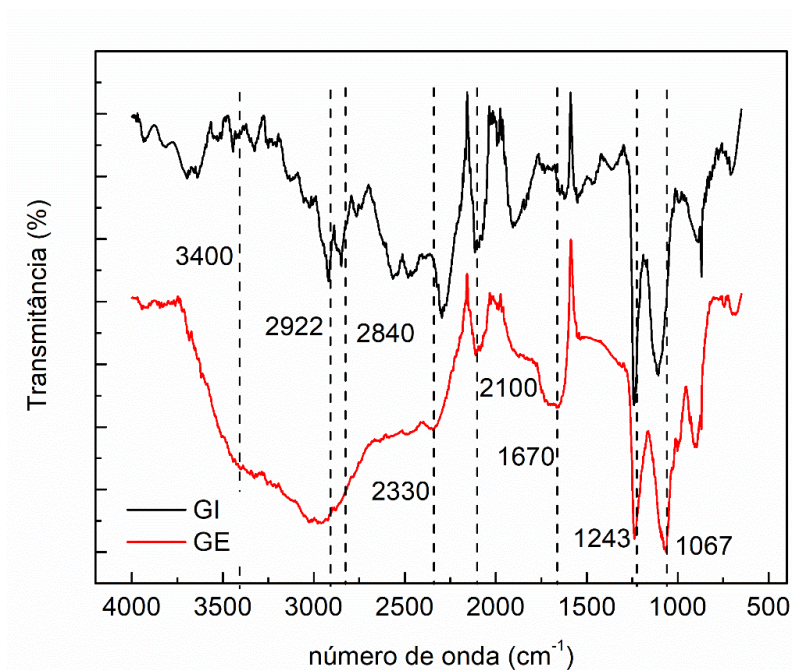


Fonte: Produção do Autor.

De forma a avaliar comparativamente os grupos funcionais presentes no GI e GE, a técnica de FT-IR foi aplicada complementando o estudo do material gráfico, já que fornece informações sobre as interações entre molécula ou átomos através da radiação magnética por um processo de vibração molecular e está apresentada na Figura 5.5. Observa-se no espectro uma região alargada de 2200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  para o GE, essa é uma região característica de estiramento que ocorre entre as ligações da carboxila (RCOOH) (CHEN et al., 2017), além de ser uma região onde estaria presente o alongamento de hidroxilas, porém seus picos apresentam-se sobrepostos. Uma banda larga em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$  para o grupo hidroxila indica a presença de grupos contendo oxigênio, como carbonila, carboxílico, epóxi e hidroxila (THAKUR; KARAK, 2014). Os picos 2922 e 2840  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao metano (LAN; SU; LI, 2019) e estão presentes nas duas amostras. Sabendo que cada função orgânica apresenta no espectro a região de impressão digital na faixa de 900 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ , pode-se notar a similaridade das duas amostras, ou seja, a identidade da estrutura carbônica original foi mantida, a alteração existente na composição química foi causada pela a eliminação dos degradáveis intercalantes. Ainda, o pico 1067 $\text{cm}^{-1}$  está um pouco deslocado de 1054  $\text{cm}^{-1}$ , mas

representa o estiramento entre a ligação C-O e o pico em aproximadamente  $1240\text{cm}^{-1}$ , o estiramento C-OH (KARTICK; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2013), encontrados também em óxidos de grafite.

Figura 5.5 - FT-IR comparativo de GI e GE.



Fonte: Produção do Autor.

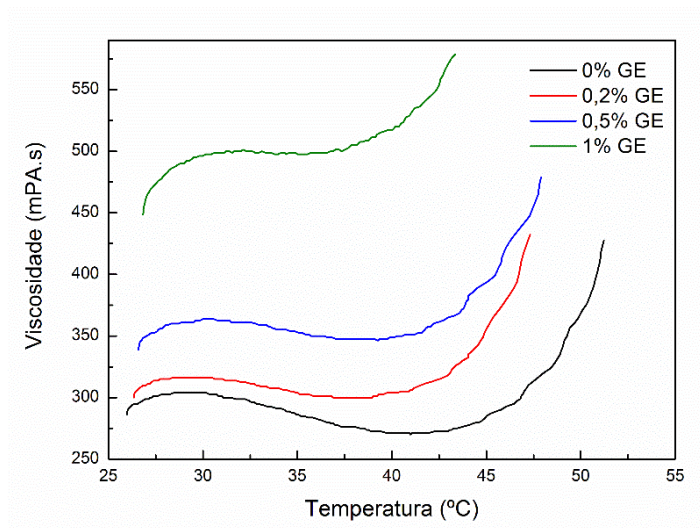
## 5.2 Obtenção e caracterização da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE

A síntese da resina furfurílica requer primordialmente que a reação de polimerização do álcool furfurílico ocorra de forma controlada, de modo a liberar parte da exotermia da reação durante este processo. Considerando o comportamento já conhecido da reação e estudos anteriores para a obtenção de carbono vítreo de melhor qualidade (OISHI et al., 2013, 2017), a resina furfurílica foi obtida com  $\text{pH} \sim 5$ , teor de umidade em  $\sim 2\%$  e uma viscosidade dinâmica de  $311 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . A resina furfurílica com  $\text{pH} 5$  está parcialmente neutralizada o que minimiza a sua polimerização contínua e melhora a microestrutura do carbono vítreo resultante em relação a uma resina acidificada (como obtida) (OISHI et al., 2017). Já a umidade influencia significativamente no aparecimento de poros e, conseqüentemente, na fragilidade das amostras (OISHI et al., 2013). Portanto, é desejável valores de umidade menores que  $2\%$ . Por fim, trabalhar com uma viscosidade

mais baixa da resina facilita a dispersão do aditivo e a sua impregnação nas espumas de PU. Além disso, a menor viscosidade proporciona maior tempo de vida de prateleira pois não haverá um aumento abrupto como ocorre com resinas com polimerização avançada (OISHI, 2009).

Como um estudo reológico do comportamento da resina furfurílica influenciado pela presença do GE, a resina com aditivo é avaliada pela propriedade de viscosidade. A Figura 5.6 mostra a variação da viscosidade em função do aumento da temperatura na presença do catalisador APTS e com diferentes porcentagens em massa de GE. Observa-se que a viscosidade inicial da resina aumenta conforme se aumenta a proporção de GE. Entretanto, nota-se durante a preparação da amostra que a fluidez é mantida nas concentrações escolhidas o que é de grande importância para se conseguir uma boa impregnação nas espumas de poliuretano posteriormente. A temperatura de gel (Tgel), na qual se inicia o crescimento da cadeia polimérica, é antecipada conforme se adiciona a GE. Esse comportamento indica que a GE pode estar facilitando a formação das ligações cruzadas. A Tabela 5.4 mostra a viscosidade após a adição de GE e as respectivas Tgel.

Figura 5.6 - Variação da viscosidade vs. aumento da temperatura da resina furfurílica com diferentes quantidades de GE.



Fonte: Produção do Autor.



Tabela 5.4 - Viscosidade e temperatura de gel da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE

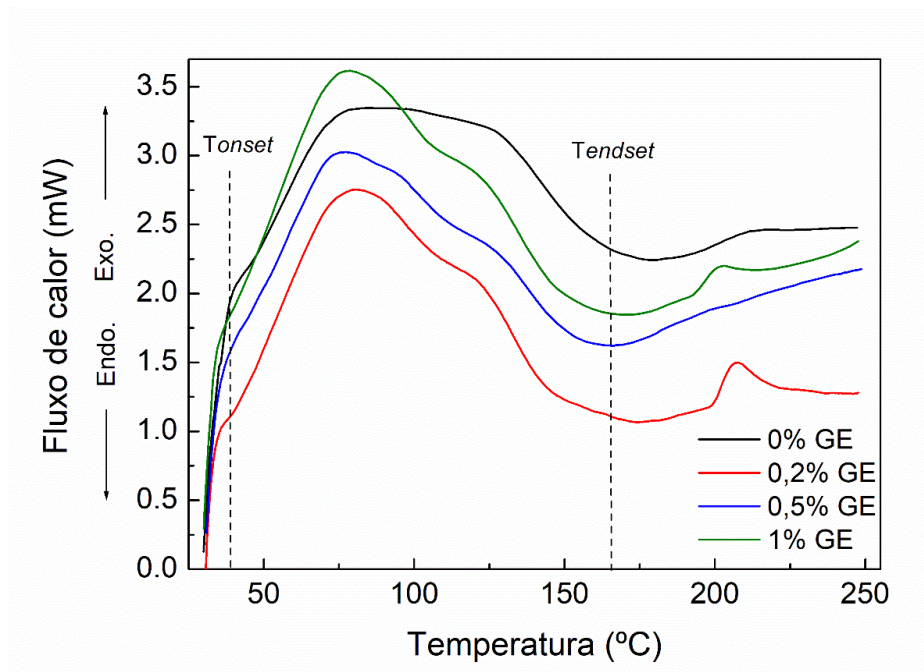
%GE	$\eta$ (mPa.s)	T gel(°C)
0	303	45,41
0,2	313	42,89
0,5	356	43,55
1	468	38,84

Fonte: Produção do Autor.

A análise de calorimetria exploratória diferencial com célula de pressão (PDSC) foi realizada com o objetivo de se avaliar o ciclo de cura da resina na presença do catalisador APTS e com diferentes porcentagens de GE. O uso da célula de pressão possibilita separar melhor os eventos de cura (reação exotérmica) e vaporização de voláteis (reação endotérmica), na qual a saída de voláteis será deslocada para temperaturas maiores.

A Figura 5.7 mostra o comportamento de cura da resina que se torna diferenciado após a adição de GE. A Tabela 5.5 apresenta as temperaturas de *onset* (início da cura extrapolado), pico, *endset* (final de cura extrapolado), e variação da entalpia provenientes da curva de PDSC. Observa-se que a cura da resina pura apresenta um pico mais achatado e uma temperatura inicial e final de cura mais elevada. Esse comportamento diferente de um pico, sugere que a resina pura necessita de um tempo maior para a cura, diferentemente das outras amostras com o adicional de GE. A adição de GE leva a uma redução gradativa da temperatura de *onset* e *endset* e verifica-se o aparecimento de um pico mais evidente, próximos à temperatura de 80°C na amostra com 1% GE, que pode ser resultado de uma cura mais rápida.

Figura 5.7 - Resultados de PDSC da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE.



Fonte: Produção do Autor.

Tabela 5.5 - Temperatura de *onset*, pico, *endset* e variação de entalpia da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE.

Amostras	T. onset (°C)	T. pico (°C)	T. endset (°C)	-ΔH (J/g)
<b>0%GE</b>	40,90	78,24	177,01	284,00
<b>0,2%GE</b>	39,45	80,83	174,63	312,76
<b>0,5%GE</b>	39,36	77,31	165,74	277,85
<b>1%GE</b>	38,05	78,80	168,37	297,41

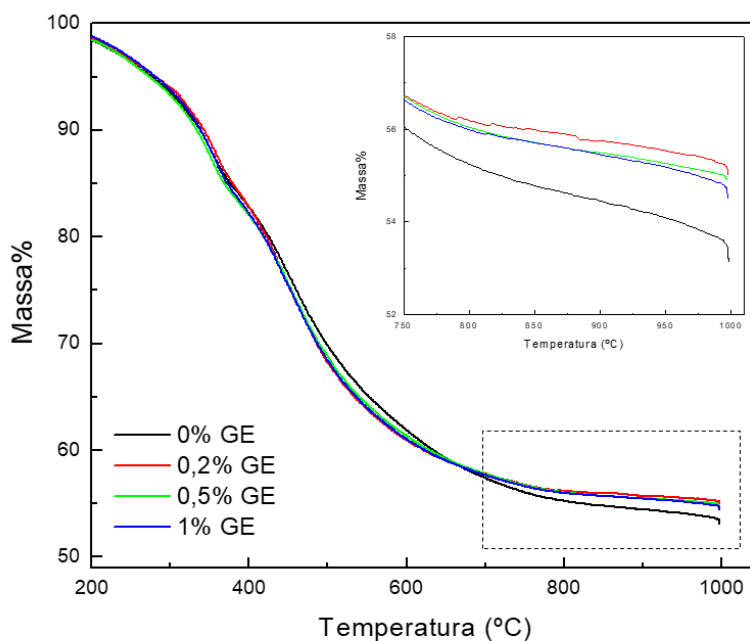
Fonte: Produção do Autor.

Após a caracterização da resina furfurílica com diferentes porcentagens de GE, as espumas de PU foram impregnadas com a resina adicionada de GE e catalisada com APTS para serem submetidas ao processo de cura em estufa conforme já descrito na metodologia.

A análise termogravimétrica nos permite conhecer o comportamento de perda de massa da resina adicionada de GE conforme esse material é exposto à temperatura. As

amostras utilizadas para esta análise foram as espumas de carbono e GE já curadas, de modo a simular o que ocorre na etapa seguinte que é a carbonização. Os resultados estão apresentados na Figura 5.8. Observa-se que durante a degradação, o incremento de GE não modificou o perfil de perda de massa do material de forma drástica podendo ser um ponto favorável durante a carbonização para formação do CVR. Em 900°C, uma pequena variação com relação à massa residual foi observada entre 54,4 % (resina pura) e 55,7 % (0,2% GE).

Figura 5.8 - Curva de TGA da resina furfurílica curada com diferentes porcentagens de GE.



Fonte: Produção do Autor.

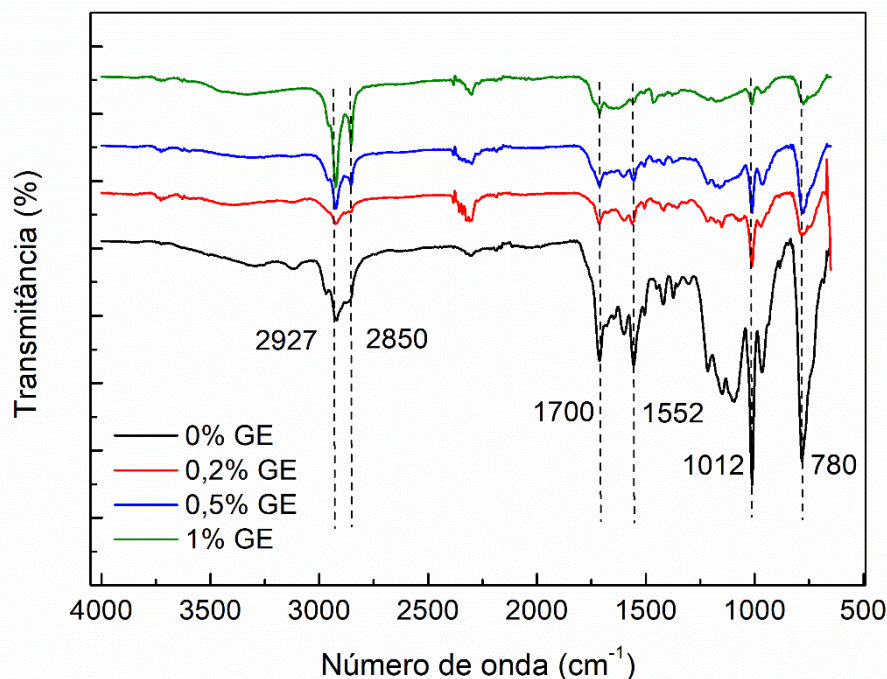
Vale ressaltar que as técnicas de espectroscopia Raman e FT-IR fornecem informações complementares, mas existem moléculas que são ativas em somente uma delas, devido à simetria das moléculas. Uma regra geral é que grupos funcionais com grandes mudanças nos dipolos são fortes no IR, enquanto grupos funcionais com mudanças fracas de dipolo ou com um alto grau de simetria são melhor visualizadas no espectro Raman. Nesse caso, a GE foi primordialmente analisada por Raman devido as ligações de carbono em anéis alifáticos e aromáticos, modo que permite investigar rede de alta frequência. No sentido de avaliar os grupos funcionais da resina curada com o aditivo

de GE, a técnica de FT-IR foi aplicada como informação adicional sobre a reação ocorrida no processo de cura.

A Figura 5.9 apresenta um comparativo dos espectros de FT-IR das espumas de PU com a resina já curada. O espectro apresenta picos intensos em  $\sim 2862\text{ cm}^{-1}$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos ao alongamento simétrico e assimétrico do  $\text{CH}_2$  (MONTAGNA et al., 2018). Outras bandas significativas são:  $784\text{ cm}^{-1}$ ,  $1011\text{ cm}^{-1}$ ,  $1615\text{ cm}^{-1}$  e  $3120\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às ligações  $\text{-C=C-}$  e  $\text{=C-O-C=}$ , típicas do grupo furano que estão presentes no álcool furfurílico, precursor da resina. A banda  $1714\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao rompimento do anel furano durante o processo de cura (OISHI et al., 2017). A cadeia alifática da resina está presente na banda em  $2923\text{ cm}^{-1}$ . Algumas bandas estão sobrepostas por outras ou aparecem com maior destaque no espectro da resina, como é o caso da  $1120\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação C-O. Outros picos importantes estão apresentados na Tabela 5.6.

Considerando a adição de diferentes porcentagens em massa de GE os espectros apresentam variações significativas nas regiões: entre  $650$  e  $859\text{ cm}^{-1}$ , onde a intensidade do pico é reduzida relativamente nas amostras com a presença de GE. Tendo em vista que o pico  $784\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com as ligações C=C do anel furano a GE pode estar interagindo com a estrutura da resina, substituindo a dupla ligação. Na região entre  $900$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , percebe-se também a menor intensidade dos picos quando se compara a resina pura com as amostras contendo GE. Considerando que o pico  $1154\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com o estiramento C-O da grafite, e que essa apresenta menor energia para ser observável no FT-IR, a sua presença em excesso (com 1% GE) diminui seu sinal no espectro.

Figura 5.9 - Espectros de FT-IR da resina furfúrica curada e com adições de GE.



Fonte: Produção do Autor.

Observa-se na região entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  um pico significativo em 1554  $\text{cm}^{-1}$ , característico da vibração C=C, que aparece pela interconexão de um grupo furano-CH<sub>2</sub>-furano por reação de condensação, tendo concordância com o estado de polimerização do AF, sendo mais intenso na amostra pura (ZAVAGLIA et al., 2012).

O fato das amostras terem sido analisadas no modo UATR, ou seja, no modo de contato direto, sem a necessidade de utilizar pastilhas de KBr, material higroscópico, contribuiu para não adesão de partículas de água, notada pela ausência do pico de OH em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , esse pico pode ser observado em outros estudos (MONTAGNA et al., 2018). Os picos 2924 e 2858  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao grupo metano (LAN; SU; LI, 2019), relacionados diretamente ao componente gráfitico, explicando a melhor definição destes picos na amostra com 1% de GE.

Segundo Goudarzi et. al. a GE apresenta um pico em 1620  $\text{cm}^{-1}$  (GOUDARZI; HASHEMI MOTLAGH, 2019) referente ao grupo funcional carboxila, presente nas bordas da grafite modificada, aparece um pouco deslocado e com menor intensidade em

1613 $\text{cm}^{-1}$ . A região ao redor desse pico, em torno de 1270 e 1795  $\text{cm}^{-1}$  tem uma redução nas intensidades de transmitância quando comparamos a resina pura as demais amostras. O pico em 1460  $\text{cm}^{-1}$  se torna presente somente na amostra com 1% de GE e está relacionado com o estiramento simétrico da cadeia carbônica C-C-C, o que sugere então que a amostra com maior teor de GE possa estar mais organizada, já que a tendência apresentada pelo Raman da GE é aumentar a cristalinidade, quando comparada ao GI.

Contudo, não foram observadas diferenças bruscas nos espectros analisados, podendo estar relacionado com a baixa concentração do reforço na matriz. Além do fato das intensidades das vibrações das moléculas de grafite serem menos expressivas no FT-IR com relação à resina furfurílica, devido ao dipolo das típicas ligações dos anéis aromáticos presentes no material grafítico. Esse também é o motivo da diminuição das intensidades dos picos nesse espectro conforme há o aumento de incremento de GE.

Tabela 5.6 - Atribuições dos bandas de FT-IR para as amostras com a resina curada com e sem GE.

<b>RF 0</b>	<b>RF 0,2%GE</b>	<b>RF 0,5%GE</b>	<b>RF 1%GE</b>	<b>Bandas</b>	<b>Atribuições</b>	<b>Ref</b>
785	783	782	779	788	ligações -C=C-	(OISHI et al., 2017)
1016	1014	1014	1014	1008	grupo isopropil	(FALCO et al., 2018b)
1151	1155	1157	1178	1154	alongamento do C-O	(ROGHANI-MAMAQANI et al., 2014)
1222	1214	1218	1214	1220	C-O do álcool ou C-O-C do anel furano	(OISHI et al., 2017)
1311				1295	Deformação dos anéis aromáticos	(SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013)
1376	1354	1374	1377	1360	estiramento C-C ou CO	(OISHI et al., 2017)
1417	1421	1417	1419	1430	seguimento alifático	(OISHI et al., 2017; MONTAGNA et al., 2018)
1500	1506	1507	1466	1506	Deformação axial do anel furano	(SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013; OISHI et al., 2017)
1557	1564	1555	1555	1565	alongamento do C=C no anel aromático	(ZAVAGLIA et al., 2012; LAN; SU; LI, 2019)
1712	1712	1715	1711	1715	C=O do ácido carboxílico e rompimento do anel furano	(OISHI et al., 2017; FALCO et al., 2018b)
2309	2312	2302	2301			
2852	2866	2851	2853	2850	alongamento do CH <sub>2</sub>	(LIU; RAO, 2017)
2928	2929	2924	2924	2920	alongamento do CH <sub>3</sub> e cadeia alifática	(LIU; RAO, 2017)
2976		2962	2959	2963	Estiramento C-H	(SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013)

Fonte: Produção do Autor.

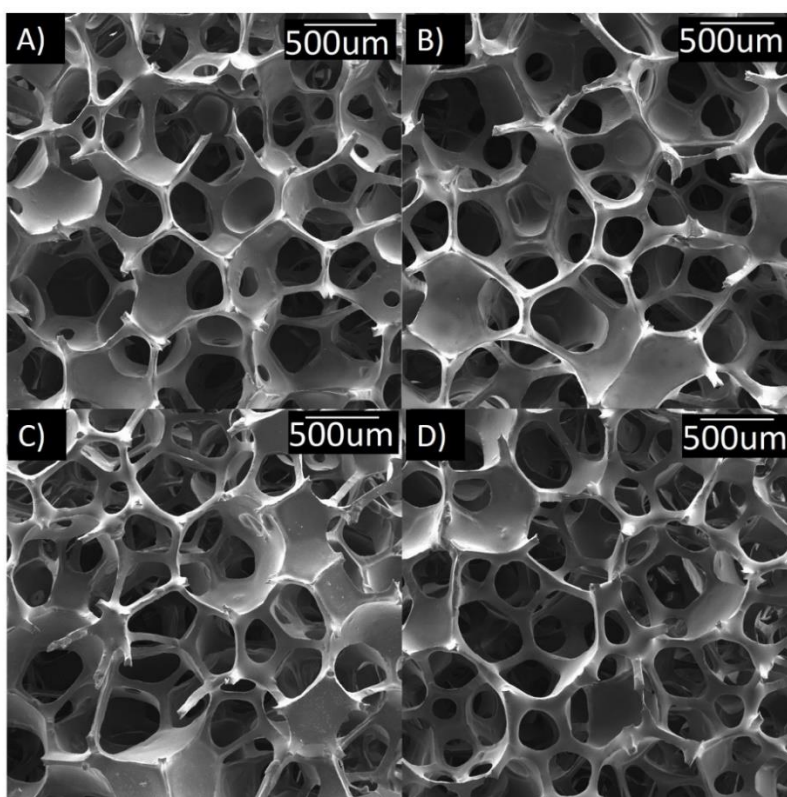
## 6 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CVR MODIFICADO

Após a impregnação e cura da resina pura e com diferentes porcentagens do GE na matriz porosa de PU, as amostras foram carbonizadas em um forno tubular à 1000°C com atmosfera controlada por N<sub>2</sub>, conforme já definido na metodologia. Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussão das caracterizações morfológica, estrutural, mecânica e eletroquímica do CVR puro e na presença da GE.

### 6.1 Caracterização morfológica, estrutural e mecânica

A Figura 6.1 é a representação da espuma de carbono vítreo reticulado, através da qual permite visualizar em uma ampliação de 100x a estrutura moldada de poros não regulares. A adição de GE nas proporções estudadas manteve a resina fluida o suficiente para garantir sua adesão na espuma de PU sem a formação de aglomerados de GE e poros fechados, comprovando a integridade do material em estudo.

Figura 6.1 - Imagem de MEV-EC do CVR com concentrações de GE a) 0%, b) 0,2%, c) 0,5% e d) 1% com ampliação de 100x.



Fonte: Produção do Autor.

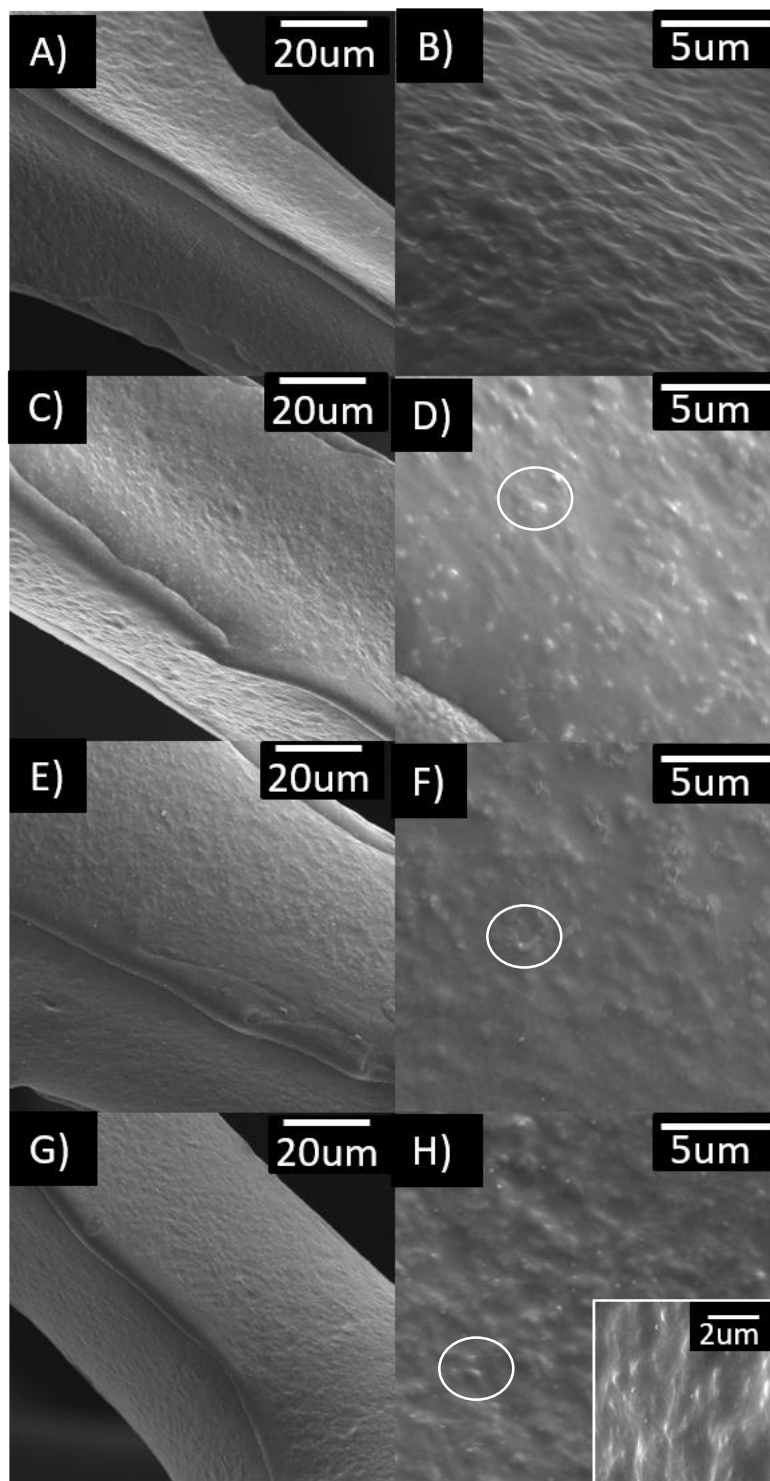


As micrografias da Figura 6.2 apresentadas como forma de analisar a estrutura morfológica do CVR com diferentes concentrações de GE, evidenciam em duas ampliações (3000x e 15000x) a influência causada pelo aditivo. Logo na Figura 6.2d, com concentração de 0,2% de GE, podemos observar a presença do aditivo em comparação com o CVR puro da Figura 6.2a e b (0%GE), essa fica mais evidente nas amostras de concentrações maiores como mostrada na Figura 6.2 f e h.

Algumas características da estrutura morfológica do CVR com GE devem ser ressaltadas, como a rugosidade aparente e destacados nas imagens de maiores ampliações (15000x) e a presença de diversos sobressalentes brancos na Figura 6.2h, que estão associados à presença de GE. Considerando que há uma perda de massa da matriz polimérica durante o tratamento térmico em torno de 47%, analisada pela técnica de termogravimetria e que a GE é estável até 1000°C sob N<sub>2</sub>, a porcentagem final de GE na matriz CVR é quase o dobro do valor adicionado inicialmente. Esse efeito é causado devido ao encolhimento do CVR durante o processo de carbonização, o qual resulta na liberação de voláteis. Outro ponto importante, é o fato desse efeito de encolhimento não ter gerado trincas, resultado de um aquecimento gradativo e controlado do forno de carbonização.

Com embasamento nas condições necessárias para obter-se uma amostra de CVR, observa-se que quantidades de GE superiores a 1% em massa são desvantajosas, pois causam aumento da viscosidade da resina, levando à formação de aglomerados de GE. Esses aglomerados podem ser tão pesados que as hastes de espuma não os sustentariam. Além disso, eles podem reduzir ou fechar o tamanho dos poros da espuma, diminuindo a área de superfície do material, considerando principalmente em consideração sua aplicação eletroquímica.

Figura 6.2 - Imagem de MEV-EC do CVR com concentrações de GE a e b) 0%; c e d) 0,2%; e e f) 0,5%; e g e h) 1% com ampliação de 3000x e 15000x.



Fonte: Produção do Autor.

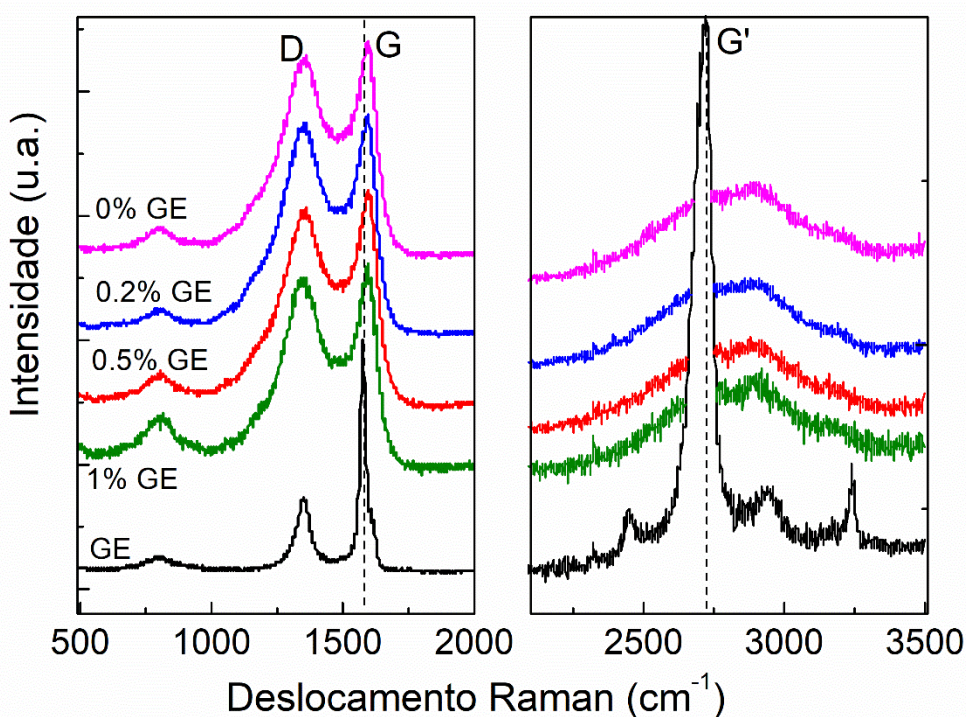
A técnica de espectroscopia Raman é muito utilizada em análises de materiais a base de carbono para o entendimento da estrutura cristalina, além de estudar efeito de tratamentos térmicos realizados em materiais de precursores orgânicos (GONÇALVES, 2007a). Considerando um sistema desordenado, característico de uma estrutura turbostrática como a do carbono vítreo, temos os fônons contribuintes na primeira zona de Brillouin, e são ocasionados em regiões de máximos nas densidades de estados de fônons, além da influência ocasionada pela radiação incidente, tornando-se um contorno da regra de seleção, devido aos menores tamanhos de cristalitos que ganham destaque nas estruturas com baixo grau de ordenamento estrutural (GONÇALVES et al., 2009). A partir disso, podemos visualizar diferentes intensidades no espectro Raman de primeira e segunda ordem, como forma de caracterizar o CVR.

Assim como para a análise estrutural da GE a técnica em questão foi aplicada para caracterizar o CVR com incremento de GE, no intuito de gerar informações qualitativas e quantitativas sobre o comportamento físico das interações causadas pelo aditivo. O espectro Raman apresentado na Figura 6.3 revela bandas características de materiais carbonosos na primeira ordem, através da banda D em  $1366\text{ cm}^{-1}$ , a banda G em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , além de uma banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  levemente sobreposta pela banda G.

A banda D representa a desordem na estrutura do carbono, sendo refletida das vibrações  $sp^2$  do anel carbônico e pode ser causada por impurezas ou defeitos de borda e tamanho do cristalito, causando a destruição da simetria  $A_{1g}$ , associada à uma larga densidade de estados de fônons (GONÇALVES et al., 2009). Ainda, a presença de uma banda de desordem, banda D, alargada do espectro Raman, como evidente na Figura 6.3 do carbono  $sp^2$  é causada pela redução da simetria da rede de grafite perto das bordas do cristalito (WANG; ALSMEYER; MCCREERY, 1990; SADEZKY et al., 2005). Por sua vez, a banda G está relacionada à simetria  $E_{2g}$ , correspondente às vibrações no plano gráfitico (FERRARI; REZENDE, 1998; TAKAI et al., 2003; FERRARI, 2007). Ainda na primeira ordem, a banda em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , nomeada como D' (FERRARI, 2007) está relacionada aos diferentes tipos de defeitos estruturais, sendo melhor definidas apenas em carbono vítreo tratados com temperaturas acima de  $2000^\circ\text{C}$  (GONÇALVES, 2007a).

O espectro de segunda ordem (2400 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ ), ainda na Figura 6.3, não se apresenta muito definido, porém gera informações devido a presença da banda  $G'$  em 2700  $\text{cm}^{-1}$ , comumente encontradas em carbonos cristalinos. A banda  $G'$  está associada com o grau de grafitação (GONÇALVES, 2007a; GONÇALVES et al., 2009), sendo menos intensa em materiais mais amorfos. Além disso tem-se a influência das bandas  $G^*$ ,  $D+G$  e  $2D'$ , aproximadamente em: 2520, 2910 e 3180  $\text{cm}^{-1}$ , as quais remetem às bandas dispersivas, por combinação de dois modos e uma banda característica de carbono turbostrática (GONÇALVES, 2007a), respectivamente.

Figura 6.3 - Espectro de deslocamento Raman do CVR com os adicionais de GE em comparação com o espectro Raman do GE.

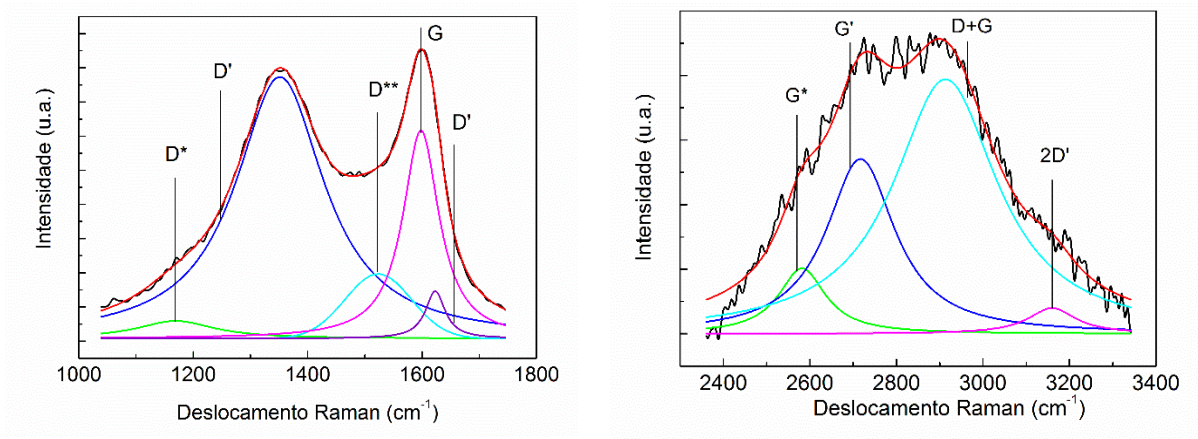


Fonte: Produção do Autor.

Para cada amostra, os espectros foram obtidos em cinco pontos diferentes, no intuito de avaliar os valores médios e desvio das amostras. Através da deconvolução do espectro Raman podemos observar as influências geradas por cada parâmetro espectral. A deconvolução das bandas foi realizada de acordo com Sadezky et al. (2005) e apresentadas na Figura 6.4. Como exemplo, está apresentada a deconvolução do

espectro da amostra de CVR com 1% de GE. Na primeira ordem foram realizadas cinco deconvoluções: quatro lorentzianas (aproximadamente em 1180, 1360, 1580 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) e uma gaussiana em 1520  $\text{cm}^{-1}$  e para segunda ordem, realizaram-se quatro aproximações lorentzianas (nas posições de  $\sim 2500, 2700, 2900$  e  $3100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Figura 6.4 - Exemplo de deconvolução do espectro Raman a) primeira ordem e b) segunda ordem da amostra de CVR com 1% de GE.



Fonte: Produção do Autor.

A partir da extração dos dados das deconvoluções, é possível relacionar as intensidades integradas das bandas como  $ID/IG$ , que é um indicador do grau de desordem. Para esse cálculo foi considerado também as áreas da banda G aparente, ou seja,  $G_{app} = G + D'$ , já que há uma forte contribuição da desordem causada pela banda  $D'$ . Essa metodologia foi adotada pelo grupo e adaptada de King et al. (2016). Em geral, a relação  $ID/IG$  diminui à medida que a imperfeição da estrutura de carbono diminui. Na Tabela 6.1, embora uma pequena adição de GE (0,2%) mostre um aumento na desordem, uma tendência a diminuir a desordem estrutural foi observada à medida que a quantidade de GE aumentou, como nas amostras de CVR com 0,5 e 1% de GE.

Além da razão  $ID/IG$ , as razões referentes à largura e meia altura das bandas D e G ( $WD/WG$ ), indica um maior grau de grafitação com o decréscimo desses valores. Portanto, o acréscimo de GE favorece o ordenamento estrutural (SADEZKY et al., 2005) ao comparar o CVR puro com o CVR contendo 1% de GE. O tamanho do

crystalito ( $L_a$ ), também pode ser calculado pela fórmula de Tuinstra e Koenig (1970) e Cançado et al.(2006), tendo em vista que os cálculos sugeridos por Tuinstra e Koenig são válidos somente para o comprimento de onda em 514,5 nm. Usualmente, utilizam-se a fórmula apresentada por Cançado et al., que considera outras energias do laser [82]. Os resultados da média dos cinco pontos de cada amostra estão disponíveis na Tabela 6.1. Observa-se a tendência de  $L_a$  aumentando com a adição de GE em Figura 6.5, o que indica uma reorganização dos cristalitos no plano, podendo ter relação com as interações causadas pelo excesso de GE na resina.

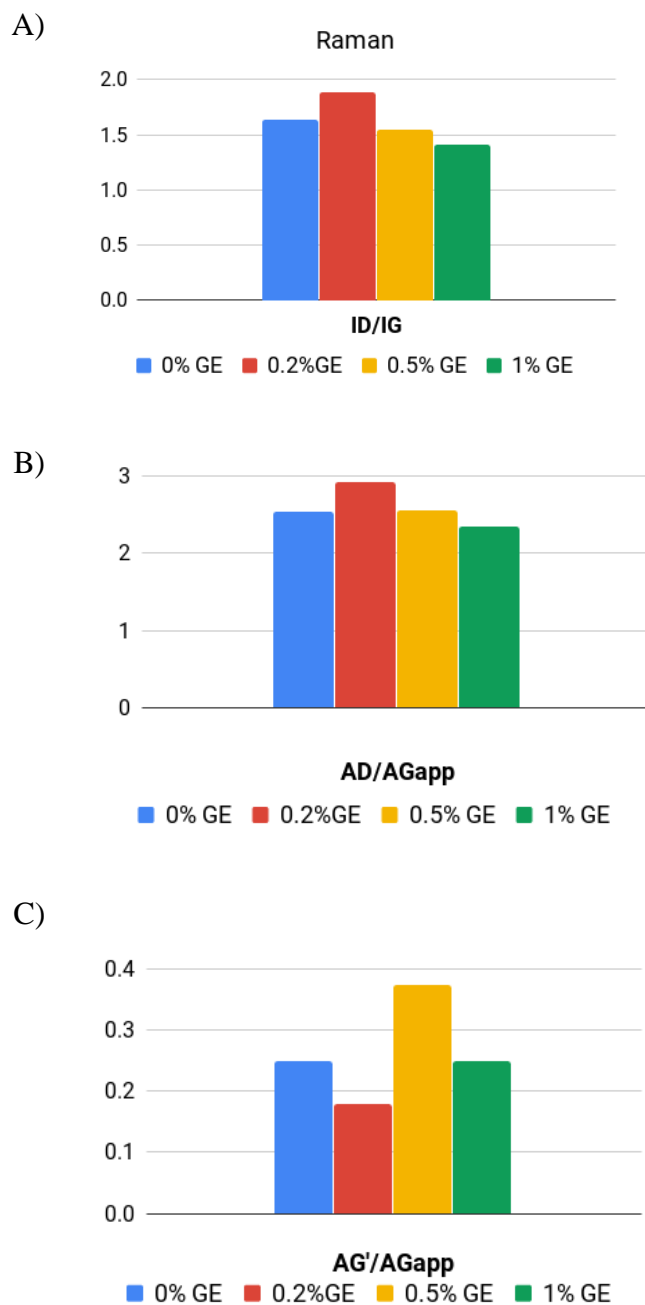
Com relação ao Raman de segunda ordem, considera-se a banda  $G'$ , que por sua vez está relacionada ao processo de dupla ressonância, sendo gerado pelos mesmos fônons da banda D, segundo Ferreira et al. (2010) e Ferrari et al. (2007). Assim, pode ser calculada também a razão  $AG'/AG_{app}$ , já que essa razão é afetada pela desorganização na rede hexagonal (MARTINS FERREIRA et al., 2010). Essa informação está diretamente relacionada com a desordem, que no caso de acréscimo de GE é diminuída para adição de 0,2% GE e aumentada gradativamente para concentrações maiores, sugerindo uma reorganização, o que confirma o aumento de  $L_a$  (Tuinstra), essa tendência pode ser observada na Figura 6.5a.

Tabela 6.1 - Valores obtidos por Raman do CVR com diferentes porcentagens de GE.

<b>CVR + %GE média</b>	<b>0% GE</b>	<b>0.2%GE</b>	<b>0.5% GE</b>	<b>1% GE</b>
<b>WD/WG</b>	2,52 ± 0,31	2,78 ± 0,15	2,66 ± 0,19	2,30 ± 0,33
<b>ID/IG intensidade</b>	1,93 ± 1,17	1,88 ± 0,19	1,55 ± 0,49	1,41 ± 0,70
<b>La (Tuinstra)</b>	2,29	2,34	2,87	3,16
<b>*ID/IG<sub>app</sub> (área)</b>	2,63 ± 0,19	2,92 ± 0,19	2,55 ± 0,20	2,34 ± 0,30
<b>La (Cançado)</b>	6,39	5,76	6,59	7,22
<b>AG'/AG<sub>app</sub></b>	0,32 ± 0,05	0,18 ± 0,07	0,37 ± 0,20	0,25 ± 0,12
<b>AG'/AG</b>	0,36 ± 0,11	0,33 ± 0,13	0,62 ± 0,30	0,36 ± 0,26

Fonte: Produção do Autor.

Figura 6.5 - Tendência dos parâmetros obtidos por Raman para o CVR com adição de GE. A) razão das intensidades ID/IG para método Tuinstra (TUINSTR; KOENIG, 1970), B) razão das áreas AD/AGapp para método do Cançado (CANÇADO et al., 2006) e C) segunda ordem, razão área AG'/AGapp.



Fonte: Produção do Autor.

A técnica de DRX também foi aplicada como complemento na análise estrutural e já é bem estabelecida para o estudo de ordenação cristalográfica de materiais carbonosos (CUESTA et al., 1998; CANÇADO et al., 2006; MANOJ; KUNJOMANA, 2012) e apresenta a vantagem de obter as informações partindo de uma penetração de raios X na amostra em torno de 500 $\mu$ m (BALDAN et al., 2007), o que possibilita analisar um maior volume do material em estudo, e principalmente, identificar a influência causada pela adição da GE no carbono vítreo reticulado.

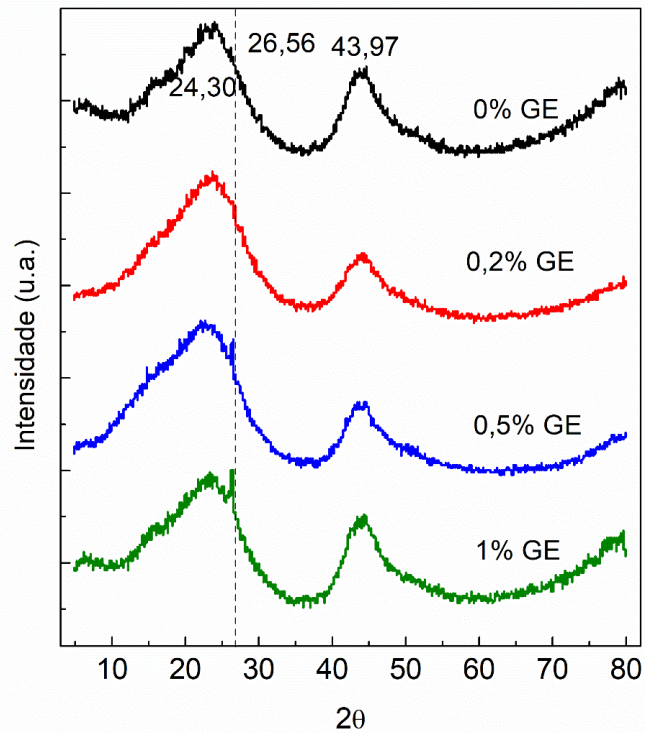
De acordo com os difratogramas de raios X do CVR apresentado na Figura 6.6, pode-se observar um pico alargado em aproximadamente  $2\theta = 24^\circ$  atribuído ao índice de Muller (002) e um de menor intensidade próximo a  $44^\circ$ , identificado como (100), como já observado por outros autores (OISHI et al., 2017). Além da presença do pico do grafite expandido em  $2\theta = 26^\circ$ , para as amostras com o aditivo. O pico em  $26^\circ$  torna-se mais intenso de acordo com o aumento da concentração de GE (0,5 e 1% de GE). Observa-se um pequeno deslocamento do pico do GE de  $26,4^\circ$  para  $26,56^\circ$  e pode ser atribuído às interações ocorridas entre a GE e a resina furfurílica, proporcionado pelo processo de dispersão. Os dados de espaçamento entre as camadas, largura do empilhamento e altura do empilhamento foram calculados a partir das posições angulares de difração máxima em (002) e (100), de acordo com as equações 4.3, 4.4 e 4.5.

A intensidade e largura de (002) remete à altura de empilhamento, cujo resultados estão exibidos na Figura 6.7. O espaçamento entre camadas de folhas de grafite mostra uma ligeira diminuição após 1,0% da adição de GE, indicando uma aproximação do valor da grafite ( $d_{002} = 0,335$  nm). Os parâmetros  $L_c$  e  $L_a$  mostram a mesma tendência de melhora na cristalinidade com 1,0% de GE, o que mostra a contribuição da GE para a microestrutura do compósito. No entanto, a presença de GE não promove grafitização catalítica por estresse durante o encolhimento, na etapa de carbonização, como observado por outros autores (LI et al., 2010). Embora o GE seja considerado um agente grafitizante pois age como uma semente que induz o rearranjo da resina carbonizada, Luz (2017) mostrou que este aditivo teve um pior desempenho comparado ao ferroceno e ácido bórico, por exemplo (LUZ et al., 2017). Como diferentes parâmetros podem afetar a grafitização (como a cura, temperatura de tratamento térmico, etc.) maiores investigações são necessárias para verificar a influência da GE na formação do carbono



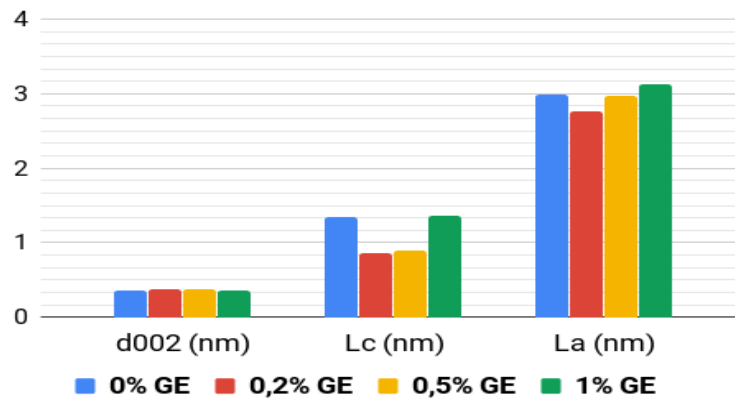
grafítico. Neste trabalho pode-se dizer que a combinação da natureza grafítica da GE e a matriz de carbono resultou na melhoria da microestrutura.

Figura 6.6 - Difratoograma de raios X do carbono vítreo reticulado modificado com diferentes porcentagens de GE.



Fonte: Produção do Autor.

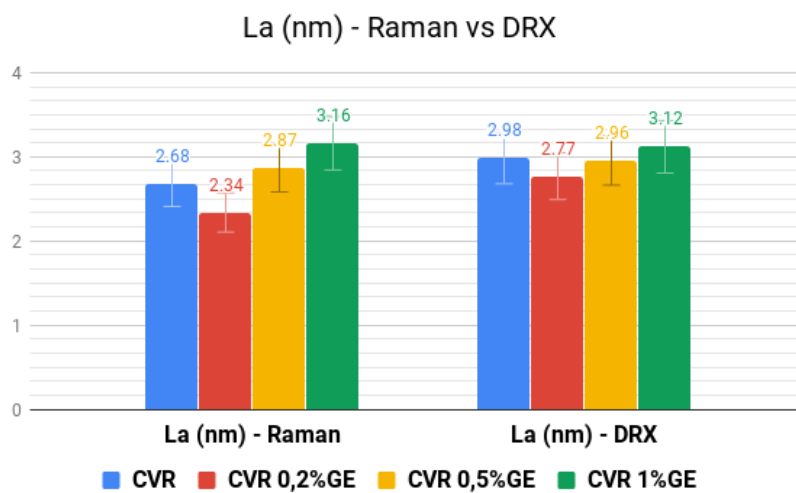
Figura 6.7 - Comportamento dos dados obtidos por DRX de acordo com o incremento de GE.



Fonte: Produção do Autor.

Percebe-se, por uma análise comparativa, através da Figura 6.8, que o tamanho do cristalito ( $La$ ) fornecidos e calculados por Raman pela equação de Tuinstra e Koenig e por DRX apresentam o mesmo comportamento, demonstrando grande concordância nos resultados. O  $La$  está associado à extensão dentro da qual a unidade estrutural lamelar se repete, dessa forma considera-se que um material com ordenamento estrutural tenha um cristalito cada vez maior.

Figura 6.8 - Análise comparativa de tamanho de cristalito  $La$  por Raman (método Tuinstra) e DRX.



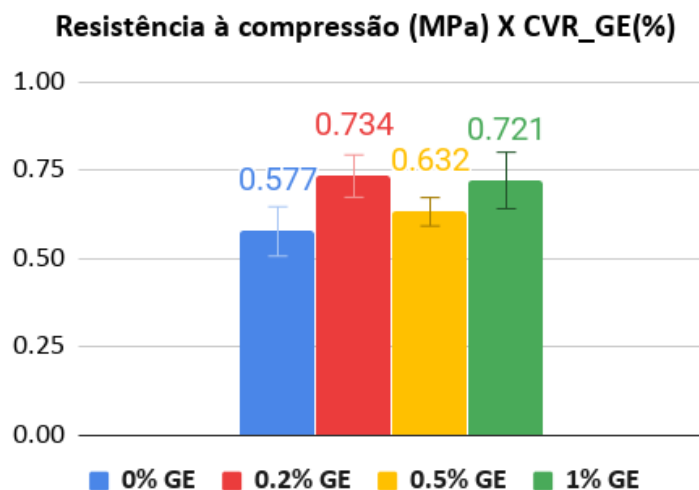
Fonte: Produção do Autor.

A modificação do CVR com o incremento de GE foi também estudada com o objetivo de promover uma melhora na resistência mecânica do material. O teste de compressão mecânica foi escolhido como ferramenta para a avaliação do efeito da adição da GE no CVR por ser o único que permite a obtenção de resultados repetitivos em materiais porosos (OISHI, 2009). Uma adaptação da norma ASTM D1621-16, aplicada em materiais plásticos porosos, foi adotada devido à falta de norma mais específica para o CVR. O ensaio foi realizado na intenção de obter o limite de resistência à compressão suportada pelo material frágil.

Como exposto na Figura 6.9, os resultados que apresentaram maior resistência à força aplicada foram das amostras de CVR com 0,2 e 1% de GE, tendo como referência o CVR puro. É possível observar um comportamento não linear com a adição de GE,

tendo como referência o CVR puro. De acordo com a Figura 6.9, o CVR puro apresenta uma resistência à compressão de 0,57 MPa, enquanto para as amostras com adição de GE de 0,2, 0,5 e 1%, os valores são 0,73, 0,63 e 0,72 MPa, respectivamente. Isso resulta em um desempenho do CVR reforçado com a GE superior ao do CVR puro em 27,1%, 9,6% e 25,0% para o CVR com 0,2%, 0,5% e 1,0% de GE, respectivamente. Esse comportamento mostra que quando a GE é adicionada, a fragilidade do compósito é reduzida, o que provavelmente está relacionado aos grupos funcionais da superfície remanescente da GE que aumentam a interação com o precursor da matriz e dificultam a propagação de trincas. Os grupos funcionais OH e COOH presentes na superfície da GE provêm do tratamento ácido da grafite durante a preparação do GI, como já constatados em outros trabalhos (ZHENG; WONG, 2003; YASMIN; DANIEL, 2004).

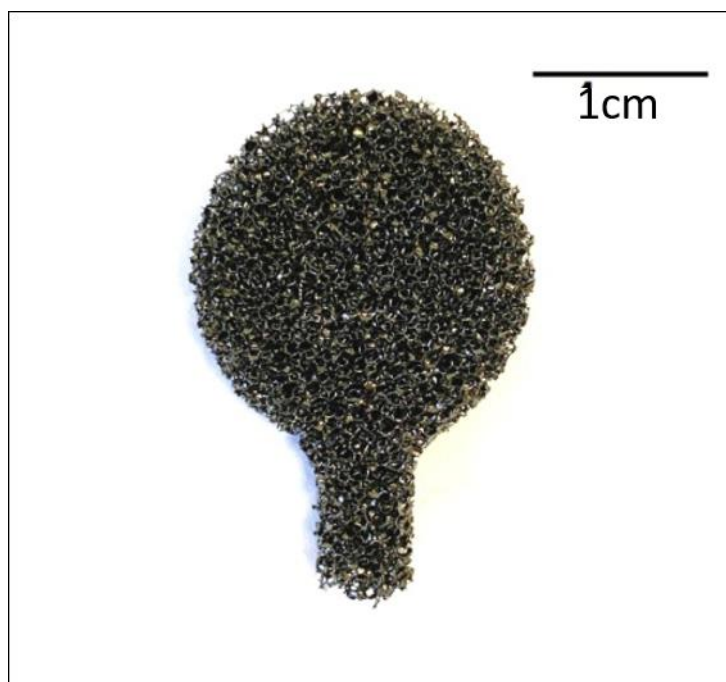
Figura 6.9 - Valores de resistência à compressão do CVR com adicional de GE.



## 6.2 Caracterização eletroquímica

Em seguida ao tratamento térmico, as amostras foram cortadas em formato arredondado de modo padronizado por meio de um molde. O formato das amostras de eletrodos de carbono está apresentado na Figura 6.10, e possui aproximadamente 2cm de diâmetro.

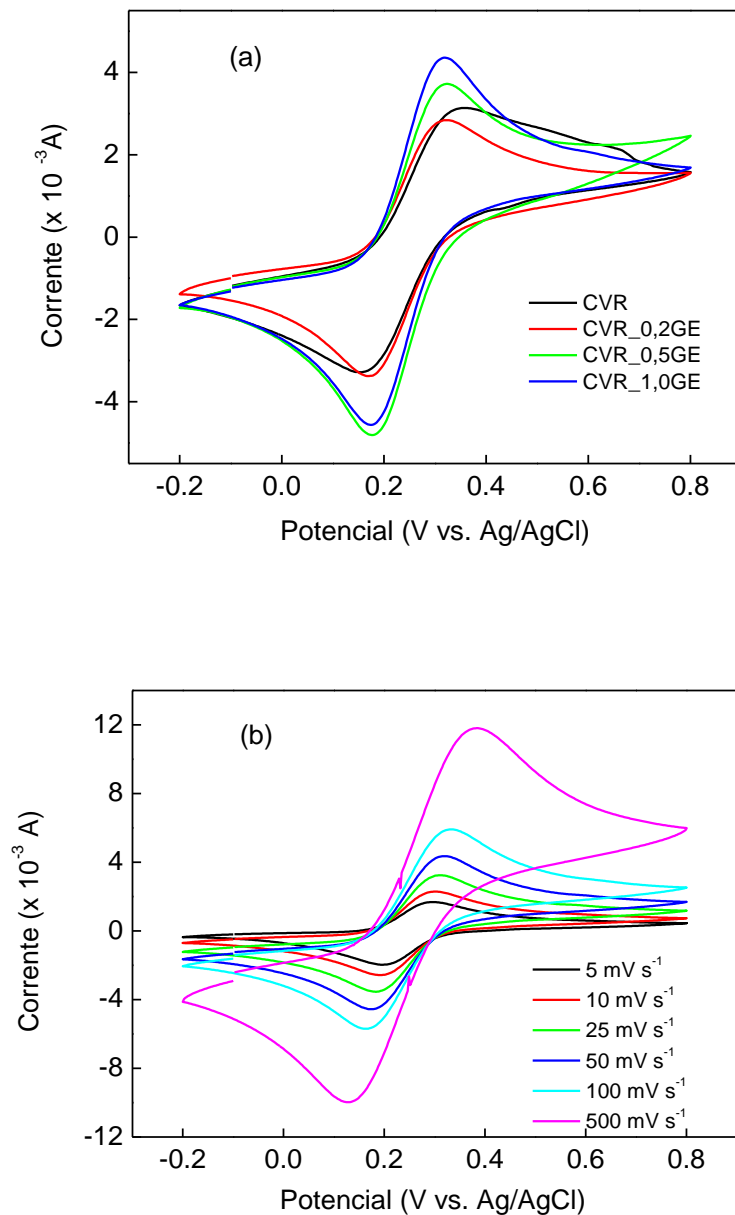
Figura 6.10 - Eletrodo de CVR.



Fonte: Produção do Autor.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica gera informações muito importantes sobre os processos cinéticos dos eletrodos nas formas do voltamograma, já que o potencial é aplicado entre dois eletrodos em forma de varredura, ou seja, variando uma velocidade constante em função do tempo. Além das respostas atuais em função de suas taxas de varredura em potencial para um par redox analisado. Assim, a VC é amplamente utilizada para caracterizar os eletrodos, observando suas correntes características e as variações na superfície do eletrodo. A Figura 6.11 mostra as curvas de voltametria cíclica para todos os eletrodos analisados onde é muito importante discutir a sensibilidade das medições de VC refletidas na adição de GE na matriz polimérica. De fato, o ordenamento do GE, conforme discutido em seu Raman e DRX, afeta a condutividade e a organização estrutural dos compósitos de CVR produzidos. Este efeito é bem evidente na Figura 6.11a), principalmente para 0,5 e 1,0% da adição de GE, onde a última curva VC apresenta a maior resposta de densidade de corrente.

Figura 6.11 - Voltamograma cíclico dos eletrodos de CVR a) puro e com incremento de GE e b) CVR com 1% de GE em diferentes velocidades. As curvas foram realizadas em solução  $0.5\text{molL}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Fonte: Produção do Autor.

Os experimentos relacionados à cinética eletroquímica desses eletrodos foram realizadas de 5 a 500  $\text{mV s}^{-1}$  usando o ferrocianeto de potássio  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  para todo o

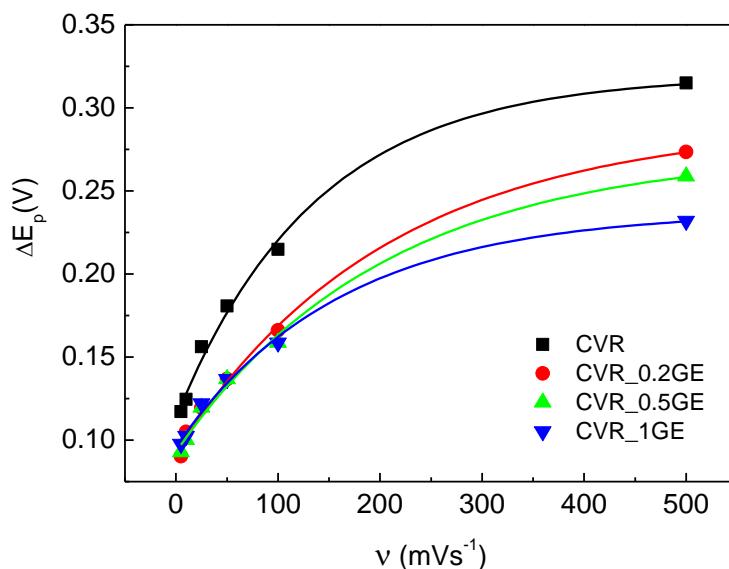
conjunto de amostras por ser um sistema redox sensível à superfície. O objetivo é analisar esses eletrodos seguindo os critérios de reversibilidade para reações de oxidação/redução (BARD, A. J.; FAULKNER, 2001). No entanto, na Figura 6.11b) as curvas VC em função das velocidades de varredura para CVR com 1% de GE, devido à sua melhor capacidade de resposta eletroquímica. Em geral, as correntes de pico anódicas e catódicas aumentam enquanto seus respectivos valores potenciais mudam positiva e negativamente em um intervalo de velocidade de varredura ( $v$ ), conforme o esperado. As formas dos picos de VC estão relacionadas às espécies eletroativas na camada de difusão, que se esgotam à medida que o processo redox ocorre. Após a corrente de pico, que representa o consumo dessas espécies, o fenômeno de difusão deve proporcionar na superfície do eletrodo novas espécies a serem oxidadas ou reduzidas, diminuindo o valor da corrente, pois o sistema está em repouso, sem agitação mecânica ou renovação da superfície do eletrodo, como no caso da técnica de polarografia (BRETT; BRETT, 1994).

Analisou-se também a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ), as intensidades de corrente de pico anódico/catódico ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) e o  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  em função do aumento de  $v$ . Por exemplo, o menor valor de  $\Delta E_p$  pode estar relacionado aos requisitos mais altos de ordenação estrutural da superfície, sua composição química e propriedades eletrônicas para fornecer transferência rápida de elétrons para este sistema redox específico.

A Figura 6.12 apresenta a variação de  $\Delta E_p$  para os quatro eletrodos em função da taxa de varredura. A diferença de  $\Delta E_p$  aumenta para todos os eletrodos estudados seguindo o comportamento quasi-reversível, principalmente para velocidades de varredura superiores a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Os sistemas chamados quasi-reversíveis estão associados com o comportamento linear da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. No entanto, para CVR com 0,5% GE 1% GE, tem-se uma boa interação da GE com a matriz, confirmada principalmente para o último, que apresentou os menores valores de  $\Delta E_p$ . A projeção neste gráfico (Figura 6.12) para os dois eletrodos com maior presença de GE mostra que eles estão se movendo para um valor muito próximo de 0,06 V em baixas velocidades de varredura, aproximando-se da reversibilidade. Assim, eles são mais reversíveis, onde a cinética das reações de transferência de carga é mais rápida,

ou seja, na região que demonstra um comportamento linear, usando o par redox de ferrocianeto de potássio dos parâmetros experimentais citados.

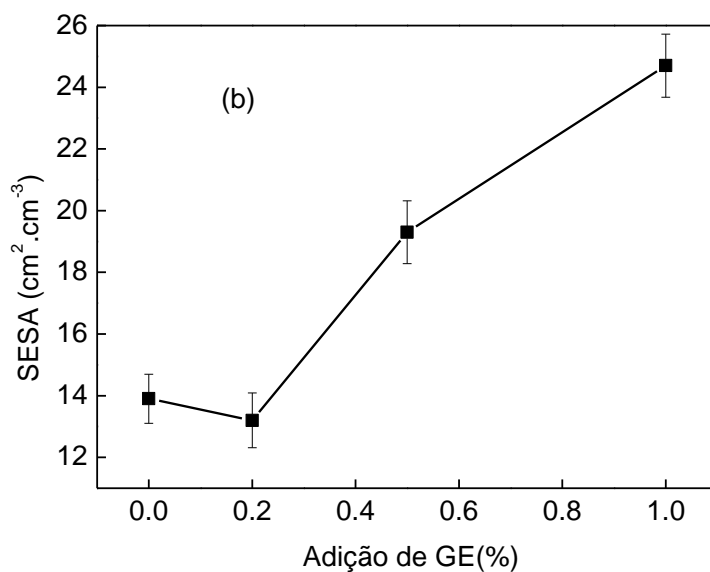
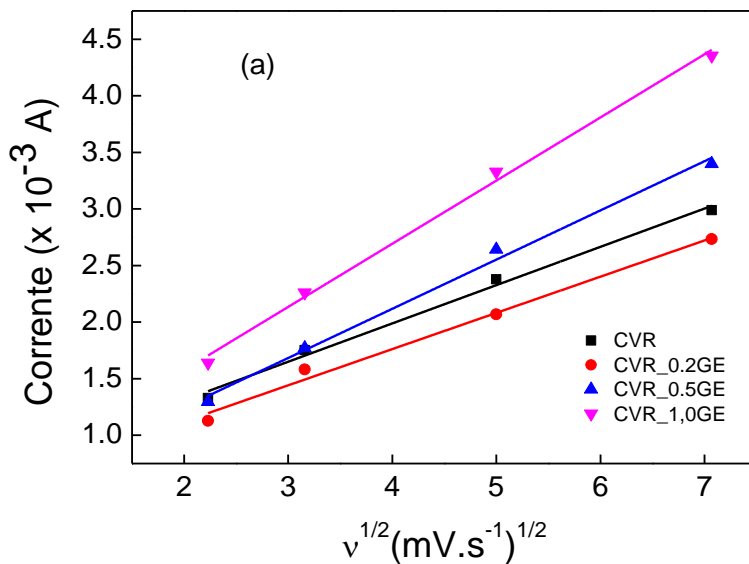
Figura 6.12 -  $\Delta E_p$  vs.  $v$  para todos os eletrodos de CVR modificados.



Fonte: Produção do Autor.

Já a corrente de pico anódica  $I_{pa} \times v^{1/2}$  descreve um aumento linear para todos os eletrodos (Figura 6.13a). A diferença nos valores máximos de corrente entre eles pode estar correlacionada com suas diferentes áreas de superfície eletroquímica. Esse resultado é um indicador de que a relação  $I_{pa} / v^{1/2}$  é independente da taxa de varredura, que segue o critério de reversibilidade. No entanto, esses eletrodos podem ser considerados reversíveis apenas para taxas mais baixas de varredura. A partir dessa consideração, podemos avaliar a área de superfície eletroquímica específica (SESA) para esses eletrodos.

Figura 6.13 - a)  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  na região de mais reversível e b) Valores de SESA em função da adição de GE para todos os eletrodos de CVR.



Fonte: Produção do Autor.

O eletrodo poroso, em geral, mostra uma área de superfície eletroquímica aumentada, altamente apropriado para processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs). Por outro lado, temos em mente que os eletrodos porosos têm um fator limitante relacionado à profundidade de penetração da corrente. De acordo com Lanza e



Bertazzoli (2007), a densidade da corrente é mantida constante até 1,5-2,0 mm de profundidade da superfície do eletrodo, dependendo da porosidade do material. Mesmo assim, a vantagem do uso do eletrodo tridimensional em sua grande área de reação é inegável.

Com esse objetivo, a partir da Equação 4.6, os valores de SESA foram determinados usando a região mais reversível estudada até a velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a partir dos coeficientes lineares da curva e estão representados na Figura 6.13b. As barras de erro foram obtidas a partir do erro do coeficiente angular no processo de ajuste da curva. Claramente, os valores de SESA aumentaram com a adição do GE, com melhoria relevante atingindo  $25 \text{ cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$  contra  $2,1 \text{ cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$  dos parâmetros geométricos da amostra CVR com 1% GE. Estes resultados podem ser atribuídos a duas contribuições. O primeiro está relacionado à morfologia do eletrodo, como explicado nas imagens MEV-EC (Figura 6.2), onde a adição de GE promoveu uma rugosidade superficial nas hastes de sustentação do CVR. Além disso, este último é resultado do aumento da condutividade do CVR devido às quantidades de GE, que apresentaram maior ordenamento conforme discutido nos resultados de Raman e DRX.

## 7 CONCLUSÕES

Foi realizado um estudo sistemático no processamento e caracterização do CVR modificado com aditivo de GE em diferentes porcentagens em massa (0,2, 0,5 e 1% GE), avaliados de acordo com as propriedades morfológicas, estruturais, resistência a compressão e resposta eletroquímicas da espuma de CVR modificado, visando entender o efeito causada pela GE em sua estrutura.

Primeiramente foi estabelecido a melhor condição de expansão do GI precursor do GE. O tempo de 15 min de exposição à temperatura de 500 °C foi escolhido por apresentar melhor característica morfológica e maior volume de expansão. Um estudo estrutural da GE foi realizado para obter mais informações sobre a influência desse material gráfitico no compósito processado, apontando o espaçamento interplanar, tamanho de cristalito, tamanho de empilhamento, além da presença de grupos funcionais advindos do material de partida, o GI. A resina furfurílica, precursora do CVR, foi sintetizada com uma viscosidade em torno de 300 mPa.s, teor de umidade de ~2% e pH 5. A adição de até 1% em massa de GE manteve uma boa fluidez da resina, não alterando drasticamente a viscosidade o que contribuiu para uma boa impregnação das espumas de poliuretano. Após tratamento térmico de carbonização das espumas poliméricas os compósitos CVR obtidos não apresentaram formação de trincas devido encolhimento sofrido durante o aquecimento e nem devido à presença de GE, além de continuaram resistentes à temperatura de 1000°C.

A microestrutura do CVR modificado se apresentou com maior cristalinidade, principalmente na presença de 1,0% em massa de GE, em comparação com a estrutura do CVR puro, estudados através do Raman e DRX. A melhoria na cristalinidade foi relacionada à contribuição da GE como um aditivo altamente gráfitico, mas não funcionou como um catalisador para a grafitização da matriz de carbono. Um aumento na resistência à compressão dos compósitos CVR com a presença de GE em comparação com o CVR puro foi observado e associado aos grupos funcionais de superfície presentes na GE, o que aumentou a interação com o precursor da matriz e dificultou a propagação de trincas.

O efeito combinado da contribuição da GE como carga condutora, sua boa interação com a matriz, além do aumento na rugosidade causada pela presença de GE proporcionaram ao CVR com 0,5 e 1,0 % em massa de GE resultados favoráveis de transferência de carga e um aumento na área de superfície eletroquímica específica, contribuindo para a melhora da resposta eletroquímica do compósito processado, ressaltando a vantagem do uso desse compósito como um eletrodo tridimensional.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho abre algumas vertentes de estudos mais aprofundados sobre os processos envolvidos na formação dos compósitos e possíveis aplicações do CVR modificado com GE como eletrodo. Como continuidade deste pode ser proposto:

- Modificação química no aditivo de grafite, aumentando os grupos funcionais e mantendo a estrutura expandida objetivando promover maiores interações deste com a resina e proporcionar maior resistência mecânica e condutividade elétrica do compósito final processado.
- Estudo aprofundado de propriedades térmicas e reológicas da resina furfurílica com o adicional de GE, visando um melhor entendimento dos efeitos do GE na estrutura do CVR em diferentes concentrações.
- Estudos de compósitos a base de resina furfurílica e GE com diferentes matrizes, modificando a área superficial do compósito final.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHOUNDIAN, M.; ALIZADEH, T.; GANJALI, M. R.; RAFIEI, F. A new carbon paste electrode modified with MWCNTs and nano-structured molecularly imprinted polymer for ultratrace determination of trimipramine: -the crucial effect of electrode components mixing on its performance. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 111, p. 27–33, 15 jul. 2018.

ANDRADE, C. M. **Biorrefino do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de derivados furânicos**. 2015. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015. Disponível em: <[https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/15672/1/Tese de DOUTORADO - Cristhiane Moraes de Andrade.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/15672/1/Tese%20de%20DOUTORADO%20-%20Cristhiane%20Moraes%20de%20Andrade.pdf)>.

BALDAN, M. R.; ALMEIDA, E. C.; AZEVEDO, A. F.; GONC, E. S. Raman validity for crystallite size L a determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. **Applied Surface Science**, v. 254, n.2, p. 600–603, 2007.

BALDAN, M. R.; RAMOS, S. C.; ALMEIDA, E. C.; AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Homogeneous micro and nanocrystalline diamond coating on reticulated vitreous carbon treated at different temperatures. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 7/10, p. 1110–1115, jul. 2008.

BANSAL, D.; PILLAY, S.; VAIDYA, U. Processing and characterization of nanographene platelets modified phenolic resin as a precursor to carbon/carbon composites (part II). **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 13, p. 955–963, 2013a.

BANSAL, D.; PILLAY, S.; VAIDYA, U. Processing and characterization of nanographene platelets modified phenolic resin as a precursor to carbon/carbon composites (part I). **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 13, p. 955–963, 2013b.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. . **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2.ed. New York, NY: [s.n.], 2001. 833p. ISBN 978-0-471-04372-0.

BERGAMINI, M. F.; OLIVEIRA, F. C. M.; ZANONI, M. V. B. Análise voltamétrica do corante têxtil do tipo antraquinona empregando eletrodos de carbono impresso. **Ecletica Química**, v. 30, n. 2, p. 53–59, 2005.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. [S.l.]: Oxford University Press, 1994. v. 44

BRISKEN, C. Endocrine disruptors and breast cancer. **Chimia**, v. 62, n. 5, p. 406–409, 2008.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17–MR71, dez. 2007.

CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 6, 064304, 10 ago. 2007.

CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, 163106, 17 abr. 2006.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p.229–261. ISBN 1439-4847 .

CHEN, X.; WANG, X.; WANG, S.; QI, J.; XIE, K.; LIU, X.; LI, J. Furfuryl alcohol functionalized graphene for sorption of radionuclides. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 837–844, 2017.

CHUNG, D. D. L. A review of exfoliated graphite. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 554–568, 2015.

COCCHIERI BOTELHO, E.; SCHERBAKOFF, N.; REZENDE, M. C. Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl resin. **Carbon**, v. 39, n. 1, p. 45–52, 2001.

COLLINS, J.; ZHENG, D.; NGO, T.; QU, D.; FOSTER, M. Partial graphitization of activated carbon by surface acidification. **Carbon**, v. 79, n. 1, p. 500–517, nov. 2014.

CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2875–2879, 1998.

DEBELAK, B.; LAFDI, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. **Carbon**, v. 45, n. 9, p. 1727–1734, ago. 2007.

DEKA, H.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Renewable resource based “all green composites” from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresin. **Industrial Crops and Products**, v. 41, n. 1, p. 94–101, jan. 2013.

ELLIS, B. (Ed.). **Chemistry and technology of epoxy resins**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. ISBN 978-94-010-5302-0.

FALCO, G.; GUIGO, N.; VINCENT, L.; SBIRRAZZUOLI, N. FA Polymerization disruption by protic polar solvents. **Polymers**, v. 10, n. 5, p. 529, 15 maio 2018a.

FALCO, G.; GUIGO, N.; VINCENT, L.; SBIRRAZZUOLI, N. Opening furan for tailoring properties of bio-based poly (furfuryl alcohol) thermoset. **ChemSusChem**, v. 11, n. 11, p. 1805–1812, 11 jun. 2018b.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, jul. 2007.

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

FERREIRA, N. G.; REZENDE, M. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. **Eletrodo poroso de diamante sintético a partir de substratos de carbono vítreo**. Brasil: 2018. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedido=651868&SearchParameter=PI0402061-8&Resumo=&Titulo=>>>.

FERREIRA, N. G. *et al.* **Eletrodo poroso de diamante sintético a partir de substratos de carbono vítreo**.

Depositante: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE (BR/SP) / Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE (BR/SP). Titular: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE (BR/SP); Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE (BR/SP). PI 0402061-8 B1.

Depósito: 17 maio 2004. Concessão: 13 mar. 2018.

FITZER, E.; SCHAEFER, W.; YAMADA, S. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. **Carbon**, v. 7, n. 6, p. 643–648, dez. 1969.

FRIEDRICH, J. M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G. W.; WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, Suppl. 1, p. 203–217, 1 jan. 2004.

GANDINI, A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1061, 2011.

GANTAYAT, S.; PRUSTY, G.; ROUT, D. R.; SWAIN, S. K. Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 5, p. 432–437, out. 2015.

GONÇALVES, E. S. **Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtido em diferentes temperaturas**. 2007. 141p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 158–164, 2009.

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. 2 A, p. 264–266, jun. 2006.

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

GOUDARZI, R.; HASHEMI MOTLAGH, G. The effect of graphite intercalated compound particle size and exfoliation temperature on porosity and macromolecular diffusion in expanded graphite. **Heliyon**, v. 5, n. 10, e02595, out. 2019.

GU, J.; DANG, J.; WU, Y.; XIE, C.; HAN, Y. Flame-retardant, thermal, mechanical and dielectric properties of structural non-halogenated epoxy resin composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 12, p. 1198–1203, ago. 2012.

GU, J.; LIANG, C.; ZHAO, X.; GAN, B.; QIU, H.; GUO, Y.; YANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, D. Y. Highly thermally conductive flame-retardant epoxy nanocomposites with reduced ignitability and excellent electrical conductivities. **Composites Science and Technology**, v. 139, p. 83–89, 2017.

GULNURA, N.; KENES, K.; YERDOS, O.; ZULKHAIR, M.; DI CAPUA, R. Preparation of expanded graphite using a thermal method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 323, n. 1, 012012, mar. 2018.

HUANG, T.; ZENG, X.; YAO, Y.; SUN, R.; MENG, F.; XU, J.; WONG, C. Boron nitride@graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity. **RSC Advances**, n.42, p.35847-35854, 2016.

INAGAKI, M.; QIU, J.; GUO, Q. Carbon foam: preparation and application. **Carbon**, v. 87, n. C, p. 128–152, jun. 2015.

JIN, Y.; SHI, Y.; CHEN, R.; CHEN, X.; ZHENG, X.; LIU, Y. Electrochemical disinfection using a modified reticulated vitreous carbon cathode for drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 215, p. 380–387, jan. 2019a.

JIN, Y.; SHI, Y.; CHEN, R.; CHEN, X.; ZHENG, X.; LIU, Y. Electrochemical disinfection using a modified reticulated vitreous carbon cathode for drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 215, p. 380–387, 1 jan. 2019b.

JIN, Y.; SHI, Y.; CHEN, R.; CHEN, X.; ZHENG, X.; LIU, Y. Electrochemical disinfection using a modified reticulated vitreous carbon cathode for drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 215, p. 380–387, 1 jan. 2019c.

KAPLAN, R. B. **Open cell tantalum structures for cancellous bone implants and cell and tissue receptors**. 1994. Disponível em:  
<<https://patentimages.storage.googleapis.com/23/f6/8c/ec50fa1952416c/US5282861.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2019.



KARTICK, B.; SRIVASTAVA, S. K.; SRIVASTAVA, AND I. Green synthesis of graphene. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 6, p. 4320–4324, 1 jun. 2013.

KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I.; OLIVA GONZÁLEZ, C. M. Carbon–carbon allotropic hybrids and composites: synthesis, properties, and applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 10, p. 3921–3948, 13 mar. 2019.

KIM, J.-H.; LEE, H.-I.; LEE, Y.-S. The enhanced thermal and mechanical properties of graphite foams with a higher crystallinity and apparent density. **Materials Science and Engineering: A**, v. 696, p. 174–181, jun. 2017.

KIM, J. H.; JEONG, E.; LEE, Y. S. Preparation and characterization of graphite foams. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 21–33, 2015.

KING, A. A. K.; DAVIES, B. R.; NOORBEHESHT, N.; NEWMAN, P.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T.; RAZAL, J. M.; MINETT, A. I. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–6, 2016.

KLAESSIG, F.; MARRAPESE, M.; ABE, S. **Current perspectives in nanotechnology terminology and nomenclature**. New York, NY: Springer, 2011. p.21–51. ISBN 978-1-4419-7852-3.

LAN, R.; SU, W.; LI, J. Preparation and catalytic performance of expanded graphite for oxidation of organic pollutant. **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 280, 19 mar. 2019.

LANZA, M. R. V; BERTAZZOLI, R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 1, p. 61–70, 2000.

LEI, H.; CHENG, Q. A carbon nanotube/carbonaceous foam composite: simple preparation and potential application. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 18, p. 12860–12870, 19 set. 2018.

LETELLIER, M.; MACUTKEVIC, J.; KUZHIR, P.; BANYS, J.; FIERRO, V.; CELZARD, A. Electromagnetic properties of model vitreous carbon foams. **Carbon**, v. 122, p. 217–227, out. 2017.

LI, P.; LI, T.; ZHOU, J.-H.; SUI, Z.-J.; DAI, Y.-C.; YUAN, W.-K.; CHEN, D. Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, n. 1–3, p. 1–7, out. 2006.

LI, W. Q.; ZHANG, H. B.; XIONG, X.; XIAO, F. Influence of fiber content on the structure and properties of short carbon fiber reinforced carbon foam. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 27–28, p. 7274–7278, out. 2010.

LI, Z.; WANG, L.; LI, Y.; FENG, Y.; FENG, W. Carbon-based functional

nanomaterials: preparation, properties and applications. **Composites Science and Technology**, v. 179, p. 10–40, 28 jul. 2019.

LIU, X.; RAO, Z. Experimental study on the thermal performance of graphene and exfoliated graphite sheet for thermal energy storage phase change material. **Thermochimica Acta**, v. 647, p. 15–21, 2017.

LUZ, A. P.; RENDA, C. G.; LUCAS, A. A.; BERTHOLDO, R.; ANEZIRIS, C. G.; PANDOLFELLI, V. C. Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. **Ceramics International**, v. 43, n. 11, p. 8171–8182, ago. 2017.

MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5–6, p. 51–87, 30 abr. 2009.

MANOCHA, S. M.; PATEL, K.; MANOCHA, L. M. Development of carbon foam from phenolic resin via template route. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 17, n. 5, p. 338–342, 2010.

MANOJ, B.; KUNJOMANA, A. G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 4, p. 3127–3134, 2012.

MARTINS FERREIRA, E. H.; MOUTINHO, M. V. O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M. M.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **Physical Review B**, v. 82, n. 12, 125429, 15 set. 2010.

MILEV, A.; WILSON, M.; KANNANGARA, G. S. K.; TRAN, N. X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 2–3, p. 346–350, out. 2008.

MILLER, S. G.; BAUER, J. L.; MARYANSKI, M. J.; HEIMANN, P. J.; BARLOW, J. P.; GOSAU, J.-M.; ALLRED, R. E. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 7, p. 1120–1125, jul. 2010.

MONTAGNA, L. S.; OISHI, S. S.; DINIZ, M. F.; DO AMARAL MONTANHEIRO, T. L.; DA SILVA, F. S.; PASSADOR, F. R.; REZENDE, M. C. Multifunctional green nanostructured composites: preparation and characterization. **Materials Research Express**, v. 5, n. 5, 055010, 2 maio 2018.

MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882–1886, out. 1975.

NOH, Y. J.; KIM, H. S.; KU, B.-C.; KHIL, M.-S.; KIM, S. Y. Thermal conductivity of polymer composites with geometric characteristics of carbon allotropes. **Advanced Engineering Materials**, v. 18, n. 7, p. 1127–1132, jul. 2016.

OCDE; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO. **Perspectivas agrícolas 2015-2024**. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-i4761o.pdf>.

OISHI, S. S.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Boron-doped nanocrystalline diamond grown on reticulated vitreous carbon: morphological, structural, and electrochemical characterizations. **ECS Transactions**, v. 64, n. 47, p. 25–32, abr. 2015.

OISHI, S. S.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; FERREIRA, N. G. Structural and surface functionality changes in reticulated vitreous carbon produced from poly (furfuryl alcohol) with sodium hydroxide additions. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 87–97, fev. 2017.

OISHI, S. S.; REZENDE, M. C.; ORIGO, F. D.; DAMIÃO, 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.

OISHI, S. S.; SILVA, L. M.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; CAIRO, C. A. A.; FERREIRA, N. G. Influence of modified carbon substrate on boron doped ultrananocrystalline diamond deposition. **Materials Research Express**, v. 5, n. 2, p. 026405, fev. 2018.

OISHI, S. S. **Síntese, dopagem e caracterização das resinas furfurílica e fenol-furfurílica visando a otimização do processamento de carbono vítreo reticulado**. 2009. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/94398>>.

OZAKI, J.; MITZUI, M.; NISHIYAMA, Y. Carbonization of ferrocene containing polymers and their electrochemical properties. **Carbon**, v. 36, n. 1/2, p. 131–135, 1 jan. 1998.

PARRA, V.; ARRIETA, Á. A.; FERNÁNDEZ-ESCUADERO, J.-A.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L.; SAJA, J. A. Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 118, n. 1–2, p. 448–453, 25 out. 2006.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalítica. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012–1021, 2002.

PESIN, L. A. Review: structure and properties of glass-like carbon. **Journal of Materials Science**, v.37, p.1-28, 2002. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1013100920130.pdf>>. Acesso em: 4 jun. 2019.

PIERSON, H. O. Graphite structure and properties. In: PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes**. Park Ridge: Noyes, 1994. p. 43–69.

POKHAREL, P.; XIAO, D.; EROGBOGBO, F.; KELES, O.; LEE, D. S. A hierarchical approach for creating electrically conductive network structure in polyurethane nanocomposites using a hybrid of graphene nanoplatelets, carbon black and multi-walled carbon nanotubes. **Composites Part B: Engineering**, v. 161, p. 169–182, 15 mar. 2019.

PRINCIPE, M.; MARTÍNEZ, R.; ORTIZ, P.; RIEUMONT, J. The polymerization of furfuryl alcohol with p-toluenesulfonic acid: photocross-linkable feature of the polymer. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 08–14, mar. 2000.

QIU, T.; YANG, J.-G.; BAI, X.-J.; WANG, Y.-L. The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. **RSC Advances**, v. 9, n. 22, p. 12737–12746, 2019.

RAZA, M. A.; WESTWOOD, A.; BROWN, A.; HONDOW, N.; STIRLING, C. Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4269–4279, nov. 2011.

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

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Electrical and thermal study of carbon nanotubes reinforced poly (phenylene sulfide) nanostructured composites. **Polimeros**, v. 25, n. 1, p. 94–100, 2015.

ROCHA-FILHO, R. C. Os fulerenos e sua espontosa geometria molecular. **Química Nova na Escola**, v. 4, p. 7–11, 1996.

ROGHANI-MAMAQANI, H.; HADDADI-ASL, V.; MORTEZAEI, M.; KHEZRI, K. Furfuryl alcohol functionalized graphene nanosheets for synthesis of high carbon yield novolak composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, p. 1–8, 2014.

SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H.; NIESSNER, R.; PÖSCHL, U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 1 jul. 2005.

SAVAGE, G. **Carbon/carbon composites**. Dordrecht: Springer, 1993. v. 210, p.279–294. ISBN 978-94-010-4690-9.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638–670, maio 2011.

SHOJA, Y.; RAFATI, A. A.; GHODSI, J. Glassy carbon electrode modified with horse radish peroxidase/organic nucleophilic-functionalized carbon nanotube composite for enhanced electrocatalytic oxidation and efficient voltammetric sensing of levodopa.

**Materials Science and Engineering: C**, v. 58, p. 835–845, 1 jan. 2016.

SILVA, D. D.; SANTOS, W. F.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 1216–1272, 2013.

SIQUEIRA, J. F. R. **Influência da distribuição granulométrica nas propriedades do carbono vítreo recarbonizado**. 2016. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Espaciais - Física e Matemática Aplicadas) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2016.

SONG, S. A.; LEE, Y.; KIM, Y. S.; KIM, S. S. Mechanical and thermal properties of carbon foam derived from phenolic foam reinforced with composite particles. **Composite Structures**, v. 173, p. 1–8, ago. 2017.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, abr. 1997.

STEIN, I. Y.; KAISER, A. L.; CONSTABLE, A. J.; ACAUAN, L.; WARDLE, B. L. Mesoscale evolution of non-graphitizing pyrolytic carbon in aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 24, p. 13799–13811, 2017.

TAKAI, K.; OGA, M.; SATO, H.; ENOKI, T.; OHKI, Y.; TAOMOTO, A.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects. **Physical Review B**, v. 67, n. 21, p. 214202, 19 jun. 2003.

THAKUR, S.; KARAK, N. Multi-stimuli responsive smart elastomeric hyperbranched polyurethane/reduced graphene oxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 36, p. 14867–14875, 2014.

TSURUMOTO, K.; KUROIWA, R.; KANO, H.; SEKIGUCHI, Y.; KOSAKA, H. Quantum teleportation-based state transfer of photon polarization into a carbon spin in diamond. **Communications Physics**, v. 2, n. 1, p. 74, 28 dez. 2019.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, ago. 1970.

VASCONCELOS, V. M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; ROSIWAL, S. M.; LANZA, M. R. V. Electrochemical degradation of reactive blue 19 dye by combining boron-doped diamond and reticulated vitreous carbon electrodes. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 13, p. 3516–3524, 11 jul. 2019.

WALSH, F. C.; ARENAS, L. F.; PONCE DE LEÓN, C.; READE, G. W.; WHYTE, I.; MELLOR, B. G. The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: structure, properties and applications. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 566–591, 10 out. 2016.

WANG, F.; DRZAL, L. T.; QIN, Y.; HUANG, Z. Enhancement of fracture toughness, mechanical and thermal properties of rubber/epoxy composites by incorporation of graphene nanoplatelets. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 87, p. 10–22, 1 ago. 2016.

WANG, X.; LI, Q.; XIE, J.; JIN, Z.; WANG, J.; LI, Y.; JIANG, K.; FAN, S. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. **Nano Letters**, v. 9, n. 9, p. 3137–3141, 2009.

WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 5, p. 557–563, set. 1990.

WU, X.; LIU, Y.; FANG, M.; MEI, L.; LUO, B. Preparation and characterization of carbon foams derived from aluminosilicate and phenolic resin. **Carbon**, v. 49, n. 5, p. 1782–1786, abr. 2011.

WU, Y.; DENG, P.; TIAN, Y.; DING, Z.; LI, G.; LIU, J.; ZUBERI, Z.; HE, Q. Rapid recognition and determination of tryptophan by carbon nanotubes and molecularly imprinted polymer-modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, v. 131, p. 107393, 1 fev. 2020.

YASMIN, A.; DANIEL, I. M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. **Polymer**, v. 45, n. 24, p. 8211–8219, nov. 2004.

ZAVAGLIA, R.; GUIGO, N.; SBIRRAZZUOLI, N.; MIJA, A.; VINCENT, L. Complex kinetic pathway of furfuryl alcohol polymerization catalyzed by green montmorillonite clays. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 28, p. 8259–8268, 19 jul. 2012.

ZENG, J. L.; CHEN, Y. H.; SHU, L.; YU, L. P.; ZHU, L.; SONG, L. BIN; CAO, Z.; SUN, L. X. Preparation and thermal properties of exfoliated graphite/erythritol/mannitol eutectic composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 178, p. 84–90, 2018.

ZHANG, S.; HAO, A.; NGUYEN, N.; OLUWALOWO, A.; LIU, Z.; DESSUREAULT, Y.; PARK, J. G.; LIANG, R. Carbon nanotube/carbon composite fiber with improved strength and electrical conductivity via interface engineering. **Carbon**, v. 144, p. 628–638, abr. 2019.

ZHENG, W.; WONG, S.-C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 225–235, fev. 2003.

ZITTEL, H. E.; MILLER, F. J. A glassy-carbon electrode for voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 200–203, fev. 1965.

## APÊNDICE A - PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E TRABALHOS

### PUBLICADOS

#### Artigos Publicados:

- **DA SILVA, RAISSA SAMIRA ROCHA**; OISHI, SILVIA SIZUKA ; BOTELHO, EDSON COCCHIERI ; FERREIRA, NEIDENÊI GOMES . Carbon foam composites based on expanded graphite for electrochemical application. DIAMOND AND RELATED MATERIALS **JCR**, v. 103, p. 107730, 2020.
- DE MATTOS, NATHALIA RIBEIRO; DE OLIVEIRA, CASSIANO RODRIGUES ; CAMARGO, LUIS GUSTAVO BROGLIATO ; **DA SILVA, RAISSA SAMIRA ROCHA** ; LAVALL, RODRIGO LASSAROTE . Azo dye adsorption on anthracite: A view of thermodynamics, kinetics and cosmotropic effects. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY **JCR**, v. 209, p. 806-814, 2019.
- Dos Santos, M. ; **DA SILVA, RAISSA SAMIRA ROCHA** ; Oishi, S. S. ; Ferreira, N. G. . Eletrodos de Micro e Nanodiamante Dopados com Boro Aplicados na Degradação do Composto Orgânico Bentazona. REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA, v.6. 2019.

#### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- **DA SILVA, RAISSA SAMIRA ROCHA**; Vernasqui, L. G ; Oishi, S. S. ; Ferreira, N. G. . Estudo da grafite expandida para utilização como nanoreforço em compósito carbono/carbono. In: 10º Workshop em engenharia e Tecnologia Espaciais, 2019, São José dos Campos. Anais do 10º Workshop em engenharia e Tecnologia Espaciais, 2019.

#### Resumos publicados em anais de congressos

- **DA SILVA, RAISSA SAMIRA ROCHA**; Oishi, S. S. ; Conejo, LS ; Botelho, EC ; Ferreira, N. G. . Carbon foam composites based on expanded graphite for electrochemical application. In: 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials., 2019, Sevilha. 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials.. Amsterdã: Elsevier, 2019. v. 1.
- Oishi, S. S. ; Couto, A.B. ; Sardinha, A. F. ; **DA SILVA, RAISSA SAMIRA ROCHA** ; Botelho, EC ; Ferreira, N. G. . Three-dimensional carbon based composites as electrode applied to nitrate removal.. In: 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2019, Sevilha. 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials. Amsterdã: Elsevier, 2019. v. 1.