

Estudo da influência dos parâmetros de tratamento térmico da resina furfurílica nas características morfológicas, estruturais e condutividade elétrica do carbono vítreo reticulado

Study of the influence of thermal treatment parameters of polyfurfuryl resin on the morphological, structural, and electrical conductivity characteristics of reticulated vitreous carbon

Fabiano da Silva Dias¹, Tayra Rodrigues Brazil¹,
Larissa Stieven Montagna¹, Mirabel Cerqueira Rezende¹

¹ Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, Rua Talim, 330, Vila Nair, São José dos Campos, SP, Brasil.

e-mail: fabi.dias.eng@gmail.com, tayra_rb@hotmail.com, larissa.s.montagna@gmail.com, mirabelcr@gmail.com

RESUMO

O carbono vítreo reticulado (CVR) é um material carbonoso, rico em átomos de carbono ligados por ligações sp^2 , obtido pelo tratamento térmico (TT) de carbonização (a pelo menos 1000 °C, sob atmosfera inerte) de resinas termorrígidas. A sua obtenção pode se dar por diferentes metodologias, usualmente pelo uso de um material de sacrifício, que se degrada durante o TT e gera poros de transporte. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de diferentes tempos de patamar (2, 8, 12, 24 e 36 h) a 1000 °C nas características estruturais, morfológicas e condutividade elétrica de amostras de CVR obtidas a partir de uma espuma de poliuretano (PU, material de sacrifício), impregnada com resina furfurílica (PFA). A espuma de PU/PFA foi caracterizada por espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análises termogravimétricas, as amostras de CVR por difração de raios X (DRX), microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), e condutividade elétrica por 2 pontas. Os resultados de FT-IR e DRX confirmam a conversão da espuma de PU/PFA no CVR, com um rendimento de ~44%. As análises de DRX também evidenciam mudanças no ordenamento estrutural das amostras de CVR em função dos diferentes tempos de patamar, devido à provável expulsão de heteroátomos ainda presentes na estrutura do referido material carbonoso. As medidas de condutividade elétrica corroboram com essa observação, com um aumento significativo a partir de 8 h de patamar (de $1,71 \times 10^{-1}$ para $1,17 \times 10^4$ S.cm⁻¹), como uma consequência da diminuição de defeitos na estrutura do CVR. As micrografias mostram a estrutura alveolar da espuma de PU/PFA, rica em poros de transporte, que é preservada no CVR, após a carbonização.

Palavras-chave: Espuma polimérica. Carbono vítreo reticulado. Tratamento térmico. Resina furfurílica.

ABSTRACT

Reticulated vitreous carbon (RVC) is a carbon material, rich in carbon atoms linked by sp^2 bonds, obtained by the thermal treatment (TT) of carbonization (at least 1000 °C, under inert atmosphere) of thermoset resins. It can be obtained by different methodologies, usually through the use of sacrifice material, which degrades during TT and generates transport pores. This work aimed to evaluate the influence of different threshold

times (2, 8, 12, 24, and 36 h) at 1000 °C on the structural, morphological, and electrical conductivity characteristics of RVC samples obtained from a polyurethane foam (PU, sacrifice material), impregnated with polyfurfuryl alcohol resin (PFA). The PU/PFA foam was characterized by infrared spectrophotometry with Fourier transform (FT-IR) and thermogravimetric analyzes and CVR samples by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity by 2 points. The FT-IR and XRD results confirm the conversion of PU/PFA foam to RVC, with a carbon yield of ~44%. The XRD analyzes also show changes in the structural ordering of the RVC samples due to the different threshold times, due to the probable expulsion of heteroatoms still present in the carbon material structure. The electrical conductivity measurements corroborate this observation, with a significant increase after 8 h of threshold (from 1.71×10^{-1} to 1.17×10^4 S.cm⁻¹), as a consequence of the decrease of defects in the RVC structure. The micrographs show the alveolar structure of the PU/PFA foam, rich in transport pores, which are preserved in the RVC after carbonization.

Keywords: Polymeric foam. Reticulated vitreous carbon. Heat treatment Polyfurfuryl alcohol resin.

1. INTRODUÇÃO

O carbono vítreo reticulado (CVR) pertence à classe dos denominados materiais carbonosos, e se caracteriza pela presença de átomos de carbono ligados por ligações sp², formando planos de hexágonos de carbono (camadas gráficas), que se empilham paralelamente, porém se arranjam de maneira desordenada na terceira direção, formando uma estrutura isotrópica (estrutura turbostrática), com a presença intrínseca de poros fechados na matriz de carbono [1, 2]. Além dos poros fechados presentes na matriz carbonosa, o CVR se caracteriza pela elevada presença de poros de transporte, que são introduzidos no material carbonoso por alguns procedimentos experimentais, que envolvem usualmente a utilização de materiais de sacrifício, como o uso de espumas poliméricas ou partículas de polímeros, que se degradam durante o tratamento térmico [1]. Assim, o CVR é uma forma macroporosa dos denominados materiais carbonosos de origem polimérica, onde a maioria dos poros é de transporte, ou seja, poros comunicantes, de acordo com a definição de tipos de porosidade da literatura [3]. O volume de poros de transporte no CVR pode alcançar valores de até 98% [1, 4]. Com isso, esse material apresenta elevada área superficial em relação ao seu volume e uma massa específica baixa, em torno de 0,05 g/cm³ [1]. O CVR pertence à classe dos materiais frágeis, devido ao seu volume de poros e à sua fratura ser semelhante à do vidro, ou seja, do tipo conchoidal [4]. O nome vítreo deve-se ainda ao aspecto brilhante que o material apresenta e também devido à sua superfície de fratura ser semelhante à do vidro [1, 4, 5].

Um dos processos de obtenção do CVR envolve o tratamento térmico de espumas poliméricas, que são utilizadas como material de sacrifício, ou seja, durante o tratamento térmico essas são degradadas. Porém, quando essas espumas são recobertas por uma fina camada de resina termorrígida, por exemplo, resinas fenólicas ou furfurílicas, e tratadas em temperaturas em torno de 1000 °C, sob atmosfera inerte, processo esse denominado de carbonização, resultam em bons valores de resíduo de carbono (carbono fixo), porém preservando a estrutura alveolar da espuma polimérica precursora, utilizada como material de sacrifício [1, 4].

Como citado, as resinas termorrígidas fenólicas e furfurílicas são muito utilizadas no processamento do CVR, em função dos bons rendimentos em carbono (40-50% em massa) após os seus tratamentos térmicos de carbonização [1, 4, 6]. Com relação às resinas fenólicas, essas se caracterizam pela presença de cadeias ricas em anéis fenólicos com grupamento metílicos, cujas reações são formadas pela condensação entre o fenol e o formaldeído com a eliminação de água e a ocorrência de ligações cruzadas entre os grupamentos metílicos, nas posições orto ou para do anel benzênico [7]. Já as resinas furfurílicas pertencem à classe dos furanos, tendo como principal precursor o furfurool, também denominado de álcool furfurílico, cujo precursor é um aldeído (furfural), obtido de fontes renováveis, como cascas de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros rejeitos vegetais [1, 8, 9]. A síntese da resina furfurílica envolve dois grupos álcoois de anéis furano adjacentes, com a formação do éter difurfurílico, que reage sucessivamente com a eliminação de água e a formação da resina furfurílica (*polyfurfuryl alcohol*, em inglês, PFA), rica em ligações cruzadas [1, 8, 10]. No

presente estudo, este tipo de resina foi utilizado por se tratar de uma resina obtida de fontes renováveis, ou seja, é uma bioresina, e também pelo seu bom rendimento em carbono (40-50%, em massa) no tratamento de carbonização [8, 9].

Essa classe de material carbonoso apresenta aplicações nobres, com um crescente uso como eletrodos, suporte de catalisadores, crescimento de tecidos vivos, material de isolamento, matriz de compósitos nanoestruturados, entre outras [11-17]. Mais recentemente, o CVR vem sendo considerado uma alternativa promissora como agente antiestético, na produção de embalagens poliméricas para proteção ESD (*Electrostatic Discharge*), principalmente, graças às suas propriedades elétricas e maior facilidade de moagem. Nessa área, resultados promissores já vêm sendo obtidos pelo grupo de pesquisa da UNIFESP, pelo uso de CV com diferentes granulometrias em matriz polimérica de polietileno de baixa densidade (PEBD) e do polímero biodegradável poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) [18-21].

Diante da crescente importância dessa classe de material, o presente trabalho visa contribuir com a área de materiais carbonosos, por meio da avaliação das características estruturais, morfológicas e de condutividade elétrica de amostras de CVR obtidas em diferentes tratamentos térmicos de carbonização, visando, assim, maximizar o seu uso em aplicações que exijam, por exemplo, características antiestáticas. Nesse escopo, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de diferentes tempos de patamar (2, 8, 12, 24 e 36 h) a 1000 °C nas características estruturais, morfológicas e condutividade elétrica de amostras de CVR obtidas a partir de espuma de poliuretano (PU) impregnada com resina furfúrica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como material precursor foi utilizada uma espuma de PU de poros de transporte de 30 ppi (poros por polegada), código Bulpren S8, cedidas pela empresa Foseco Industrial e Comercial Ltda. (Brasil). A espuma de PU foi impregnada com resina furfúrica com viscosidade de 1000 mPa.s, obtida a partir da catálise ácida do álcool furfúrico, sintetizada pelo grupo de pesquisa [22]. A impregnação da espuma de PU foi realizada por meio da sua imersão na referida resina furfúrica. O excesso de resina foi retirado pela passagem do material impregnado entre rolos de compressão. Nessa etapa, tomou-se cuidado para preservar a porosidade aberta da espuma de PU. Para isto, a espuma impregnada foi exposta a um jato de ar comprimido, de modo a quebrar todas as possíveis películas de resina PFA entre as hastes da espuma de PU. Em seguida, a espuma impregnada foi transferida para uma estufa SOLAB (modelo SL-100) para a cura da resina termorrígida a 120 °C por 4 h. Após a cura, as amostras de espuma de PU impregnadas com PFA foram posicionadas em cadinhos de grafite, pesadas e tratadas termicamente em um forno tubular (marca EDG, modelo CPU-10P-LCD), da temperatura ambiente até 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio. A Fig. 1-A ilustra as principais etapas da preparação das amostras.

O tratamento térmico foi realizado em duas etapas, com diferentes taxas de aquecimento. Inicialmente, o aquecimento foi mais lento, na taxa de 3 °C/min até 540 °C, considerando que nesse intervalo de temperatura ocorre a maior perda de massa. Em seguida, a taxa de aquecimento foi aumentada para 10 °C/min até 1000 °C, sempre sob um fluxo contínuo de N₂ de 100 cm³/min, de modo a garantir uma atmosfera inerte durante todo o tratamento térmico. A definição das taxas de aquecimento foi baseada em trabalhos prévios da literatura [1, 6, 12]. Ao atingir 1000 °C foram realizados patamares de 2, 8, 12, 18, 24 e 36 h nesta temperatura máxima (Fig. 1-B). O resfriamento ocorreu sob a taxa de 30 °C/min até a temperatura ambiente. Os rendimentos em massa do CVR foram determinados por pesagem das amostras antes e após a carbonização, ou seja, pela determinação do rendimento em carbono obtido no final de cada tratamento térmico, por meio da Eq. 1, onde M_f é a massa final (CVR) e M_i é a massa inicial (espuma PU/PFA).

$$\%C = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

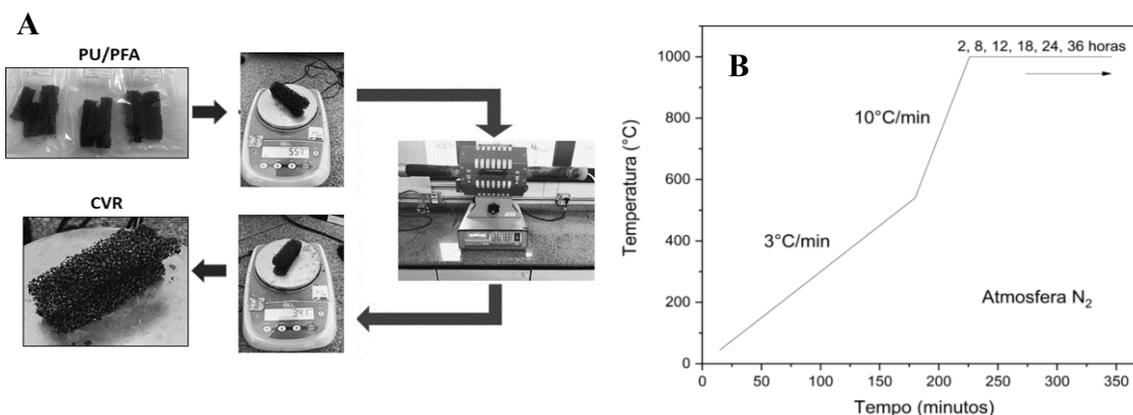


Figura 1: Principais etapas envolvidas no processo de conversão da espuma de PU/PFA em CVR (A), e ciclo de tratamento térmico de carbonização utilizado (B).

A caracterização dos materiais em estudo foi iniciada por análises termogravimétricas (TGA) da amostra de espuma de PU impregnada com a resina PFA, de modo a determinar os intervalos de perdas de massa. Amostras de CVR foram analisadas para avaliar a estabilidade térmica do material carbonoso obtido. Para isto, foram utilizadas cerca de 10 mg de amostra em pó (200 *mesh*), sob atmosferas de nitrogênio e ar sintético (100 cm³/min), na faixa de temperaturas de 25 a 1000 °C, sob a taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em um equipamento NETZSCH (modelo 209 FI Phoenix).

As amostras de espuma impregnada e de CVR obtido também foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando um espectrofotômetro FT-IR (marca PerkinElmer Frontier IR/FIR). Os espectros foram obtidos com amostras em pó (200 *mesh*), com 30 varreduras de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando o acessório Universal Asynchronous Receiver Transmitter (UATR).

As morfologias dos materiais foram avaliadas por microscopia óptica (MO) (Zeiss stereo Discovery V20). A partir destas análises foi possível realizar medições dos tamanhos de poros e das hastes da espuma. A distribuição dos tamanhos de poros foi obtida a partir de 50 medições em uma amostra de PU/PFA e em uma amostra de CVR obtida com patamar de 2 h, considerando a maior dimensão de cada poro e no caso das hastes foram realizadas 30 medições em cada amostra. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento FEI Inspect S50, operado a 25 keV, utilizando amostras fixadas em suportes de alumínio e metalizadas com uma fina cama de ouro.

As medidas de condutividade volumétrica DC (σ_v) foram realizadas pelo método de duas pontas, à temperatura ambiente, utilizando um equipamento Agilent, modelo B2912A. A voltagem aplicada nas amostras foi na faixa de 10–20 V. As curvas de voltagem *versus* corrente foram lineares e a resistência foi obtida a partir da inclinação da curva. A condutividade σ_v foi calculada de acordo com a Eq. 2, onde: A é a área da amostra, t é a espessura e R_v é a resistência volumétrica da amostra, respectivamente [23, 24].

$$\sigma_v = \frac{t}{A} \cdot \frac{I}{R_v} \quad (2)$$

As estruturas cristalinas das amostras de CVR foram avaliadas por meio de análises de difratometria de raios X (DRX) em um equipamento Rigaku, IV, com tubo de cobre, com CuK ($\lambda = 0,154$ nm) entre 0 e 70°, com passo de 0,01°/s. O potencial da fonte foi de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas na forma de pó (200 *mesh*). As distâncias interplanares (d_{002}) foram calculadas de acordo com a Equação de Bragg (Eq. 3), e a altura do empilhamento dos planos gráficos (L_c) conforme a Equação de Scherrer (Eq. 4) [12]. Onde: η é um número natural; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d é a distância interplanar; θ é o ângulo de incidência em relação ao plano; β é a largura a meia altura do pico (002); K é a constante de proporcionalidade ($K=0,91$).

$$\eta\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

$$c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 2-A,B apresenta as curvas de TGA das amostras da espuma PU/PFA e do CVR, respectivamente, tanto em atmosfera inerte como oxidante e a Fig. 2-C corresponde ao histograma dos rendimentos em carbono em função dos diferentes tempos de patamar utilizados na obtenção do CVR.

A Fig. 2-A apresenta a curva de TGA da amostra de PU/PFA, sob atmosfera inerte, na qual é possível observar perda de massa contínua desde o início da análise, atribuída inicialmente à liberação de água, sendo que a partir 180 °C até cerca de 500 °C, a perda de massa é bem mais acentuada, comportamento esse devido à degradação da espuma de PU e também da resina furfúrflica. A partir de 500 °C a curva é mais suave, atingindo a estabilização da perda de massa da amostra em 1000 °C, com um resíduo de, aproximadamente, 29%. Essa mesma análise, sob atmosfera oxidante, mostra um perfil de perda de massa semelhante ao observado na análise sob atmosfera inerte até cerca de 400 °C. Porém, a degradação do material continua ocorrer até aproximadamente 650 °C, com a degradação praticamente total da amostra, ou seja, em 1000 °C o resíduo é baixo (~1,2 %), atribuído à presença de carbono e de possível resíduo mineral. A conversão de materiais poliméricos em carbono vítreo é acompanhada da liberação de voláteis de H₂O, CH₄, CO₂, CO e H₂, de acordo com a literatura [1, 2, 21].

A comparação das curvas de TGA obtidas nas atmosferas inerte e oxidante mostra a importância de se realizar o tratamento térmico de carbonização sob atmosfera isenta de oxigênio, de modo a garantir o maior rendimento possível de carbono fixo. Esta análise permite ainda, a partir do perfil de perda de massa das curvas de TGA da amostra de PU/PFA em atmosfera inerte, estabelecer as taxas de aquecimento mais adequadas de serem utilizadas nos tratamentos térmicos de carbonização. Assim, o ciclo de tratamento térmico foi estabelecido em duas etapas, sendo a primeira etapa de aquecimento mais lenta (3 °C/min, entre a temperatura ambiente e 540 °C), de modo a evitar a saída violenta dos voláteis, o que poderia comprometer a integridade do CVR a ser obtido. Já na segunda etapa da carbonização adotou-se uma taxa de aquecimento mais rápida (10 °C/min até atingir 1000 °C), considerando que a partir de 500 °C a perda de massa é menor.

A Fig. 2-B apresenta as curvas de TGA em atmosfera inerte das amostras de CVR obtidas com 2, 24 e 36 h de patamar e também em atmosfera oxidante. A análise desta figura mostra para as três amostras obtidas com diferentes tempos de patamar, em atmosfera inerte, uma pequena perda de massa desde 150 °C até 300 °C. A partir dessa temperatura observa-se que as curvas de perda de massa apresentam uma queda muito sutil, mantendo-se praticamente inalteradas, confirmando a estabilidade térmica do CVR em atmosfera inerte. Comparativamente, a amostra obtida com 2 h de patamar é a que apresenta maior perda de massa (5%), seguida das outras duas processadas com maiores tempos de patamar e que apresentaram menores perdas de massa (2% para a amostra com 24 h de patamar e 3% para a de 36 h). Esses resultados mostram que o aumento do tempo de patamar contribuiu com menores valores de perda de massa. De acordo com a literatura [2, 12, 25], amostras de material carbonoso, como o CVR, ainda apresentam em sua estrutura heteroátomos, como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, por exemplo, remanescentes da estrutura do material orgânico precursor e que são expulsos da estrutura do material carbonoso com tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1400 °C ou com a realização de patamares em temperaturas de pelo menos 1000 °C. Assim, a maior perda de massa observada para a amostra com 2 h de patamar é concordante com o apresentado na literatura. Já as amostras expostas a maiores tempos de patamar se apresentam mais isentas de resíduos da matéria-prima precursora, logo apresentaram menores perdas de massa nas análises de TGA. A perda de massa observada em temperaturas abaixo de 300 °C pode ser atribuída a voláteis ou umidade adsorvidos no CVR durante a sua estocagem. A curva obtida em atmosfera oxidante (Fig. 2-B) mostra a estabilidade do CVR até cerca de 500 °C, seguida de uma perda de massa abrupta, com a degradação praticamente total da amostra (4% de resíduo).

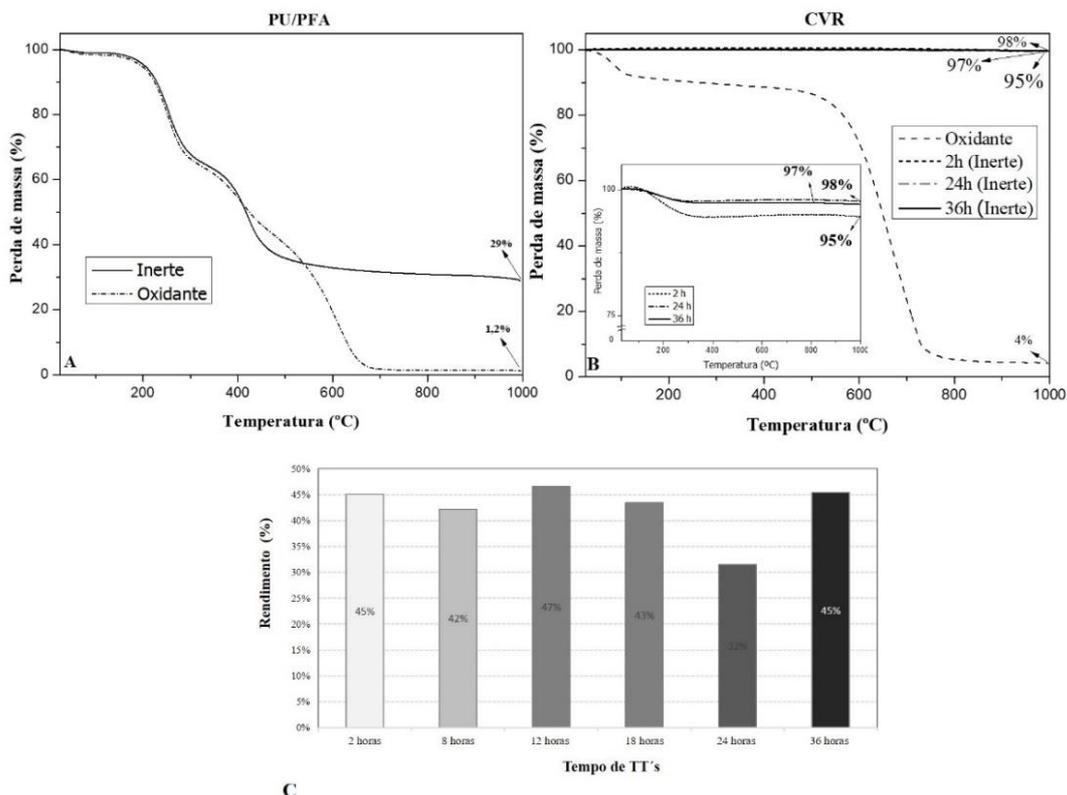


Figura 2: Curvas de TGA das amostras de PU/PFA (A), CVR (B), em atmosferas inerte e oxidante e histograma dos rendimentos em carbono em função dos tempos de patamar (TT's) utilizados na obtenção do CVR(C).

A Fig. 2-C apresenta um histograma com os rendimentos após a carbonização, determinados por pesagens das amostras antes e após os tratamentos térmicos, com diferentes tempos de patamar a 1000° C. Esta figura mostra um rendimento médio em carbono (CVR) de $(44 \pm 2)\%$, em massa. Comparando este resultado com o obtido por TGA ($\sim 29\%$), verifica-se que em macroescala o processo de obtenção do CVR é mais eficiente. Esta diferença é atribuída ao fato da análise de TGA utilizar amostras muito reduzidas e na forma de pó, logo com uma área superficial muito maior e susceptível aos parâmetros da análise e, principalmente, à presença de resíduos de oxigênio da própria amostra ou de contaminação do gás de arraste (N_2). No caso do tratamento de carbonização, esse processo envolve uma maior quantidade de amostra precursora (PU/PFA) e sob um fluxo de nitrogênio mais intenso e contínuo, o que contribuiu para um maior rendimento de carbono fixo.

Comparativamente, verifica-se que o CVR obtido com patamar de 24 h apresenta rendimento bem abaixo das outras amostras (32%). Esse valor é atribuído à possível perda involuntária de material durante o manuseio desta amostra, pelo fato de o CVR ser um material frágil e ter as hastes das bordas facilmente quebradas, e não devido ao tratamento térmico propriamente dito. As curvas de TGA reforçam essa colocação, pois mostram que após a conversão térmica da amostra de PFA em CVR, os tempos de patamar influenciam muito pouco na perda de massa (Fig. 2-B).

A análise dos rendimentos em carbono obtidos em cada tratamento térmico (Fig. 2-C), não mostra nenhuma tendência, em concordância com as análises térmicas em atmosfera inerte (Fig. 2-B). A literatura [2, 12] menciona que patamares a 1000 °C, ou em temperaturas mais elevadas, podem favorecer a perda de massa, quando o material carbonoso ainda apresentar heteroátomos residuais. No entanto, essa tendência não foi observada no presente estudo, indicando que o CVR formado já se apresenta rico em átomos de carbono ligados por ligações sp^2 . Assim, as variações observadas nos rendimentos para os diferentes patamares devem-se, provavelmente, à quebra de algumas hastes das bordas da espuma, devido à fragilidade do CVR.

Ressalta-se que, os diferentes tempos de patamar a 1000 °C realizados neste estudo visaram, principalmente, melhorar o ordenamento estrutural do CVR obtido e não aumentar o rendimento do processo.

A Fig. 3 apresenta os espectros FT-IR das amostras de espuma PU/PFA e do CVR. O espectro da espuma PU/PFA mostra bandas de absorção características da resina furfurólica nas regiões de 734 cm^{-1} , atribuída aos hidrogênios do anel furano δ C-C-H, e em 921 cm^{-1} relativa ao anel furano ν C-O, de acordo com a literatura [6, 12]. Este mesmo espectro apresenta linhas pontilhadas que realçam as principais contribuições da espuma de PU, evidenciadas por bandas em 1160 cm^{-1} , relativa a estiramento ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) de éter, em 1300 cm^{-1} atribuída à deformação angular no plano e fora do plano de grupamentos C-H do anel, em 1525 cm^{-1} relativa ao estiramento C=O do grupo isocianato e em 1736 cm^{-1} , como contribuição do estiramento de $-\text{C}=\text{O}$ de grupos ésteres [26]. Estas bandas caracterizam que a espuma de PU impregnada é do tipo éter. Esta mistura de bandas típicas de resina furfurólica e PU deve-se ao fato da amostra de PU impregnada com o PFA ter sido moída para a realização desta análise. Já o espectro de FT-IR do CVR apresenta-se com poucas bandas e de baixa intensidade, o que evidencia a transformação do polímero PFA em um material rico em átomos de carbono, devido à perda de heteroátomos, típico de uma estrutura gráfitica e pobre em funcionalidade [6, 12].

A Fig. 4 apresenta as micrografias obtidas por MO e MEV da espuma de PU/PFA. Ambas as imagens mostram a estrutura porosa da amostra de espuma impregnada, rica em poros de transporte, com estrutura alveolar unida por hastes esbeltas. A seção transversal da haste da espuma tem formato triangular.

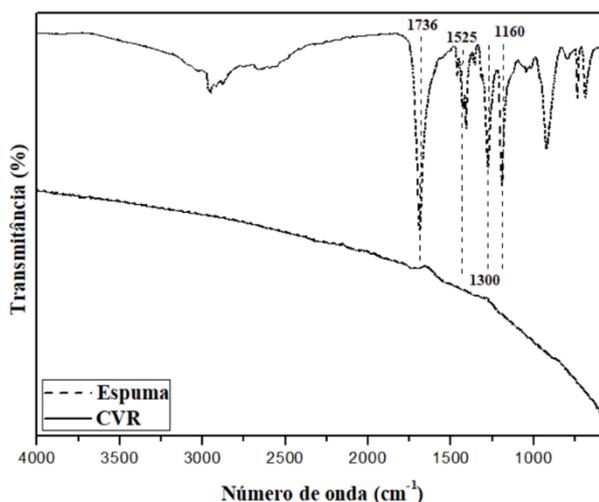


Figura 3: Espectro FT-IR da espuma PU/PFA e do CVR.

A Fig. 5 apresenta as micrografias obtidas por MEV das amostras de CRV resultantes dos tratamentos com diferentes tempos de patamar. A princípio todas as amostras apresentam aspectos semelhantes, com uma estrutura alveolar herdada da espuma de PU utilizada como material de sacrifício, formando poros de transporte, com hastes esbeltas, compactas e com seção transversal triangular. Assim, pode-se afirmar que o aspecto alveolar da espuma de PU foi preservado em todos os processos de carbonização. No entanto, observa-se que as bordas das hastes apresentam ondulações provavelmente provenientes do encolhimento volumétrico ocorrido durante o tratamento térmico. As seções transversais das hastes apresentam-se lisas, típicas de superfície de fratura de material frágil; porém, em algumas regiões é observada a presença de um vazio no centro da seção transversal da haste, que é originário da degradação da espuma de PU durante o tratamento térmico.

Os histogramas da Fig. 6-A,B são representativos da distribuição do tamanho de poros e das larguras das hastes das amostras de PU/PFA e CVR, cuja coleta de dados foi realizada por meio de análises de microscopia óptica. A análise do histograma da Fig. 6-A mostra claramente que após o tratamento térmico de carbonização os poros do CVR se apresentam mais reduzidos em relação aos da amostra de PU/PFA, devido

ao encolhimento volumétrico, decorrente da perda de massa durante o tratamento térmico, conforme discutido nas análises de TGA (Fig. 2). No caso da amostra de PU/PFA, a distribuição de poros apresenta valor médio de $0,80 \pm 0,18$ mm (Fig. 6-A) e largura das hastes de $0,14 \pm 0,03$ mm (Fig. 6-B). Após a carbonização, o CVR apresenta tamanhos de poros de $0,55 \pm 0,13$ mm (Fig.6-A) e largura de hastes de $0,09 \pm 0,01$ mm (Fig. 6-B). Baseando-se no tamanho de poros observa-se um encolhimento de, aproximadamente, 30% da espuma de PU/PFA. As curvas da Fig. 6-C mostram as distribuições dos tamanhos médios de poros do CVR e da espuma PU/PFA, onde a maior população de poros da espuma (56%) encontra-se entre 0,77 e 0,93 mm e do CVR (72%) entre 0,40 e 0,50 mm.

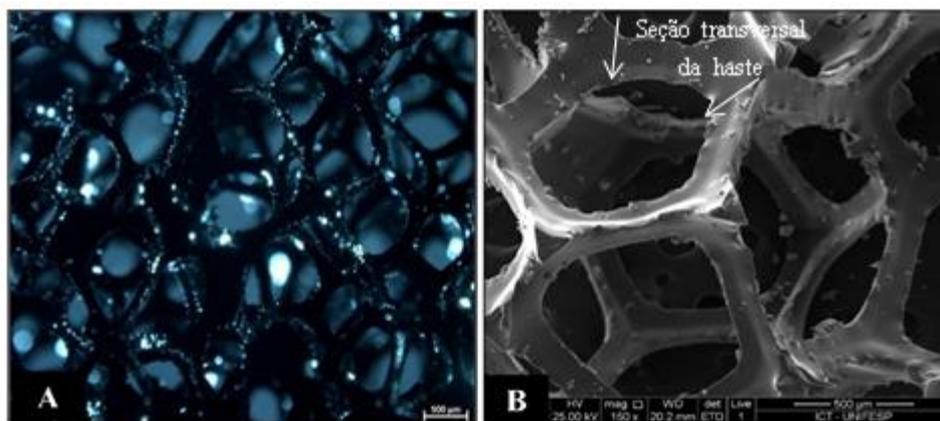


Figura 4: MO (A) e MEV da espuma PU/PFA (B).

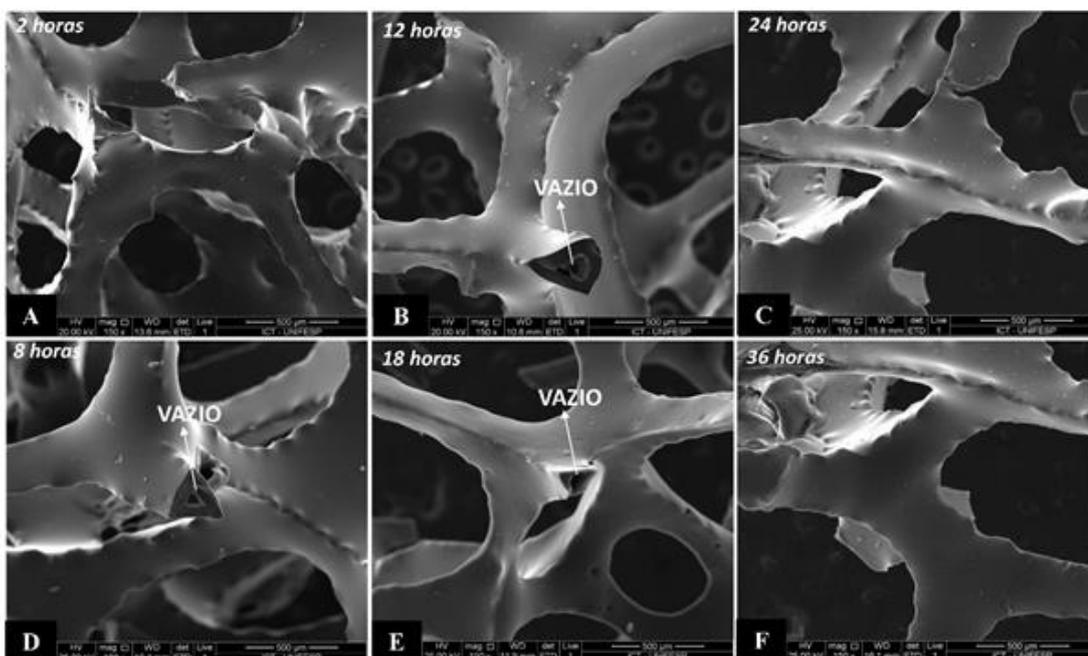


Figura 5: MEV das amostras de CVR em função do tempo: 2 h (A), 8 h (B)12 h (C), 18 h (D), 24 h (E) e 36 h (F).

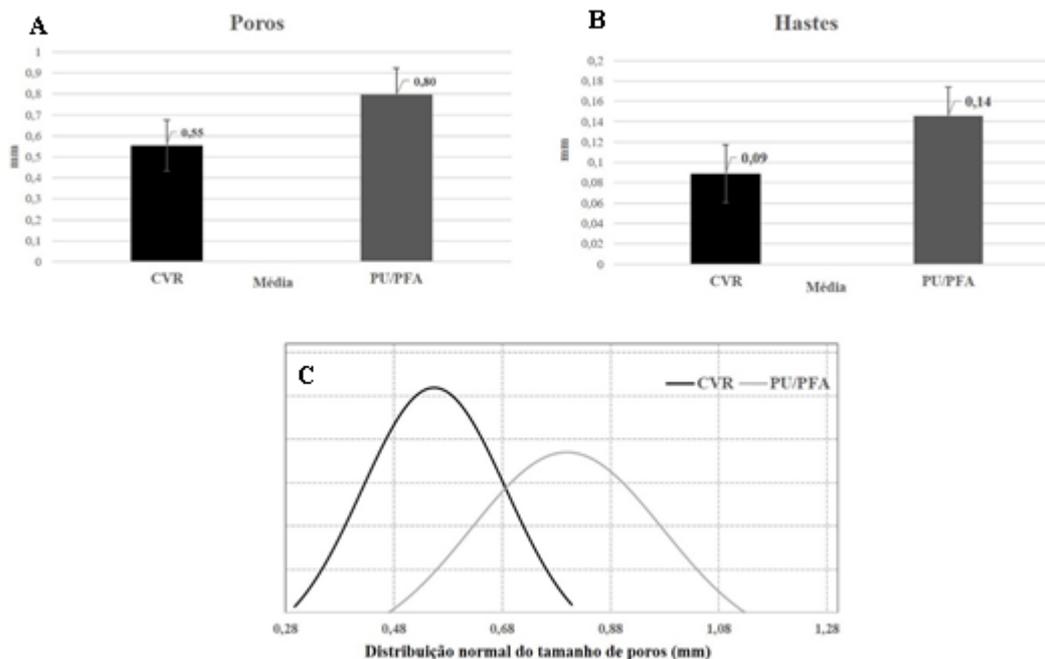


Figura 6: Histogramas da distribuição de tamanhos dos poros (A), de tamanhos de hastes (B) e da distribuição normal dos tamanhos de poros das amostras de PU/PFA e CVR (C).

A Fig. 7 apresenta os resultados da análise de DRX (difratogramas, distância interplanar e altura do empilhamento dos planos grafíticos) e medidas de condutividade elétrica. A Fig. 7-A apresenta os difratogramas de raios X das amostras de CVR em função de permanência na temperatura máxima de 1000 °C, onde se observam as contribuições características de materiais carbonosos, com picos nos ângulos de 24° e 42°, relativos aos planos (002) e (100), respectivamente, em conformidade com a literatura [12]. A partir destes dados e das Eq. 3 e 4 foram calculadas as distâncias interplanares (d_{002}) e a altura do empilhamento (L_c) dos CVR obtidos, respectivamente (Fig. 7-B).

A Fig. 7-B corresponde à distância interplanar e apresenta valores entre 3,77 e 3,88 Å, os quais se encontram na faixa de valores típicos para materiais carbonosos (3,35 – 3,90 Å) [2, 12]. A análise dos resultados dos valores de d_{002} mostra que estes aumentaram para os patamares de 8, 12 e 18 h, indicando uma maior desordem na estrutura do CVR. GONÇALVES [12] em seu estudo envolvendo o tratamento térmico da resina furfúrica em temperaturas entre 700 e 2000 °C observou, por meio de análises de difração de raios X, espectroscopia Raman e análises de superfície por espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), que na temperatura de 1000 °C, o CVR ainda apresenta em sua estrutura a presença de heteroátomos (~6% em massa de oxigênio) e que tratamentos acima dessa temperatura favorecem a expulsão dos heteroátomos, deixando a estrutura do CVR rica em somente átomos de carbono. Nesse processo de expulsão de heteroátomos a estrutura do carbono vítreo passa por intensas mudanças, que podem acarretar no aumento da desordem estrutural. Esse estudo da literatura mostra ainda que embora o material já se apresente condutor a partir de 1000 °C, somente em 1300 °C é possível se ter um material carbonoso propriamente dito e com uma estrutura melhor ordenada. Fazendo uma correlação dos dados obtidos por GONÇALVES [12] e com os dados obtidos neste estudo, pode-se inferir que os tempos de patamar a 1000 °C, de maneira análoga, favoreceram a expulsão de heteroátomos ainda presentes na estrutura do CVR. Assim, o aumento dos valores de d_{002} para as amostras tratadas com até 18 h de patamar (Fig. 7-B) indica que esses tratamentos térmicos favoreceram a expulsão de heteroátomos do CVR, em um processo atrelado ao aumento da desordem do material (o aumento de d_{002}). Após essa fase mais crítica de expulsão de heteroátomos, a distância interlamelar diminuiu, como mostram os dados para 24 e 36 h de patamar, acompanhado do aumento de L_c , ou seja, tem-

se um melhor ordenamento cristalográfico do CVR.

A análise dos valores de condutividade elétrica (Fig. 7-B) mostra que esta propriedade apresenta um aumento significativo para as amostras com 8 h de patamar (de $1,71 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ para $1,17 \times 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$), indicando que o material está com menos defeitos em sua estrutura. A partir desse tempo, a condutividade manteve-se aproximadamente constante. A correlação dos dados d_{002} , Lc e condutividade elétrica mostra de maneira clara a influência do tempo de patamar nas características estruturais e elétrica do CVR obtido, pela expulsão de heteroátomos ainda presentes no material, acompanhada da redução de defeitos na estrutura do CVR.

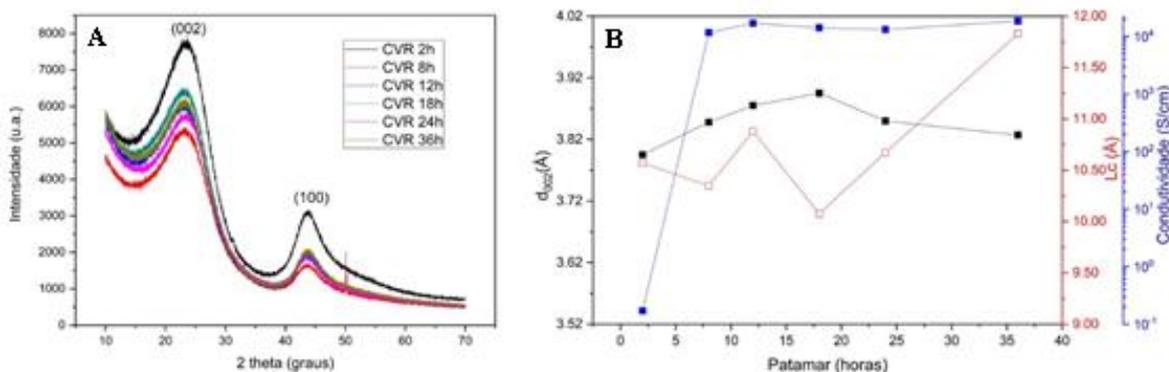


Figura 7: DRX das amostras de CVR em função do tempo de patamar (A) e gráfico dos parâmetros d_{002} , Lc e condutividade elétrica em função dos tempos de patamar para as amostras de CVR obtidas (B).

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo conclui-se que o tempo de patamar na temperatura máxima de 1000 °C melhora o arranjo cristalográfico do CVR e, conseqüentemente, a sua condutividade elétrica, onde maiores tempos favorecem a redução de defeitos, em um processo atrelado à expulsão de heteroátomos da estrutura do CVR. Análises de DRX mostram picos característicos de materiais carbonosos em 2θ igual a 24° e 42°, que confirmam a conversão da espuma de PU/PFA em CVR. Essas análises também mostram alterações nos parâmetros d_{002} e Lc em função do tempo de patamar, sendo que a partir de 24 h têm-se menores valores da distância interplanar e dados crescentes do empilhamento lamelar. A maior variação da condutividade elétrica foi observada para o patamar de 8 h, com um aumento significativo de $1,71 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ (patamar de 2 h) para $1,17 \times 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$. Análises de FT-IR mostram que a espuma de PU/PFA possui grupos funcionais típicos desses dois polímeros e que diminuíram significativamente após a carbonização, indicando o sucesso da conversão do PU/PFA em CVR. As análises de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura mostram que não ocorrem mudanças significativas na morfologia do material precursor (PU/PFA) após sua conversão em CVR, preservando os poros de transporte e as hastes da espuma, apesar do encolhimento volumétrico ocorrido na carbonização. A partir dos resultados obtidos neste estudo, sugere-se para trabalhos que visem melhores propriedades elétricas do CVR, a realização de tratamento térmico com um patamar de pelo menos 8 h, pois a exposição do CVR a um maior tempo na temperatura de 1000 °C contribui para a redução de defeitos, associada a um melhor ordenamento cristalográfico. Vale ressaltar, que tempos de patamar mais curtos contribuem com menos gasto de energia e de gás inerte no processamento do CVR.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 2018/09531-2), CNPq (Processo 305123/2018-1), CAPES (001), à Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço e ao Laboratório de Guerra Eletrônica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ambos do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, pelo apoio

nas análises de FT-IR e de condutividade elétrica, respectivamente.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] FERRARI, P.E., REZENDE, M.C., “Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 1, n. 1, pp. 1-30, Out. 1998.
- [2] MARSH, H., *Introduction to Carbon Science*, 1 ed., North Shields UK, Butterworth Heinemann, 1989.
- [3] THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., *et al.*, “Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9, pp. 1051-1069, Jan. 2015.
- [4] JENKINS, G.M., KAWAMURA, K., *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char*, 1 ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- [5] BURCHELL, T.D., *Carbon materials for advanced technologies*, 1 ed., Pergamon, Oxford, 1999.
- [6] OISHI, S.S., “*Síntese, dopagem e caracterização das resinas furfúrica e fenol-furfúrica visando a otimização do processamento de carbono vítreo reticulado*”, Dissertação de M.Sc., EMM/UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil, 2009.
- [7] BOTELHO E.C., SCHERBAKOFF, N., REZENDE, M.C., “Estabelecimento de parâmetros reológicos na obtenção de compósitos carbono/fenólica”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 1, pp. 59-65, Jan-Mar. 1999.
- [8] HAREKRISHNA D., AMAR M., MANJUSRI M., “Renewable-Resource-Based Green Blends from Poly (furfuryl alcohol) Bioresin and Lignin”. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 299, pp. 552-559, Out. 2013.
- [9] DUNLOP, A.P., PETERS, F.N., *The Furans*, 1 ed., Reinhold Publishing Co, New York, 1953.
- [10] SEYEDLAR, R.M., IMANI, M., MIRABEDINI, S.M. “Rheokinetics in curing process of polyfurfuryl alcohol: effect of homologous acid catalysts”, *Iranian Polymer Journal*, v. 26, pp. 281-293, Mar. 2017.
- [11] SAVAGE, C., *Carbon-carbon composite*, 1 ed., London, Chapman & Hall, 1993.
- [12] GONÇALVES, E.S., “*Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtidos em diferentes temperaturas*”, Tese de D.Sc., ITA, São José dos Campos, SP, Brasil, 2007.
- [13] CORNEJO, L.S., “*Processamento e Caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfúrica/CNT/Fibra de carbono*”, Tese de D.Sc., UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil, 2019.
- [14] BOTTANI, E.J., TASCÓN, J.M.D., *Adsorption by carbons: Novel carbon adsorbents*, 1 ed., Amsterdam, Elsevier, 2008.
- [15] MANOCHA, S.M., PATEL, K., MANOCHA, L.M., “Development of carbon foam from phenolic resin via template route”, *Indian Journal of Engineering & Material Sciences*, v. 17, n. 1, pp.338-342, Out. 2010.
- [16] FRIEDRICH, J. M., PONCE-DE-LEON, C., READE, G.W., *et al.*, “Reticulated vitreous carbon as an electrode material”, *Electroanalytical Chemistry*, v. 1, n.561, pp.203-217, Jul. 2003.
- [17] SILVA, L.F., “*Preparação, caracterização e aplicação de carbono polimérico vítreo em sensores eletroquímicos*”, Tese de D.Sc., UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 2007.
- [18] VIEIRA, L.S., DOS ANJOS, E.G.R., VERGINIO, G.E.A., *et al.*, “Carbon-based materials as antistatic agents for the production of antistatic packaging: a review”, *Journal of materials science-materials in electronics*, v. 1, p. 1, Jan. 2021.
- [19] OYAMA, I.C., DE SOUZA, G.P.M., MONTAGNA, L.S., *et al.*, “A new eco-friendly green composite for antistatic packaging: Green low-density polyethylene/glassy carbon”, *Polymer composites*, v. 1, p. 1-9, Mar 2020.
- [20] VIEIRA, L.S., MARINI, J., PASSADOR, F.R., “Influence of particle size and glassy carbon content on

the thermal, mechanical, and electrical properties of /glassy carbon composites”, *Journal of applied polymer science*, v. 1, p. 49740, Aug. 2020.

[21] SANTOS, M.S., MONTAGNA, L.S., REZENDE, M.C., *et al.*, “A new use for glassy carbon: Development of LDPE/glassy carbon composites for antistatic packaging applications”, *Journal of applied polymer science*, v. 136, p. 47204, Oct. 2018.

[22] MONTAGNA, L, S., OISHI, S.S., DINIZ, M, F., *et al.*, “Multifunctional green nanostructured composites: preparation and characterization”, *Materials Research Express*, v. 5, n. 5, p. 055010, May. 2018.

[23] BLYTHE, A, R., “Electrical resistivity measurements of polymer materials”, *Polymer Testing*, v. 4, n. 2, pp. 195-209, 1984.

[24] SENGNOR, F.D., WASSELYNCK, G., BUI, H.K., *et al.*, “Electrical conductivity tensor modeling of stratified woven-fabric carbon fiber reinforced”, *Transactions on magnetics*, v. 53, n. 6, Jun. 1984.

[25] FITZER, E., MUELLER, K., SCHAEFER, W., *et al.*, “Chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon”, *Chemistry and Physics of Carbon*, v. 7, n. 1, pp. 237-383, 1971.

[26] URBANSKI, J., *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

ORCID

Fabiano da Silva Dias <https://orcid.org/0000-0002-9352-0130>

Tayra Rodrigues Brazil <https://orcid.org/0000-0001-7003-0975>

Larissa Stieven Montagna <https://orcid.org/0000-0002-7947-3112>

Mirabel Cerqueira Rezende <https://orcid.org/0000-0002-3755-8765>