Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós- Graduação em Química

**“Preparação e Caracterização de Materiais de Carbono via Termopolimerização de
Pré-Polímero Fenol-Formaldeído”**

Wesley Cardoso Muscelli

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte
das exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área: **Química**.

Ribeirão Preto- SP
2012

WESLEY CARDOSO MUSCELLI

**“Preparação e Caracterização de Materiais de Carbono via Termopolimerização de
Pré-Polímero Fenol-Formaldeído”**

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte
das exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área: **Química.**

Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino de Oliveira

Ribeirão Preto
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Muscelli, Wesley Cardoso

Preparação e Caracterização de Materiais de Carbono via Termopolimerização de
Pré-Polímero Fenol-Formaldeído

Ribeirão Preto, 2012

85 p.:Il; 30cm

Dissertação (Mestrado) apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto - Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Herenilton Paulino Oliveira

1. carbono polimérico vítreo. 2. carbono poroso. 3. resina fenólica.

*Primeiramente, agradeço a Deus
por me iluminar e abençoar nessa jornada.*

Agradeço a minha família e em especial

meu pai Santo, minha mãe Fátima e minha irmã Thaís

pelo companheirismo, suporte e carinho que sempre me proporcionaram.

*Agradeço ao professor Dr. Herenilton
por ter me concedido a oportunidade de cursar o mestrado,
pelo conhecimento e conselhos concedidos.*

Agradecimentos

Ao departamento de química da FFCLRP-USP pela oportunidade de executar esse trabalho bem como desfrutar de todas as suas instalações durante esse tempo.

Ao Lorivaldo, Ivana e Rodrigo, agradeço pelo ótimo trabalho, atenção e disponibilidade. Sem a ajuda de vocês não teria conseguido obter os resultados desse trabalho.

Aos amigos João Paulo, Aline, Wilian, Greice, Jane e Laura, o meu muito obrigado pelos dias de convivência, pelas brincadeiras, conselhos e pelas risadas que foram frequentes nesses dois anos.

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro indispensável para que eu pudesse me dedicar integralmente ao mestrado e à pesquisa durante esses dois anos de mestrado.

Índice Analítico

SUMÁRIO	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ABREVIATURAS	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
I. Introdução	1
I.1. Alótropos de carbono.....	3
I.1.1. Diamante e Grafite.....	3
I.1.2. Grafite Pirolítico	8
I.1.3. Nanotubos de Carbono e Fullerenos	9
I.1.4. Grafenos	17
I.1.5. Carbono Amorfo	20
I.1.5.1. Carbono Vítreo/Carbono Polimérico Vítreo e Negro de Fumo.....	22
I.1.5.2. Carbono Poroso.....	28
I.1.5.2.1. Carvão Ativado	30
I.1.5.2.2. Carbono Reticulado / Aerogel de carbono.....	31
I.1.5.2.3. Carbono Mesoporoso.....	33
II Objetivos.....	39
III Parte Experimental.....	40
III.1. Reagentes	40
III.2. Métodos Experimentais	40
III.2.a. Síntese da Resina.....	40
III.2.b. Obtenção dos eletrodos de carbono polimérico vítreo	41
III.2.c. Síntese dos Materiais Porosos	42
III.3. Métodos de Caracterização.....	43

III.3.a. Difração de Raios-X (DRX)	43
III.3.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF).....	43
III.3.c. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)	43
III.3.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
III.3.e. Cromatografia de Permeação a Gel (GPC)	44
III.3.f. Microscopia de Força Atômica (MFA)	45
III.3.g. Voltametria Cíclica (VC).....	45
III.3.h. Espectroscopia Raman	45
IV Resultados e Discussão.....	46
IV.1. Resina	46
IV.2. Carbono Polimérico Vítreo (CPV)	51
IV.2.1. Caracterização Eletroquímica	60
IV.3. Carbono poroso	66
V Conclusão	74
REFERÊNCIAS	76

Índice de Figuras

Figura 1. Gráfico de número de publicações no decorrer dos anos.....	2
Figura 2. Estrutura do diamante	4
Figura 3. Estrutura Hexagonal do grafite	5
Figura 4. Estrutura hexagonal de empacotamento em a) e estrutura ortorrômbica de empacotamento em b).....	6
Figura 5. Estrutura icosaédrica do fulereno C ₆₀	9
Figura 6. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos primeiros nanotubos verificados por Ijima (1991). Em a) nanotubo com 5 paredes e diâmetro de 6,7 nm; em b) com duas paredes e com diâmetro de 5,5nm e em c) de diâmetro 6,5 com 7 paredes ...	11
Figura 7. Representação da folha de grafeno, dos vetores unitários a_1 e a_2 , do vetor quiral C_n , do ângulo quiral (Θ).	13
Figura 8. Representação dos nanotubos tipo armchar a esquerda e zigzag a direita [22].	14
Figura 9. Representação da cela unitária, espaço recíproco (amarelo), e cela de Brillouin (em cinza). Nota-se três pontos destacados como K, M e Γ denominados como pontos de alta simetria.	15
Figura 10. Representação ilustrativa de um folha de grafeno e sua derivação para fulereno, nanotubo e grafite.	17
Figura 11. Estrutura do grafeno (a), estrutura tridimensional de bandas eletrônicas (b), Gráfico de dispersão energética em função dos pontos de alta simetria da cela de Brillouin (c), (d)	19
Figura 12. Representação esquemática da evolução estrutura com a temperatura de materiais de carbono grafitizáveis (a), (b) e não-grafitizáveis (c), (d) [43] [42].	21
Figura 13. Modelo de estrutura do carbono vítreo proposto por Jenkins e Kawamura (1971)	24
Figura 14. Estrutura do carbono vítreo proposta por Harris (2003).	25
Figura 15. Estrutura do carbono vítreo obtida pelo método de simulação Monte Carlo. À esquerda tem-se a visão do plano basal e à direita uma visão lateral da possível estrutura obtida pelo método de Monte Carlo.	25
Figura 16. Estruturas hipotéticas de partículas esféricas de negro de fumo.....	27
Figura 17. Representação ilustrativa dos tipos de poros. Em (a), (b) e (c) poros abertos; sendo (b) tipo gargalo de garrafa e (c) cilíndrico; (d) fechado e (e) rugosidade superficial ...	29

Figura 18. Amostra de carbono vítreo reticulado à esquerda e micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do mesmo material à direita	32
Figura 19. Esquema representativo do mecanismo de ação das moléculas de template na determinação da estrutura última do composto sintetizado	35
Figura 20. Representação esquemática do procedimento adotado para preparação dos polímeros mesoporosos de carbono e aquisição das estruturas mesoporosas de carbono após a carbonização	37
Figura 21. Espectros de infravermelho obtidos das resinas 1 a) , resina 2 b), resina 3 c) e resina 4 d)	50
Figura 22. Curvas de análise termogravimétricas da resina 2) curada a 60°C em ar sintético e nitrogênio.....	52
Figura 23. Difratoograma das amostras tratadas termicamente a 750°C a), 1100°C b), 1300°C c), 1500°C d), 1650°C e).....	54
Figura 24. Espectros de infravermelho obtidos da resina 2 pura a), da amostra tratada a 750°C b) e a 1100°C c).	55
Figura 25. Espectro Raman da amostra tratada a 1100°C.....	56
Figura 26. Micrografias das amostras curadas a 60°C.....	57
Figura 27. Micrografias da amostra tratada termicamente a 750°C.....	58
Figura 28. Micrografias da amostra tratada termicamente a 950°C.....	58
Figura 29. Micrografias da amostra tratada termicamente a 1150°C.....	58
Figura 30. Micrografia da amostra tratada termicamente a 1300°C.	59
Figura 31. Micrografia da amostra tratada termicamente a 1500°C	59
Figura 32. Micrografia da amostra tratada termicamente a 1650°C	59
Figura 33. Voltamogramas em solução de 0,04 mol/L de ferricianeto de potássio em 1 mol/L de KCl com velocidades de varredura de 20, 50, 100 e 200 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1500°C e), 1650°C f)	62
Figura 34. Gráfico de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo tratado termicamente a 950°C	64
Figura 35. Gráfico de Corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo tratado termicamente a 1300°C	64
Figura 36. Voltamogramas obtidos em hidróxido de sódio 0,1 mol/L (a) e cloreto de potássio 0,5 mol/L (b) para o eletrodo do material de carbono tratado a 1300°C.....	66
Figura 37. Difratoograma do material poroso sintetizado (WM-1) com relação molar 1:2:0,012 Fenol:formaldeído:F-127.....	67

Figura 38. Difratoograma do material poroso sintetizado (WM-2) com relação molar 1:2:0,008 Fenol: formaldeído:F-127.....	67
Figura 39. Difratoogramas da amostra WM-2 tratada em 350°C a), 950°C b) e 1100°C c).....	69
Figura 40. Micrografias da amostra WM-2 tratada termicamente a 350°C.....	70
Figura 41. Micrografias do carbono poroso WM-2 tratado termicamente a 650°C.	71
Figura 42. Micrografias do “carbono poroso” tratado a 950°C.	72
Figura 43. Imagem de microscopia de força atômica (MFA) da amostra tratada termicamente a 650°C.....	73
Figura 44. Imagem de MFA da amostra tratada termicamente a 950°C.....	73

Índice de Tabelas

Tabela I. Comparação entre algumas propriedades apresentadas pelo Fulereno C ₆₀ , diamante e grafite.	10
Tabela II. Massa molecular M _n , M _w , polidispersividade M _w /M _n das resinas 1, resina 2, resina 3 e resina 4 utilizando como detector índice de refração.	48
Tabela III. Atribuições de bandas de infravermelho relatadas na literatura e observada nos espectros das quatro resinas.....	50
Tabela IV. Perda de massa (%) em função da temperatura em ar sintético ou nitrogênio.....	52
Tabela V. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 950°C.....	63
Tabela VI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C	63

Abreviaturas

CPV – Carbono polimérico vítreo

CVD – Chemical Vapor Deposition

DRX – Difração de raios X pelo método do pó

IV-TF Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

ATG – Análise termogravimétrica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

GPC Cromatografia de permeação em Gel (Gel permeation chromatography)

MFA – Microscopia de Força Atômica

VC – Voltametria Cíclica

E_{pc} – potencial de pico catódico

E_{pa} – potencial de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

I_{pa} – Corrente de pico anódico

ΔE_p – Diferença entre potenciais de pico catódico e anódico

E° - potencial formal

Resumo

O elemento carbono constitui inúmeros materiais como, por exemplo, a grafita e o diamante como também os nanotubos, fulerenos e o grafeno. Além das formas alotrópicas com estruturas regulares acima citadas, faz-se necessário destacar também os compostos de carbono com estrutura amorfa tais como o carbono polimérico vítreo e as formas porosas como o carvão ativado, carbono reticulado e os aerogeis. Em razão das diferentes estruturas, os materiais constituídos essencialmente pelo elemento carbono apresentam propriedades distintas e, conseqüentemente, inúmeras aplicações.

O presente trabalho relata a investigação de uma rota reproduzível de obtenção de matérias de carbono a partir do tratamento térmico de um pré-polímero fenol formaldeído (resina fenólica) levando em consideração características morfológicas e estruturais.

O controle da composição da resina bem como o estabelecimento cuidadoso da rampa de aquecimento foram fatores decisivos para a obtenção de materiais análogos ao carbono vítreo de maneira reproduzível. Os materiais obtidos apresentaram reduzida presença de poros e condutividade térmica apreciável uma vez que foram testados como eletrodos de trabalho em ensaios eletroquímicos. A análise estrutural e morfológica dos compostos sintetizados demonstrou a presença de estrutura semelhante ao carbono vítreo relatado na literatura com presença de poucos poros superficiais da ordem de micrômetros até nanômetros.

Já em relação aos materiais de carbono porosos, buscou-se obter compostos com arranjo ordenado de mesoporos. Resultados preliminares demonstraram que os materiais apresentaram poros micrométricos superficiais organizados.

Palavras-chave: carbono polimérico vítreo, carbono poroso, resina fenólica.

Abstract

The carbon element comprises numerous materials such as graphite, diamond, nanotubes, fullerenes and the graphene. Besides the allotropic forms, with regular structures, it is also necessary to highlight the carbon compounds with amorphous structure, such as, polymeric glassy carbon and the porous forms, for example, activated carbon, reticulated-carbon and the aerogels. Due to the different structures, the carbon compounds shows different properties and consequently numerous applications.

The present work reports the investigation of the reproducible route to synthesized de carbon materials from phenolic resin take into account the structural and morphologic features.

The control of the resin composition and the careful establishing of the ramp heating were decisive for achievement the materials analogous to the glassy carbon (vitreous carbon) in a reproducible way. The materials obtained showed few pores and appreciable electric conductivity whereas the materials were tested as working electrodes in electrochemical tests. The structural and morphological analyses of the obtained materials revealed the glassy carbon structure with the presence of the few superficial pores in the range of micrometers to nanometers.

In relation to the porous carbon materials, they showed organized arrangement of the porous in the micrometric scale.

Keywords: polimeric glassy carbon, porous carbon, phenolic resin.

I

Introdução

A palavra “carbono” deriva do latim “carbo” cuja denominação foi dada pelos Romanos para se referirem ao carvão/brasa [1]. Hoje, o termo “carbono” designa um elemento químico que se destaca por ser o principal constituinte de diversas substâncias essenciais à manutenção e perpetuação da vida como, por exemplo, as proteínas, DNA, RNA e carboidratos [2].

A Química Orgânica encarrega-se essencialmente do estudo dos compostos de carbono e das reações atreladas ao mesmo. No entanto, esse elemento químico ainda compõe algumas substâncias à parte do universo da química orgânica como, por exemplo, o diamante, o grafite e o fulereno que estão inseridos no âmbito de estudo da Química Inorgânica.

A capacidade dos átomos de carbono de originarem inúmeros compostos decorre do fato de poderem estabelecer quatro ligações a partir das hibridizações dos orbitais “s” e “p” em “sp³”, “sp²”, “sp” e, por conseguinte, constituir ligações simples, duplas ou triplas [1]. Nota-se que para cada hibridização, orbitais apresentam-se alocados de modo diferente no espaço. Assim, o tipo de ligação e a disposição espacial dos átomos de carbono proporcionam a formação de inúmeros compostos com estruturas desde cristalinas até amorfas e, desta forma, observam-se inúmeras propriedades derivadas das diferentes estruturas. Por exemplo, o diamante caracteriza-se por sua dureza; o grafite por sua característica lubrificante; a alta

resistência mecânica dos nanotubos além das formas amorfas como o carbono polimérico vítreo e carbonos porosos [3].

Nota-se no âmbito científico que materiais de carbono sempre foram o centro de muitas pesquisas e, atualmente, cresce o número de publicações relacionadas ao tema. Uma busca na base de dados da Web of Science com o título “materiais de carbono” revela que desde 1970 até os dias atuais tem aumentado apreciavelmente o número de publicações. A Figura 1 traz o número de publicações (Web of Science) de 1970 até maio de 2012.

Figura 1. Gráfico de número de publicações no decorrer dos anos.

I.1. Alótropos de carbono

Do grego *allos* (outra) e *tropos* (maneira), Jöns Jacob Berzelius em 1841 foi o primeiro a empregar o termo *alótropo* para se referir a compostos de mesma composição, mas com propriedades distintas [4]. Assim, da definição, alotropia é o fenômeno onde um mesmo elemento químico pode originar mais de uma substância simples.

O diamante e a grafita são exemplos de alótropos de carbono como também os nanotubos de carbono e os fulerenos. Porém, alguns materiais carbonáceos apresentam constituídos majoritariamente de átomos de carbono, no entanto ainda apresentam heteroátomos como o oxigênio e hidrogênio derivados do material precursor/tipo de síntese e dos tratamentos físico-químicos em que são submetidos. Dentre os materiais carbonáceos que se aproximam da definição de substância simples, estão incluídos o carbono vítreo, negro de fumo, o carvão ativado, filmes de carbono amorfo, carbono reticulado e aerogéis de carbono.

Inúmeros são os materiais carbonáceos e os processos de obtenção atrelados a eles sendo o desenvolvimento de novos materiais de carbono e novas rotas sintéticas alvo de inúmeras pesquisas e centros de pesquisas espalhados pelo mundo.

I.1.1. Diamante e Grafite

O diamante é a substância natural mais dura conhecida em que é atribuído o valor de “dez” na “escala Mohs de dureza” sendo, portanto, considerado um ótimo abrasivo [5] [6]. Apresenta também alto índice de refração, transparência e durabilidade sendo, portanto, considerado uma pedra preciosa de alto valor agregado [5].

Figura 2. Estrutura do diamante [5].

O diamante caracteriza-se por apresentar uma estrutura cúbica constituída de átomos de carbono ligados covalentemente com cada átomo vizinho ocupando os vértices de um tetraedro regular [7]. A conversão do diamante em grafita é espontânea à temperatura e pressão ambientes ($\Delta G = -2,90\text{kJ/mol}$) no entanto a ocorrência natural do diamante é explicada pela lenta cinética de conversão. Elevadas temperaturas e pressões são requeridas para se produzir diamante a partir de grafite. [5]. A primeira síntese com sucesso de diamante foi obtida em 1955 usando o grafite e um metal de transição aquecidos a 1500-2000K em pressões da ordem de 7GPa. Deriva-se desse método outros também capazes de se obter diamantes como, por exemplo, o método de semeadura onde são utilizados sementes de diamante as quais servem como núcleos de cristalização e o método *Du Pont* que expõe o grafite a elevadas pressões (~30GPa) [5]. A técnica conhecida como deposição química a vapor também é utilizada para produzir diamantes, em especial, filmes de diamante. Uma mistura de gases contendo geralmente hidrogênio e uma fonte de carbono como metano é submetido a temperaturas da ordem de 2000°C em baixas pressões (0,03 a 0,05atm). Essas

condições de sínteses proporcionam a formação de espécies químicas que irão reagir com um substrato, geralmente de diamante resultando na formação epitaxial de filmes de diamante [8].

A grafita é naturalmente encontrada associada a diferentes tipos de rochas como, por exemplo, associados em mármore, gnaisses, quartizitos, rochas ígneas e metamórficas e é resultado de processos geológicos envolvendo matéria orgânica submetida a elevadas temperaturas e pressões sendo que as propriedades e formas (morfologia) da grafita variam concomitantemente com o tipo de rocha associada [9]. De acordo com Kwiecinka (2004) [10], os principais minerais associados com a grafita natural são a goetita (FeO(OH)), hematita (Fe_2O_3), ilmenita (FeTiO_3) anatase e brukita (TiO_2).

A estrutura da grafita constitui-se de átomos de carbono unidos por ligações do tipo sp^2 e arranjados de forma hexagonal formando planos gráfiticos. Os planos gráfiticos estão dispostos um sobre os outros podendo conferir ao grafite a estrutura hexagonal (com empacotamento de átomos do tipo ABAB) [10]. A Figura 3 traz a estrutura hexagonal do grafite.

Figura 3. Estrutura Hexagonal do grafite [9].

Além da estrutura hexagonal, a grafita pode apresentar estrutura ortorrômbica de empacotamento do tipo ABCABC. Sabe-se que na natureza, a grafita com estrutura

ortorrômbica sempre se encontra em menor proporção e em conjunto com a grafita de estrutura hexagonal. Trata-se de uma forma instável, ou seja, a conversão da estrutura ortorrômbica para hexagonal é espontânea a partir de tratamento térmico a 1300°C. A figura a seguir traz os tipos de empacotamento e estrutura do grafite.

Figura 4. Estrutura hexagonal de empacotamento em a) e estrutura ortorrômbica de empacotamento em b) [10].

Em detrimento da estrutura peculiar do grafite, propriedades físicas como condutividade elétrica (σ) e condutividade térmica (k) podem apresentar valores díspares em razão da direção de aquisição de dados. Ao longo do plano “ab”, observam-se maiores valores de “ σ ” e “ k ” que é explicado pela deslocalização preferencial de elétrons no plano do que entre planos do grafite.

Levando em consideração a estrutura eletrônica de bandas, considera-se que o grafite apresenta os átomos de carbono hibridizados em sp^2 . Cada orbital “p” perpendicular ao plano da folha da grafita apresenta um elétron de valência por átomo de carbono e, desta forma, a combinação desses orbitais “p” originam orbitais moleculares que se estendem por todo plano gráfitico originando um contínuo energético denominado de banda de energia. Se a folha da grafita apresentar “n” átomos de carbono, “n” orbitais moleculares serão formados e, portanto,

metade dos orbitais moleculares será preenchida. Assim, a banda de valência (formado por orbitais moleculares ligantes) apresenta-se totalmente preenchida enquanto que a banda de condução está vazia. Genericamente, a condutividade elétrica da grafita pode ser explicada pela ausência de diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução sendo, portanto, possível a mobilidade de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução [11].

O grafite apresenta morfologia esférica, plana ou fibrosa e, além disso, possui uma inércia química apreciável sendo resistente a ataques ácidos, básicos e a agentes corrosivos. Tal resistência decorre da estrutura lamelar do grafite e observa-se que reações ocorrem preferencialmente nas terminações dos planos basais do que na superfície. Maior porosidade e defeitos estruturais proporcionam maior área superficial e, portanto, tornam esses materiais menos inertes. [11].

Reações de intercalação são favorecidas também devido à estrutura do grafite. Em razão da sobreposição das camadas de grafeno, é possível realizar intercalação de íons, moléculas e até mesmo polímeros entre as camadas da grafita [12]. Assim, a intercalação da grafita possibilita formação de materiais com alta condutividade e facilidade de difusão de espécies ativas que os tornam hábeis de serem utilizados como materiais constituintes de baterias primárias e secundárias. Além disso, grafite intercalado com metais alcalinos é capaz de armazenar apreciáveis quantidades de hidrogênio molecular [13].

Hoje, reações de intercalação são extensamente aplicadas e estudadas com intuito de se obter folhas da grafita (grafeno) isoladas [14].

I.1.2. Grafite Pirolítico

O grafite pirolítico é um material de carbono obtido pela técnica conhecida como deposição química a vapor (sigla derivada do inglês, “CVD” – Chemical Vapor Deposition Process). Esse processo consiste na pirólise de precursores orgânicos como, por exemplo, metano, etileno e acetileno em pressões que podem variar de 100 Pa a 1×10^5 Pa. Variáveis reacionais como temperatura, pressão, composição, fluxo dos gases e substrato de deposição influenciam nas características estruturais e morfológicas do grafite pirolítico. O tratamento térmico do acima de 2500°C do material obtido por “CVD” proporciona uma maior orientação preferencial dos cristalitos e, portanto, torna o material mais anisotrópico. Essa maior organização estrutural acarreta na denominação desses materiais como “grafite pirolítico altamente orientado” (do inglês, *highly oriented graphite*, HOPG) [13].

Inúmeras são as aplicações deste material semelhantemente aos outros materiais de carbono. Em razão de características como inércia química podem ser usados em aplicações biomédicas constituindo próteses e afins. Filmes de carbono por CVD são produzidos e suportados em materiais com intuito de propiciar maior resistência química, resistência à temperatura e propriedades anisotrópicas como condutividade elétrica e térmica, ou seja, comportam-se como bons condutores nas direções dos planos grafíticos e isolantes na direção perpendicular ao plano.

O grafite pirolítico também pode ser encontrado suportado sobre inúmeros substratos conferindo capacidade de serem utilizados para diversas finalidades. Observa-se uma excelente estabilidade sob radiação de nêutrons o que o torna interessante o emprego desses materiais em aplicações nucleares [9] [13].

I.1.3. Nanotubos de Carbono e Fulerenos

Os fulerenos ou “buckminsterfulerenos” são assim chamados em homenagem ao engenheiro e arquiteto Richard Buckminster Fuller que desenvolveu estruturas arquitetônicas geodésicas, ou seja, estruturas compostas por uma rede de triângulos dispostos de tal forma a formarem estruturas semelhantes a esferas [15].

Na tentativa de compreender como se processava a formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar, KROTO *et al.* (1985) [16] realizou experimentos de vaporização de um alvo de grafite pela incidência de um laser e observou, com auxílio da técnica de espectrometria de massas, a formação de clusters de sessenta átomos de carbono. Esses clusters a partir de então ficaram conhecidos como fulerenos.

Trabalhos subsequentes confirmaram a existência de estruturas estáveis tipo C_{60} por espectrometria de massa através da presença de um pico de 720 m/z o que deu indícios da estrutura com 60 átomos de carbono e análises de RMN ^{13}C revelaram um único pico provando a presença de carbonos equivalentes concluindo estarem arranjados de forma icosaédrica. [17] [18]. A figura a seguir exemplifica a estrutura icosaédrica de um fullereno C_{60} .

Figura 5. Estrutura icosaédrica do fullereno C_{60} [19].

Inúmeros fulerenos foram teoricamente previstos como, por exemplo, C_{70} , C_{240} , C_{540} sendo, no entanto, experimentalmente observados os fulerenos C_{60} , C_{70} , C_{76} . [9] [18].

Os fulerenos destacam-se por serem estruturas fechadas e, portanto, sem efeito de borda o que lhes confere propriedades díspares das do grafite e do diamante. A tabela a seguir destaca algumas propriedades do fulereno em comparação com o diamante e o grafite.

Tabela I. Comparação entre algumas propriedades apresentadas pelo Fulereno C_{60} , diamante e grafite.

Propriedades	Diamante (cúbico)	Grafite (hexagonal)	C60 (cfc) ^(a)
Comprimento de ligação C-C (pm)	154	142; 335 ^(b)	146
Densidade (g/cm ³)	3,52	2,26	1,72
Módulo de Yong (GPa)	1054	1020; 36,3	16
Ponto de fusão (K)	4500	4450	1180
Condutividade Térmica (W/m K)	15000 ^(c)	2800; 5 ^(d)	0,4 ^(e)

(a) cfc – cúbico de face centrada; (b) medida tomadas em relação ao eixo “c” e também em relação ao eixo “a”; (c) a 80K; (d) a 80 K; (e) a 300K [9].

A hibridização dos átomos de carbono reflete no comprimento das ligações estabelecidas entre carbono-carbono. Por exemplo, pelos dados da tabela I observa-se que o diamante possui um comprimento de ligação da ordem de 154 picômetros ao passo que do grafite para o fulereno C_{60} o comprimento é reduzido. Esse comportamento pode ser explicado devido aos átomos de carbono no diamante estarem hibridizados em sp^3 enquanto que no C_{60} há uma mistura orbital que permeia a hibridização tipo sp^3 e sp^2 ao passo que, para o grafite, observa-se uma hibridização do tipo sp^2 [9].

O baixo ponto de fusão e o módulo de Yong (coeficiente de elasticidade) do fulereno podem ser explicados devido à característica de sólido molecular diametralmente oposto ao verificado para o diamante (sólido covalente) e grafite (com características de sólido molecular e covalente) [9] [18].

Em 1991, Ijima relatou a obtenção dos primeiros nanotubos de carbono utilizando a técnica de evaporação por arco–descarga, procedimento semelhante ao utilizado até então na síntese dos fulerenos [20]. Pode-se definir “nanotubos” como estruturas formadas pelo enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em torno de um eixo central. A figura a seguir traz as primeiras micrografias obtidas por Ijima (1991) de nanotubos de parede simples, à direita, e paredes múltiplas, à esquerda.

Figura 6. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos primeiros nanotubos verificados por Ijima (1991). Em a) nanotubo com 5 paredes e diâmetro de 6,7 nm; em b) com duas paredes e com diâmetro de 5,5 nm e em c) de diâmetro 6,5 com 7 paredes [20].

Como mencionado anteriormente, Ijima produziu os primeiros nanotubos relatados na literatura a partir da técnica de arco–descarga. Essa técnica envolve o crescimento de nanotubos de carbono durante a aplicação de uma corrente elétrica entre dois eletrodos sob atmosfera inerte. Sabe-se que a temperatura do arco produzido entre os eletrodos chega próximo aos 3000K. Outros dois principais métodos empregados para síntese de nanotubos são o método de ablação a laser e o método de deposição química a vapor. O primeiro consiste na aplicação de um laser sobre um alvo de grafite (geralmente uma mistura de grafite e catalisador, como Ferro, cobalto ou Níquel) proporcionando a formação de vapor de carbono que se deposita em um substrato em um forno tubular com temperaturas em torno de 1200°C. Já o método por deposição química a vapor consiste na decomposição de hidrocarbonetos como etileno e acetileno em um forno tubular com temperaturas em torno de 700°C, também sob atmosfera inerte. O vapor de carbono se deposita sobre um substrato, contendo catalisadores (Ferro, Cobalto ou Níquel) sendo o substrato mantido no interior do tubo aquecido [21].

Como relatado anteriormente, os nanotubos podem apresentar uma ou mais folhas de grafenos enrolados em torno de um eixo. Assim, convencionou-se denominar “nanotubos de paredes simples” (*SWCNTs – Single Walled Carbon Nanotubes*) para aqueles que apresentam uma única folha de grafeno e nanotubos de paredes múltiplas para nanotubos compostos por mais de uma folha de grafeno (*MWCNTs – Multi Walled Carbon Nanotubes*).

Além do número de paredes, os nanotubos também diferem quanto à forma com que as folhas de grafeno se enrolam em torno do eixo central. Assim, dois parâmetros são usados para descrever como a folha de grafeno está enrolada. São eles:

- vetor quiral C_n – define a direção em que a folha de grafeno se dobra em forma cilíndrica sendo definido como:

$$\vec{C}_{n_2} = n_1 \vec{a}_1 * n_2 \vec{a}_2$$

equação (a)

onde $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vetores unitários e n_1 e n_2 números inteiros quaisquer.

▪ Ângulo quiral (θ) – auxilia na definição da forma em que se dá o enrolamento da folha de grafeno. O Ângulo quiral é comumente chamado de quiralidade ou helicidade.

Figura 7. Representação da folha de grafeno, dos vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, do vetor quiral $\vec{C}_n$, do ângulo quiral (θ) [22].

Assim, os nanotubos que apresentam $n=m$ e $\theta = 0$ são denominados de *armchair*. Já os nanotubos que apresentam $m = 0$ e $\theta = 30^\circ$ são denominados de *zigzag*. E por fim, os nanotubos com $m \neq n$ e $0 < \theta < 30$ são chamados de quiral. A figura a seguir demonstra como é a disposição dos átomos de carbono no nanotubo tipo *armchair* e *zigzag* [21].

Figura 8. Representação dos nanotubos tipo *armchair* à esquerda e *zigzag* à direita [22].

Não é por acaso que é estudado a forma com que a folha de grafeno está enrolada, pois existem diferenças significativas nas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas entre os nanotubos tipo *armchair*, *zigzag* e *quiral*. Tanto a quiralidade como o diâmetro dos nanotubos influenciam diretamente, por exemplo, nas propriedades eletrônicas sendo o nanotubo tipo *armchair* de caráter metálico e os nanotubos *zigzag* e *quiral* de caráter semicondutor [22] [23].

A fim de descrever e prever as diferenças nas propriedades dos tipos de nanotubos, conceitos de cristalografia, de química e física do estado sólido são requeridos. Sabe-se que a estrutura tridimensional de um sólido pode ser definida como sendo composta pela repetição de uma unidade conhecida como cela unitária [24]. A fim de se conseguir representar uma estruturas tridimensionais em espaços bidimensionais, convencionou-se descrever a estrutura tridimensional bem como sua cela unitária no espaço recíproco. Assim, os nanotubos são também representados no espaço recíproco e define-se também uma cela unitária conhecida como cela de *Brillouin*.

A cela de *Brillouin* apresenta alguns pontos conhecidos como pontos de alta simetria importantes na averiguação das propriedades eletrônicas como, por exemplo, tipos de condução (tipo metálica ou semicondutor). Por exemplo, a folha de grafeno plana apresenta

uma diferença energética nula (*gap* nulo) entre a banda de condução e banda de valência no ponto K da cela de *Brillouin*. A figura a seguir demonstra a estrutura hexagonal da folha de grafeno, a cela unitária, o espaço recíproco e a cela de *Brillouin*.

Figura 9. Representação da cela unitária, espaço recíproco (amarelo), e cela de *Brillouin* (em cinza). Nota-se três pontos destacados como K, M e Γ denominados como pontos de alta simetria. [25].

De acordo com Kittel (1978) [26], uma estrutura cristalina pode ser descrita matematicamente por uma série de Fourier bem como propriedades atreladas a essa estrutura como densidade eletrônica. É de uma abordagem matemática profunda que se pode estimar comportamento eletrônico das diferentes quiralidades dos nanotubos levando em consideração efeitos de curvatura da folha de grafeno, diâmetro e ângulo quiral [23].

Além do comportamento eletrônico, das bandas de condução e valência em função dos pontos de alta simetria, é possível descrever propriedades ópticas e vibracionais. A vibração em sólidos é quantizada e o “*quantun*” de energia envolvido é chamado de fônon. A vibração em sólidos pode ser entendida como a deslocalização coerente dos átomos de suas posições médias de equilíbrio na estrutura sólida e esses deslocamentos coerentes podem ser associados a ondas elásticas também descritas por um vetor no espaço recíproco. Toda uma abordagem matemática é tomada a fim de se prever o número de modos vibracionais (fônons),

a frequência dos mesmos e a relação entre frequência dos fônons em função dos pontos de alta simetria da cela de *Brillouin* conhecido como diagrama de dispersão dos fônons [27].

Uma técnica extremamente útil na caracterização dos nanotubos de carbono bem como todos os materiais de carbono baseados em estruturas gráficas ou turbostráticas é a espectroscopia Raman. Duas bandas são bem características dos materiais de carbono, a bandas “D” e banda “G”. A banda “G” corresponde ao modo vibracional E_{2g} do grafite e apresenta frequências em torno de 1500 a 1600 cm^{-1} . Nos nanotubos o modo E_{2g} pode ser entendido como a deslocalização dos átomos de carbono tangencialmente ao eixo do nanotubo. Já a banda “D” indica a desordem do material. O processo físico que explica a origem dessa banda é conhecido como “Raman de dupla ressonante”, que foge da abordagem clássica de espalhamento, utilizando-se de efeitos de espalhamento elétron - defeito ou elétron - fônon. [28] [29] [30].

Além das características eletrônica, ópticas e vibracionais, os nanotubos destacam-se por serem materiais que apresentam alta rigidez com módulo de Yong (ou módulo de elasticidade) em torno de 1,8 TPascal. Desta forma, observa-se atualmente o emprego dos nanotubos como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, compondo pontas para microscópios de força atômica e compondo compósitos empregados, por exemplo, na confecção de raquetes de tênis [31].

I.1.4. Grafenos

O estudo eletrônico de um único plano grafítico foi primeiramente relatado por Wallace (1947). Até 2004, pensar na obtenção de um único plano grafítico isolado era algo hipotético. No mesmo ano, Novoselov e Geim (2004) [32] relataram a obtenção de um material constituído de um ou poucos planos grafíticos os quais denominou de “grafeno”.

De acordo com Rao (2009) [33], grafeno é um material idealmente constituído de um único plano formado por anéis de carbono de seis membros. Segundo o mesmo autor, a denominação “grafeno” faz também alusão a materiais carbonáceos com poucos planos grafíticos (de 2 a 10 folhas de grafeno) empilhados em relação ao eixo cristalográfico “c” [33].

Figura 10. Representação ilustrativa de uma folha de grafeno e sua derivação para fulereno, nanotubo e grafite [33].

Em linhas gerais, o grafeno pode ser obtido experimentalmente de algumas formas.

Dentre os procedimentos experimentais, destacam-se:

- clivagem mecânica do grafite altamente orientado (HOPG) [33];
- deposição química a vapor em substratos metálicos como, por exemplo, em substratos Níquel, Cobalto, Ferro, Platina e Cobre [34];
- oxidação química do grafite com agentes oxidantes (formando o óxido de grafite) como ácido sulfúrico e permanganato de potássio seguido de intercalação e redução química com hidrazina [35] [14];
- intercalação do grafite com íons metálicos seguido de rápido tratamento térmico em altas temperaturas (900°C-1100°C) para eliminação e do solvente do intercalante [14],
- decomposição térmica do carbetto de silício. O método consiste em tratar termicamente a vácuo uma placa de carbetto de silício para se promover a formação do grafeno [36] [37].

Os elétrons π de cada átomo de carbono proporciona um sistema eletrônico bidimensional (2D) ideal. Como a espessura do grafeno limita-se a um átomo de carbono, os estados π ligante e π^* antiligante não interagem. Assim, considerando a cela unitária do grafeno constituída por dois átomos de carbono, essa proporciona estruturas de bandas eletrônicas em que a banda de valência e a banda de condução se tocam acarretando em uma diferença energética entre bandas (*gap*) nulo [38], comportamento semelhante realtado para os nanotubos onde se verifica *gap* nulo nos pontos de alta simetria da cela de *Brillouin*. Em detrimento do *gap* nulo, o grafeno apresenta propriedades semicondutoras únicas que vem chamando a atenção de diversos grupos de pesquisa a fim de elucidar ainda mais a estrutura, reatividade, propriedades e aplicações dos grafenos. A figura 11 demonstra resumidamente a estrutura de bandas do grafeno e sua correlação com os pontos de alta simetria.

Figura 11. Estrutura do grafeno (a), estrutura tridimensional de bandas eletrônicas (b), Gráfico de dispersão energética em função dos pontos de alta simetria da cela de *Brillouin* (c), (d) [38].

O grafeno ainda apresenta propriedades ópticas interessantes como baixa reflexão, alta transmissão de luz e consequentemente baixa absorção. As características ópticas aliadas a alta condutividade tornam o grafeno um material interessante para constituir células solares, displays de artigos eletrônicos e compoendo os diodos emissores de luz (*OLEDs – organic light – emitting diode*) [39] [38].

Faz-se interessante ainda mencionar a superioridade do grafeno frente aos nanotubos e carbono vítreo no que diz respeito á resposta eletroquímica com sensores, biosensores e células a combustível [39].

I.1.5. Carbono Amorfo

Carbono amorfo ou também chamado “carbono desordenado” (do inglês, “amorphous carbon”) compreendem alguns alótropos de carbono que fogem ligeiramente do conceito de estrutura grafítica compostas por folhas de grafeno perfeitamente empilhadas umas sobre as outras [40]. Dentre esses materiais, pode-se destacar:

- carbono amorfo obtido por irradiação, arco – descarga ou evaporação em feixe de elétrons de um alvo de grafite;
- filmes de carbono amorfo – obtidos por deposição por feixe iônico ou por deposição de hidrocarbonetos gasosos;
- carbono vítreo, obtido por termopolimerização de precursores orgânicos;
- negro de fumo preparado através da combustão incompleta de materiais como acetileno, gás natural e resinas. Sabe-se que o procedimento de obtenção de negro de fumo se dá em fase gasosa [40] [41].

No que tange aos materiais de carbono obtidos a partir da pirólise de precursores orgânicos, é possível classificá-los como materiais grafitizáveis e não grafitizáveis. Os materiais grafitizáveis apresentam uma estrutura próxima à grafítica obtida via tratamento térmico (entre 1700 a 3000°C) de precursores orgânicos como coque de petróleo, carvão mineral, cloreto de polivinila (PVC) e as poliimidas [42]. Já os materiais não grafitizáveis são aqueles que não adquirem prontamente uma estrutura análoga à grafítica e, de maneira geral, apresentam características isotrópicas como, por exemplo, às apresentadas pelo carbono vítreo. Mesmo em temperaturas superiores a 3000°C, nos materiais não grafitizáveis não se observa a formação de estrutura grafítica e, por esse motivo, são denominados como tal. A figura a seguir demonstra a estrutura dos materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis.

Figura 12. Representação esquemática da evolução estrutura com a temperatura de materiais de carbono grafítizáveis (a), (b) e não-grafítizáveis (c), (d) [43] [42].

A variação estrutural dos materiais de carbono pode influenciar em suas propriedades e, desta forma, torna-se interessante averiguar a relação estrutura/propriedade mais a fundo. Embora a ligação carbono-carbono seja similar, os materiais de carbono variam consideravelmente no que diz respeito à orientação e tamanho dos cristalitos. Dois parâmetros são comumente usados para verificar as diferenças estruturais entre materiais a base de carbono, principalmente os dos materiais amorfos a partir da análise de dados obtidos pela técnica de difração de raios X [44]. São eles:

- Tamanho interplanar do microcristalito (L_c): Refere-se à distância, perpendicular ao plano gráfitico, em que se verifica empilhamento coerente das folhas de grafeno. Estruturas mais ordenadas como a do grafite natural apresenta o parâmetro L_c estendendo-se por aproximadamente 10 micrômetros enquanto que para estruturas desordenadas esse mesmo parâmetro restringe-se a valores de aproximadamente 10 ângstrons compreendendo, portanto, poucas folhas de grafeno coerentemente empilhadas perpendicularmente ao eixo cristalográfico “c”, tomado com referência.

$$L_c = \frac{0,9\rho}{\beta \cos \theta}$$

equação (b)

Onde,

ρ é o comprimento de onda do raio X usado na análise;

β e θ são largura do pico e o ângulo correspondente ao pico de difração 002.

▪ Tamanho intraplanar do microcristalito (L_a): Refere-se à média do tamanho dos cristallitos e é obtido a partir da equação b) tendo como valor de β e θ a largura e ângulo do pico de difração correspondente a reflexão $hk0$ obtido pela técnica de difração de raios X no pó (DRXP).

Conhecendo-se os parâmetros L_a e L_c , é possível propor a estrutura e que tipo de material de carbono está sob análise, desde estruturas mais ordenadas, com valores de L_a e L_c maiores, a estruturas mais desordenadas, análogas às estruturas turbostráticas, com valores de L_a e L_c menores.

I.1.5.1. Carbono Vítreo/Carbono Polimérico Vítreo e Negro de Fumo

Carbono vítreo, também conhecido como carbono polimérico vítreo, é assim chamado por ser um material que quando polido apresenta brilho semelhante ao vidro. Em suma, o carbono vítreo é um material isotrópico, não grafitizável obtido pelo tratamento térmico de precursores poliméricos termorrígidos como, por exemplo, resinas fenólicas e furfurílicas, poliimidas e poliacrilonitrilas [45] [9].

Os primeiros trabalhos de síntese de carbono vítreo datam das décadas de sessenta e setenta. Uma das primeiras aplicações do carbono vítreo foi utilizá-lo como cadinhos para tratamento térmico de semicondutores e cerâmicas. [46] [47] [48] [49]. Hoje, o carbono vítreo

é utilizado principalmente como eletrodos e empresas como a SIGRADUR, CARBURUNDUM, SPI SUPPLIES entre outras dominam o processo de obtenção do carbono vítreo e a manufatura de peças como chapas, cadinhos, monólitos e tubos.

O processo de obtenção do carbono vítreo consiste primeiramente na moldagem do precursor polimérico em temperaturas inferiores a 100°C. Posteriormente, o material é submetido a processo de carbonização seguido de grafitização. De acordo com Jenkins e Kawamura (1971) [49], o tratamento térmico de resinas fenólicas entre 300 – 500°C promove a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas a partir das hidroxilas dos grupamentos fenólicos. A formação de ligações cruzadas (ligações metilênicas e oxometilênicas), ocorre concomitantemente com a eliminação de água e de 500 a 1500°C são observados os primeiros indícios do processo de grafitização onde as cadeias poliméricas tendem a se acomodar cada vez mais próximas umas das outras com eliminação de hidrogênio. Ainda de acordo com os mesmos autores, o carbono vítreo apresenta uma estrutura de planos empilhados semelhante à estrutura da grafita, no entanto difere desta última por não apresentar o empilhamento dos planos linearmente arranjados em relação ao eixo cristalográfico “c”, mas sim entrelaçados e enovelados, aleatoriamente disposto no espaço. Essa estrutura é comumente conhecida como estrutura turbostrática. A figura 13 traz um dos modelos propostos para a estrutura turbostrática do carbono vítreo.

Figura 13. Estrutura do carbono vítreo proposto por Jenkins e Kawamura (1971) [49].

Devido à complexidade da estrutura de compostos amorfos de carbono como carbono vítreo e o negro de fumo, alguns modelos de estruturas bem como a hibridização dos átomos são propostos. Através de dados obtidos por técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, foram obtidos subsídios para a proposição dos modelos de estrutura conhecidos para o carbono vítreo. Como exemplo, Mally *et al.* (1998) [50] propôs uma estrutura para carbono vítreo a partir da simulação pelo método de Monte Carlo com dados de microscopia eletrônica de transmissão obtidos previamente e descreve uma provável distribuição de átomos hibridizados em sp^3 e sp^2 . Já Harris (2003) [51], relata a estrutura do carbono vítreo como sendo composto por fulerenos incompletos e desordenadamente orientados. Desde a década de sessenta quando esses materiais começaram ser extensamente estudados até os dias atuais, prevalece a dúvida sobre a real estrutura desses compostos e faz-se ainda necessário estudos teóricos, simulação e proposição da real estrutura do carbono vítreo. As figuras 14 e 15 demonstram os modelos de estruturas do carbono vítreo descritas acima.

Figura 14. Estrutura do carbono vítreo proposta por Harris (2003) [51].

Figura 15. Estrutura do carbono vítreo obtida pelo método de simulação Monte Carlo. À esquerda tem-se a visão do plano basal e à direita uma visão lateral da possível estrutura obtida pelo método de Monte Carlo [50].

Um grande inconveniente no processo de obtenção de carbono vítreo é a formação de bolhas durante o tratamento térmico [52]. Essas bolhas de gases são oriundas das reações que se processam durante o tratamento térmico e, portanto, faz-se necessário estabelecer uma rampa com taxas de aquecimento que permitam a lenta e gradual evolução de gases a fim de

minimizar imperfeições no material. Outro modo de minimizar imperfeições é restringir o tamanho e espessura das amostras a serem tratadas termicamente [53].

A condução elétrica e térmica isotrópica, resistência a altas temperaturas, inércia química e baixa densidade são características marcantes do carbono polimérico vítreo e, portanto, inúmeras são as possíveis aplicações para esses materiais [43].

A ampla faixa de trabalho, ou seja, a faixa de potencial que se pode aplicar sem degradação do solvente/eletrolito, tornam esses materiais ideias para serem utilizados como eletrodos de trabalho [54]. O carbono polimérico vítreo/carbono vítreo é também utilizado como eletrodo suporte para a obtenção de eletrodos modificados muitas vezes empregados como sensores, biosensores, capacitores e no reconhecimento molecular [55] [56] [57].

A inércia química e baixa densidade são dois fatores que contribuem para o emprego do carbono vítreo na constituição de válvulas cardíacas e próteses dentárias, uma vez já constatada a baixa rejeição do corpo humano frente a esses materiais [58]. Além disso, estudos apontam também o uso de carbono vítreo como proteção térmica de aeronaves, devido à baixa massa específica e resistência a elevadas temperaturas [43].

Desde a década de 70, é notado o aumento no número de publicações referentes a materiais de carbono. O maior número de publicações ligadas ao tema “materiais de carbono” refere-se majoritariamente a nanotubos de carbono e, nos últimos dois anos, na obtenção e isolamento de poucas folhas de grafeno. Estudos sobre síntese e caracterização de compostos análogos ao carbono vítreo não acompanhou essa tendência de crescimento sendo que grande parte dos trabalhos referentes ao carbono vítreo datam das décadas de 60 e 70. Portanto, a síntese e caracterização de compostos análogos ao carbono vítreo tornam-se relevantes em razão dos poucos trabalhos existentes na literatura bem como as notórias propriedades (acima citadas) e inúmeras aplicações potenciais e já observadas. Assim, o foco do presente trabalho compreende a síntese, caracterização e investigação das propriedades relacionadas ao carbono vítreo. O grande desafio é obter uma rota sintética utilizando baixas temperaturas (inferiores a

1100°C) e baixas pressões (pressão ambiente) tentando manter a qualidade estrutural e morfologia já observada em materiais disponíveis no mercado e na literatura.

De estrutura semelhante ao carbono vítreo e a todos os compostos de carbono amorfo, o negro de fumo (do inglês, “*black carbon*”) é composto de folhas de grafeno aleatoriamente arranjadas conferindo-lhes também uma estrutura semelhante à turbostrática. Os padrões de difratograma do negro de fumo assemelham-se também com os demais compostos de carbono amorfo com picos alargados e centrados em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite [59]. Observa-se também padrões semelhantes nos espectros Raman com as bandas características, a banda “G” e a banda “D”. As intensidades relativas das duas bandas também dão indícios do grau de organização da estrutura do composto de carbono em análise [60]. A figura a seguir demonstra possíveis estruturas para partículas esféricas de negro de fumo.

Figura 16. Estruturas hipotéticas de partículas esféricas de negro de fumo [41] [61].

O negro de fumo pode ser obtido de diversas formas através da combustão ou decomposição térmica de hidrocarbonetos, polímeros tais como o acetileno, gás natural, resinas ou até mesmo óleos [40]. O tipo de processo empregado determina características como tamanho e uniformidade morfológica das partículas.

No Egito, *Discorides* (médico de Cleópatra, 40 a.C) descreveu a produção de tintas com negro de fumo. *Vitruvius*, engenheiro e arquiteto romano, descreveu a produção também de uma tinta com negro de fumo obtido a partir de cinzas de materiais vegetais. Com a revolução industrial, o uso do negro de fumo foi acentuado surgindo novos processos de produção e novas aplicações além da conhecida produção de tintas [62]. Atualmente, o negro de fumo pode ser utilizado como agente modificador de fricção em freios e embreagens uma vez que a inserção do negro de fumo na composição favorece uma melhor dissipação de calor [63]. Além disso, o negro de fumo pode ser incorporado a polímeros (elastômeros, por exemplo) conferindo-lhes melhores propriedades como maiores valores de coeficiente de elasticidade, ou seja, maior resistência mecânica [64]. A adição de negro de fumo na composição do látex confere a coloração escura e maior resistência mecânica que pode ser observado em pneus, correias e mangueiras. Recentemente, têm-se empregado o negro de fumo em células a combustível como membranas de difusão gasosa e até mesmo como suporte catalítico [65] [66].

I.1.5.2. Carbono Poroso

O desenvolvimento de materiais de carbono porosos não é por acaso. Inúmeras são as potenciais aplicações para esses materiais como, por exemplo, podem ser utilizados como meios filtrantes ou meios adsorventes (peneiras moleculares), armazenadores de gases, suporte catalítico e como armazenadores de carga (capacitores) [67].

A porosidade de um material influencia em algumas propriedades como densidade, condutividade térmica, resistência mecânica e condutividade elétrica. Assim, o controle da estrutura porosa é de fundamental importância na obtenção de materiais com características desejáveis.

A IUPAC classifica os poros pelo tamanho. Assim, microporos compreendem aqueles inferiores a 2 nm, mesoporos da ordem de 2 a 50 nm e os macroporos maiores que 50 nm. No entanto, os poros ainda podem ser classificados de acordo com a forma, podendo ser denominados como poros abertos, poros fechados, poros tipo gargalo de garrafa, poros cilíndricos e rugosidade superficial, também considerada como um tipo de poro [68] [69]. A figura a seguir ilustra as várias possíveis formas de poros.

Figura 17. Representação ilustrativa dos tipos de poros. Em (a), (b) e (c) poros abertos; sendo (b) tipo gargalo de garrafa e (c) cilíndrico; (d) fechado e (e) rugosidade superficial [69].

Os poros abertos apresentam disponibilidade a um fluido externo, ou seja, se comunicam com a superfície sendo importantes no que diz respeito à área superficial e capacidade adsortiva enquanto que os poros fechados são isolados e inativos quanto à presença de um fluxo externo, porém, influenciam na condutividade e densidade do material [69].

I.1.5.2.1. Carvão Ativado

Carvão ativado compreende uma classe de materiais de carbono que apresentam apreciável área superficial com ampla distribuição de tamanhos de poros. Tais materiais podem ser obtidos em pó, grânulos ou até mesmo em forma de fibras. Em decorrência da porosidade e das diferentes morfologias, verifica-se inúmeras aplicações para esses materiais desde armazenadores de carga até como meios filtrantes [70].

Inúmeros são os métodos utilizados para se obter o carbono ativado, podendo ser métodos químicos ou físicos. Dentre os métodos físicos, destaca-se a utilização de um fluxo de gás oxidante como o CO_2 sob o material precursor submetido a tratamento térmico concomitantemente. Alguns precursores corriqueiramente utilizados em tratamentos físicos e químicos são os materiais lignocelulósicos, madeira, polímeros (poliacrilonitrila, resinas fenólicas ou furfurílicas) ou até mesmo carvão mineral [70]. Sabe-se que o carvão ativado obtido por método físico apresenta elevada quantidade de poros abertos e intercomunicados, mas reduzida presença de microporos. Normalmente, a ativação química é realizada tratando termicamente um precursor específico e posterior submissão a compostos como o ácido fosfórico ou do Cloreto de Zinco, mas também observam-se processos que utilizam hidróxidos como, por exemplo, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio [71]. A quantidade de microporos é mais evidenciada no carvão ativado obtido por tratamento químico do que físico [72].

Mc Enaney (1988) [68] relata que o carvão ativado oriundo de diversos precursores apresenta estrutura desordenada, semelhante à estrutura dos materiais de carbono não-grafitizáveis com distribuição aleatória de poros, mas principalmente verifica-se acentuada presença de microporos originados do empilhamento não coerente dos planos grafíticos. De acordo com o mesmo autor, a presença de microporos e de grupos funcionais

como carboxílicos e hidroxílicos contribui sensivelmente para o aumento da capacidade adsortiva do carvão ativado.

Em razão de suas características peculiares, o carvão ativado é utilizado como meio de adsorção responsável, por exemplo, de remover compostos voláteis como o SO_2 e separar CO_2 do CH_4 . Também é utilizado como armazenadores de metano e hidrogênio em razão da alta área superficial, capacidade adsortiva e proporção entre a quantidade de micro, meso e macroporos presentes no carvão ativado [73] [74]. Além das aplicações já citadas, observa-se uma tendência em se procurar utilizar materiais de carbono porosos como armazenadores de carga (capacitores de dupla camada ou supercapacitores) [75] [76].

I.1.5.2.2. Carbono Reticulado/Aerogel de carbono

Semelhantemente ao procedimento de obtenção do carbono polimérico vítreo, obtém-se o carbono vítreo reticulado por meio da impregnação de espumas com resinas termorrígidas seguido de carbonização. Esses materiais apresentam estrutura turbostrática análoga a apresentada pelo carbono vítreo, mas diferem desses por apresentar porosidade estruturada semelhantemente a favos de colméia. A figura 18 demonstra as feições do carbono vítreo reticulado (à esquerda) e uma micrografia do material (à direita) [43].

Devido à presença da estrutura porosa, o carbono vítreo reticulado caracteriza-se por apresentar baixa densidade e elevada área superficial [10]. Além disso, de acordo com Ferrari (1998) [43], o carbono vítreo reticulado ainda apresenta baixo coeficiente de condutividade térmica e resistência mecânica e também é de fácil manipulação na obtenção de peças não havendo, portanto, restrição de tamanhos e formatos como no caso do carbono vítreo monolítico.

Figura 18. Amostra de carbono vítreo reticulado à esquerda e micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do mesmo material à direita [43].

A elevada porosidade do carbono vítreo e condutividade isotrópica tornam esse material interessante para fins eletroanalíticos como, por exemplo, remoção de íons com Pb (II) e Cu (II) em células eletroquímicas [77] [78].

Outra classe de materiais de carbono porosos é conhecida como aerogéis. Em suma, esses materiais são obtidos via processo sol-gel com reação direta entre fenol – formaldeído, resorcinol – formaldeído ou substâncias análogas em temperaturas em torno de 50 a 90°C utilizando catalisadores básicos. Em sequência, o material é secado e submetido a tratamento térmico a temperaturas superiores a 800°C em atmosferas inertes como nitrogênio ou argônio [79].

A escolha do tipo de “derivado fenólico” (fenol, resorcinol, 1,3,5 trihidroxibenzeno, pirogalol) para a reação é de crucial importância nas características final do material sintetizado [80]. Derivados fenólicos mais ativados, ou seja, com maior número de hidroxilas por anel apresentam cinéticas reacionais mais rápidas que contribui sensivelmente para o aumento da quantidade de poros e desorganização estrutural do material final. Probstle (2002) [79] descreva a síntese de aerogéis de resorcinol–formaldeído e o estudo eletroquímico para uma potencial aplicação como supercapacitores.

I.1.5.2.3. Carbono Mesoporoso

Partindo da definição, considera-se nanociência e nanotecnologia vertentes que se preocupam com a ciência e tecnologia, respectivamente, em dimensões nanométricas. O prefixo “nano” equivale a 10^{-9} metros, ou seja, um bilionésimo de metro correspondendo a escala de átomos e moléculas [81].

Nesse contexto, as pesquisas na área de nanociência e nanotecnologia têm usado as estratégias conhecidas como “*top down*” e “*bottom up*”.

É de autoria de Richard Feynman a famosa frase: “There is a plenty of room at the bottom” e sugere um trilhar científico em busca do entendimento da matéria em escalas cada vez menores; e é nesse contexto que se insere a estratégia *top down*, cujo cerne dessa ideia consiste na miniaturização de dispositivos e máquinas a fim de se buscar maiores eficiências operacionais como, por exemplo, a busca de dispositivos eletrônicos cada vez menores [81]. No entanto, a estratégia *bottom up* torna-se uma alternativa também relevante pela ciência /tecnologia cuja essência consiste em preparar sistemas complexos (nanossistemas/nanomateriais) a partir de átomos e moléculas [82].

A estratégia *bottom up* ainda pode se diferenciar de duas formas. A primeira forma consiste na produção de materiais nanoestruturados como, por exemplo, nanotubos e nanopartículas. Já a segunda forma se preocupa com compostos químicos mais complexos, sistemas supramoleculares ou multicomponentes, que apresentam características estruturais e propriedades singulares [81].

Aproveitando-se da estratégia *bottom up*, a Química Supramolecular baseia-se no comportamento organizacional dos vários componentes (átomos, moléculas, supermoléculas) e da atuação cooperativa e sinérgica de cada unidade constitucional objetivando a busca de novas propriedades e funções como, por exemplo, auto-montagem, reconhecimento molecular, transporte e sinalização.

Os processos de auto-montagem (*self-assembly*) envolvem interações fracas entre as unidades constituintes como interações do tipo de Van der Waals, eletroestática, interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio [83].

Utilizando-se dessa estratégia de auto-montagem, alguns trabalhos da década de 90 começaram a utilizar mecanismos de auto-montagem a fim de criar estruturas mais complexas capazes de atuarem como moldes (*do inglês, "Templates"*) nas sínteses de materiais nanonestruturados.

Os templates usados nas sínteses podem ser classificados de duas formas. A primeira classe abrange aqueles compostos (normalmente polímeros e surfactantes) que se estruturam via auto-montagem e proporcionam a formação de estruturas supramoleculares capazes de atuarem no direcionamento da estrutura do composto final sintetizado e são conhecidos como "*soft-templates*". Assim, cristais líquidos, micelas, vesículas, líquidos iônicos e até mesmo bolhas de gases podem atuar como templates. A segunda classe compreende compostos que apresentam estrutura rigidamente estabelecida baseadas em fases inorgânicas com poros e dimensões definidas e são conhecidos como *hard templates* [84].

Os primeiros trabalhos utilizando cristais líquidos como template relatados na literatura foram os de Kresge *et al.* (1992) [85], onde conseguiu-se produzir nanoestruturas mesoporosas com arranjo estrutural hexagonal isoestruturais a MCM-41. Em suma, utilizou-se um surfactante, íons de hexadeciltrimetilamônio, como template, sílica e alumina como fonte de precursores da estrutura do composto mesoestruturado. A solução resultante foi submetida a uma temperatura de 150 °C por 48 horas e o resultado, após filtragem e secagem, foi submetido a uma temperatura de 450 °C a fim de se proceder a calcinação e, portanto, a eliminação das moléculas de template. A figura a seguir demonstra a ação template das moléculas de surfactante e também a estrutura final adotada pela MCM-41 a partir da calcinação.

Figura 19. Esquema representativo do mecanismo de ação das moléculas de template na determinação da estrutura última do composto sintetizado [86].

Capazes de formar micelas ou estruturas afins, a auto-disposição das moléculas de surfactante promovem a formação dos compostos mesoporosos via interações entre as interfaces surfactante/fase inorgânica [87]. Não obstante a importância das interações entre as moléculas de surfactante e fase inorgânica, torna-se relevante a variação do tipo de surfactante utilizado (catiônico ou aniônico) e do pH reacional a fim de se observar o efeito da carga apresentada pelas porções hidrofílicas das moléculas de surfactante no direcionamento da forma adotada pela estrutura última do material sintetizado. Considerando todos estes aspectos, Huo *et al.* (1994) [87] observou a influência do pH reacional adotado na carga das moléculas de surfactante, as interações entre as interfaces surfactante/fase inorgânica e a estrutura resultante da ação *template*.

Yang (1994) [88] relata a síntese via soft template de materiais mesoporosos incluindo TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , HfO_2 , SnO_2 , e óxidos mistos $\text{SiAlO}_{3.5}$, SiTiO_4 , ZrTiO_4 , Al_2TiO_5 e ZrW_2O_8 com diferentes estruturas adotadas.

Esses trabalhos nortearam inúmeros subseqüentes de síntese de materiais mesoporosos utilizando diferentes tipos de surfactantes e fases inorgânicas. Nesse contexto, em 1999 foi reportada a primeira síntese de peneiras moleculares mesoporosas de carbono usando sacarose como fonte de carbono e, obteve-se como resultado a peneira molecular

mesoporosa MCM-48, com simetria $Ia3d$, como hard template [89]. Em suma, a MCM-48 foi submetida a um tratamento com uma solução de Sacarose e ácido sulfúrico a fim de proporcionar a impregnação nos poros da peneira molecular. Posteriormente, o sistema foi submetido a uma temperatura de aproximadamente 1073 – 1373 K numa atmosfera inerte. A estrutura de carbono foi produzida mediante a ação catalítica do ácido sulfúrico. Por fim, procedeu-se a retirada do template mediante o tratamento com uma solução de hidróxido de sódio e etanol.

Zhang (2005) [90] relata a síntese de um polímero mesoporoso de carbono (C-FDU-14) com simetria $Ia3d$ a partir da auto-montagem (*self-assembly*) de um sistema orgânico/orgânico com o copolímero P-123 (*Pluronic Triblock Copolymer*) com resol (fenol/formaldeído) em condições básicas.

Meng (2005) [91] observou a formação de estruturas mesoporosas a partir da carbonização em temperaturas superiores a 1400°C. Observou-se também que a estrutura adotada por esses materiais (hexagonal, cúbica ou lamelar) é determinada em função da razão molar entre o polímero precursor e o surfactante utilizados. As sínteses foram baseadas no método conhecido como auto-montagem induzida por evaporação do solvente” (do inglês-*self-assembly method*) onde se usou um copolímero (F-127, PEO-PPO-PEO) como *template* e um outro polímero de baixo peso molecular constituído de Fenol/Formaldeído (MM = 500-5000) como precursor da estrutura de carbono. A escolha da resina fenólica, de acordo com Meng é devido a presença de um número elevado de grupos (–OH) que podem interagir com o polímero a partir de pontes de hidrogênio. A termopolimerização da resina fenólica em baixas temperaturas (100-140°C) ao redor do *template* pode dar origem à estrutura polimérica ordenada mesoporosa e, a carbonização a 900-1400°C permite eliminar o template e chegar na estrutura mesoporosa desejada. A figura a seguir demonstra o procedimento adotado para a síntese dos polímeros de carbono e a posterior formação de diferentes estruturas mesoporosas por meio da carbonização do polímero.

Figura 20. Representação esquemática do procedimento adotado para preparação dos polímeros mesoporosos de carbono e aquisição das estruturas mesoporosas de carbono após a carbonização [91].

Como citado anteriormente, materiais de carbono são usados como eletrodos e acumuladores de carga devido à condutividade elétrica isotrópica, inércia química em diferentes eletrólitos, estabilidade em altas temperaturas e ampla faixa de potencial de trabalho. Deve-se apontar que materiais de carbono podem ser encarados como economicamente mais viáveis e mais leves se comparados a metais comumente usados como eletrodos e afins. Carbono ativado e atualmente carbono mesoporoso estão sendo extensamente estudados em razão do aumento da demanda em acumuladores mais eficientes para serem aplicados em veículos elétricos e em sistemas de telecomunicação [92].

O controle da estrutura porosa dos materiais de carbono influencia nas características dos capacitores de dupla camada elétrica e supercapacitores [93]. Sabe-se que a maior eficiência desses acumuladores está relacionada com a maior área superficial, o tipo e tamanhos de poros e a razão entre eles. Os microporos estão relacionados com a maior

capacidade adsorviva entre os íons em solução da célula eletrolítica enquanto que os mesoporos são importantes para o rápido transporte (difusão) entre o seio da solução eletrolítica e o interior do material de carbono. Assim, acredita-se que materiais com arranjo ordenado de mesoporos pode maximizar a eficiência de acumuladores capacitivos (capacitores de dupla camada elétrica e supercapacitores) [75].

Outras aplicações podem ser citadas empregando materiais de carbono mesoporosos como: Suporte catalítico e meio condutor para células combustíveis, meio para adsorção de moléculas orgânicas [94] e armazenadores de hidrogênio. A síntese de materiais de carbono com diferentes simetrias de poros faz alusão às zeólitas em que diferentes simetrias acarretam em propriedades diversas. Assim, a busca de carbono mesoporoso com diferentes simetrias podem ser utilizados na adsorção de hidrogênio e na separação de gases como metano e hidrogênio [95].

Além da busca de se obter uma rota reprodutível para obtenção de carbono vítreo em baixas temperaturas e pressões de síntese, esse trabalho é focado também em obter materiais de carbono com uma estrutura ordenada de poros a partir do tratamento térmico da mesma resina fenólica utilizada na síntese do carbono vítreo. Assim, com o mesmo precursor polimérico e utilizando basicamente o mesmo processo de tratamento térmico, busca-se obter materiais de carbono com propriedades e aplicações diferenciadas.

II

Objetivos

O objetivo do presente trabalho consiste na obtenção de materiais de carbono via termopolimerização de resina fenol-formaldeído com precursor polimérico.

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- Síntese da resina fenol-formaldeído de baixo peso molecular via reação em catálise básica.
- Obtenção de carbono polimérico vítreo a partir de um processo simples e economicamente viável em que se utiliza apenas um forno tubular e fluxo de nitrogênio. O grande escopo do trabalho reside em se obter materiais de feições uniformes, com reduzida presença de poros e com apreciável resposta eletroquímica (condução elétrica) uma vez que esses materiais posteriormente serão utilizados como eletrodos de trabalho.
- Síntese de materiais porosos e, se possível, com organização satisfatória de poros utilizando-se de agentes formadores de poros.

III

Parte Experimental

III.1. Reagentes

F-127-poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆), (Aldrich); Fenol (Merck); Formalin (solução de formaldeído 37%, Aldrich); ácido clorídrico (Merck, min 37%); hidróxido de sódio (Mallinkrodt); etanol (Dinâmica, 99,8%); acetona (Vetec, 99,5%); ácido nítrico (Merck, 65%); cloreto de potássio (Mallinckrodt, 99,6%); ferricianeto de potássio (Aldrich, 99%).

III.2. Métodos Experimentais

III.2.a. Síntese da Resina

A síntese da resina (pré-polímero) consistiu primeiramente na fusão do fenol a 60°C num balão em banho de silicone e refluxo. Após a fusão completa do fenol, adicionou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (20% em massa). O meio foi mantido em agitação por quinze minutos. Concluída a homogeneização, adicionou-se gota-a-gota o formalin (solução aquosa 37% de formaldeído) e, a reação processou-se por mais uma hora em 80°C sob

agitação. Posteriormente, a reação foi retirada do banho de silicone e mantida em temperatura ambiente para esfriar e, em seguida, o pH do meio foi corrigido para 7 com uma solução de ácido clorídrico.

A relação molar dos reagentes compreende: 1:2:0,1 de fenol:formaldeído:hidróxido de sódio. Foram realizadas duas sínteses denominadas de resina 1 e resina 2 seguindo os mesmos passos experimentais e quantidade de reagentes.

III.2.b. Obtenção dos eletrodos de carbono polimérico vítreo

Para se obter os compostos monólitos de carbono, utilizou-se a resina 2 previamente sintetizada no laboratório. A resina foi colocada em moldes cilíndricos de 0,5 cm de diâmetro por 0,5 cm de altura os quais foram mantidos numa temperatura de 60°C por vinte e quatro horas para se promover a reticulação inicial da resina que resultou na obtenção de materiais rígidos com o formato do molde, mas ainda sem as características análogas aos dos materiais de carbono polimérico descritos na literatura [96] [97].

Uma vez processada a reticulação inicial, esses materiais rígidos foram submetidos a uma rampa de aquecimento até 1100°C. A rampa apresentou taxas de aquecimento variáveis em relação a determinadas etapas de tratamento térmico, por exemplo, de 300 a 700°C a taxa de aquecimento foi inferior a 0,5°C/minuto. Após o tratamento a 1100°C, alguns dos materiais rígidos obtidos foram tratados em temperaturas de até 1300°C, 1500°C e 1680°C com taxa de aquecimento de no mínimo 1°C/minuto.

III.2.c. Síntese dos Materiais Porosos

Os materiais porosos foram sintetizados de acordo com o procedimento experimental descrito por Meng (2006) de automontagem induzida por evaporação do solvente (em inglês, “EISA” -*Evaporation Induced Self – Assembly Method*) [91] [98]. A amostra denominada de WM-1 foi sintetizada primeiramente solubilizando, sob agitação, 0,9 g do copolímero F-127 (usado como *template*) em 20 g de etanol e, em seguida, adicionou-se 4 g da solução etanólica da resina 2 (25% em massa). O produto foi mantido em agitação por 15 minutos formando uma solução de composição molar 1:2:0,012 de Fenol:Formaldeído:F-127. A solução obtida foi dispersa em uma placa de vidro de 30 cm² para se processar a evaporação do etanol em temperatura ambiente. Após vinte e quatro horas, a placa foi mantida a uma temperatura de 60°C por mais 48 horas. A raspagem da placa proporcionou a obtenção da amostra WM-1 em forma de pó e, esse pó foi tratado termicamente até 350°C a uma taxa de aquecimento de 1°C/minuto. A amostra WM-2 foi sintetizada com o mesmo procedimento experimental, no entanto diferiu da amostra WM-1 por ter empregado 0,46 g de F-127 na síntese com relação molar de 1:2:0,008 de Fenol:Formaldeído:F-127. Obteve-se a amostra em forma de tiras de espessura de aproximadamente dois milímetros que foram submetidas a tratamentos térmicos de 350°C, 950°C e 1100°C com taxa de aquecimento de 1°C/minuto.

III.3. Métodos de Caracterização

III.3.a. Difração de Raios-X (DRX)

Para a realização de medidas de raios-X pelo método do pó foi utilizado um aparelho SIEMENS D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40mA. Os padrões de raios X foram obtidos entre as faixas compreendidas entre $2 - 50^\circ$ (2θ) e entre $1,2 - 8^\circ$.

III.3.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)

Para as análises de IV-FT foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, modelo Bomem MB-100, alinhado com raios laser a ar. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 2% das amostras em 100mg de brometo de potássio. Os espectros foram obtidos com 20 varreduras acumulativas entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} .

III.3.c. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, (Departamento de Química-FFCLRP-USP), utilizando um cadinho de alumina, ar sintético ou Nitrogênio como gás de purga a uma vazão de 100ml/min e velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. a partir da

temperatura ambiente até 1000°C, utilizando-se aproximadamente 10mg do material a ser analisado.

III.3.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de algumas amostras foi analisada por um microscópio ZEISS DSM - 960 (Departamento de Química – FFCLRP - USP). Via de regra, os materiais foram fixados no porta-amostra e posteriormente analisados. Não houve a necessidade de aspensão de ouro sobre as amostras uma vez que as mesmas já apresentavam condutividade elétrica necessária para o correto decurso das análises.

III.3.e. Cromatografia de Permeação a Gel (GPC)

As análises de cromatografia por permeação a gel foram realizadas em um cromatógrafo HP-SEC Shimadzu equipados com detector por índice de refração diferencial (modelo LC-10AD). As amostras analisadas por cromatografia foram previamente solubilizadas em Tetrahidrofurano e filtradas (filtros do tipo MILLIPORE JBR25LC25). Essas análises foram executadas no departamento de Físico – Química Orgânica do Instituto de química USP, São Carlos.

III.3.f. Microscopia de Força Atômica (MFA)

As análises de microscopia de força atômica com um microscópio da marca SHIMADZU modelo SPM 9600 através do modo de contato.

III.3.g. Voltametria Cíclica (VC)

Os estudos das propriedades eletroquímicas foram efetuados por meio de um potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE AUTOLAB/PGSTAT20 utilizando-se de uma célula eletroquímica convencional Methrom de três eletrodos: trabalho (eletrodo de carbono), referência (prata/cloreto de prata) e auxiliar (eletrodo de fio de platina).

III.3.h. Espectroscopia Raman

Para aquisição dos espectros Raman, utilizou-se um espectrômetro MICRO-RAMAN JOBIN YVON HORIBA SPEX em uma faixa de 100 a 1300 cm^{-1} ; empregando um laser Hélio-Neônio, como fonte de excitação com comprimento de onda de 633 nm; tais medidas foram executadas no Laboratório de Materiais Luminescentes do Instituto de Química da UNESP, campus Araraquara.

IV

Resultados e Discussão

IV.1. Resina

A resina fenólica pode ser obtida por diversas rotas sintéticas, utilizando diferentes tipos de reagentes e catalisadores [99] [100]. Via de regra, as resinas são sintetizadas a partir da reação entre fenol e o formaldeído utilizando catalisadores básicos ou ácidos. Variando-se o tipo de catálise e a relação molar entre o fenol e o formaldeído, é possível obter resinas com características como massas moleculares e viscosidades diferentes [101] [102].

As análises de cromatografia de permeação a gel possibilitaram obter dados de massa molecular numérica média e massa molecular ponderal média para as quatro resinas em estudo. A massa molecular numérica média (M_n) depende do número de moléculas presentes em solução enquanto que a massa molecular ponderal média (M_w) depende do número e massa molecular das moléculas presentes [103] [99]. As equações c) e d) referem-se às equações de obtenção da massa molecular numérica média e ponderal, respectivamente.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i * M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

equação c)

onde,

M_n = Massa molecular numérica média;

M_i = Massa molecular de moléculas de classe i;

N_i = Número de moléculas de classe i;

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i * M_i}$$

equação d)

onde,

M_w = Massa molecular ponderal média;

M_i = Massa molecular de moléculas de classe i;

N_i = Número de moléculas de classe i.

Uma relação extremamente útil na análise de polímeros é a polidispersão que consiste na razão entre a massa molecular numérica média e massa molecular ponderal média (M_w/M_n). Essa relação informa a distribuição de pesos moleculares de um sistema polimérico, ou seja, quanto maior for a polidispersão maior será a variação nos tamanhos de cadeias poliméricas presentes no sistema. Um sistema com uma relação M_w/M_n alta é conhecido como polidisperso e, baixa como monodisperso.

O valor ponderal médio é mais elevado e também mais relevante no campo de polímeros, pois valoriza o tamanho molecular que é uma característica dominante em polímeros [104] [105]. Assim, considerando os valores de massa molecular média ponderal das quatro resinas, *resina 1* e *resina 2* sintetizadas no laboratório e *resinas 3* e *resina 4* comerciais, verifica-se que a *resina 2* apresenta a M_w e polidispersão inferior às outras resinas sugerindo que tal polímero é composto de cadeias poliméricas menores e mais

semelhantes. A *resina 4* possui a maior massa molecular ponderal ($M_w = 510$) enquanto as *resinas 1* e *resina 3* apresentam massas moleculares intermediárias com valores iguais a 347 e 451, respectivamente. A polidispersão das *resinas 1, 3 e 4* gira em torno de 1,23 e 1,5 valores ainda capazes de classificar essas resinas como monodispersas, mas com uma homogeneidade inferior a *resina 2*. A Tabela II traz os dados de massa molecular média numérica (M_n), massa molecular média ponderal (M_w) e polidispersão das quatro resinas.

Tabela II. Massa molecular M_n , M_w , polidispersividade M_w/M_n das *resinas 1*, *resina 2*, *resina 3* e *resina 4* utilizando como detector índice de refração.

Resina	M_n	M_w	M_w/M_n
1	282	347	1,2296
2	237	262	1,1048
3	290	451	1,5524
4	341	510	1,4964

Análises de infravermelho foram realizadas com intuito de propiciar alguns indícios sobre a composição e estrutura das resinas. A Figura 21 traz os espectros obtidos das duas resinas comerciais e das duas sintetizadas. Nota-se nitidamente que os espectros das resinas comerciais são muito parecidos com os espectros das resinas sintetizadas no laboratório.

Os espectros das *resinas 1*, *resina 2*, *resina 3* e *resina 4* apresentam uma banda alargada em aproximadamente 3600 cm^{-1} que está relacionado com a deformação axial da ligação O-H de grupos hidroxila presentes nas cadeias poliméricas [106] [107]. Essa banda aumenta em intensidade e largura do espectro da *resina 1* para a *resina 4* sugerindo que há uma intensificação nas interações do tipo pontes de hidrogênio e que a *resina 4* provavelmente não foi sintetizada não com fenol, mas com outros análogos como por exemplo 1,3-dihidroxibenzeno ou mesmo o 1,3,6-trihidroxibenzeno que proporcionam maior número de hidroxilas por mero do polímero.

Deformações axiais das ligações (C=C) em fenóis são associadas a vibrações em 1600 a 1585 cm^{-1} e 1500 a 1400 cm^{-1} geralmente em forma de dubletes [107]. Os espectros de todas as resinas apresentam uma banda em 1515 cm^{-1} e outra em 1627 cm^{-1} . Segundo Morterra (1985) [106] picos de 1620 e 1590 cm^{-1} podem também dar indícios do tipo de substituição do anel aromático sendo a banda em 1620 cm^{-1} referente a substituição 1, 2, 4 no anel enquanto a banda em 1590 cm^{-1} refere-se a substituição nas posições 1, 2, 6 do anel aromático [106]. Os espectros das quatro resinas aparentemente apresentam uma única banda em 1627 cm^{-1} sugerindo a sobreposição e, portanto, tornando-se inviável a proposição de um tipo de substituição predominante do anel. O espectro da *resina 1* apresenta também algumas bandas de baixa intensidade na região de 2000 a 1650 cm^{-1} referentes a possíveis combinações harmônicas.

Além disso, uma banda na região de 1480 cm^{-1} relaciona-se com deformação angular CH_2 sendo uma evidência da maior ou menor reticulação do polímero. Os espectros das resinas apresentam um pico em 1496 cm^{-1} que aumenta sensivelmente de intensidade da *resina 1* para a *resina 4* podendo ser um indício de que a resina 4 seja mais reticulada que as demais resinas [108].

Bandas intensas na região de 900 a 675 cm^{-1} são atribuídas a deformações angulares da ligação C-H fora do plano do anel aromático e as bandas de deformação angular no plano aparecem em 1300 a 1000 cm^{-1} [107]. Nota-se para todas as resinas a presença de bandas em 796 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} . A Tabela III resume algumas atribuições de bandas sugeridas pela literatura para espectros de resinas fenol – formaldeído.

Figura 21. Espectros de infravermelho obtidos das resinas 1 a) , resina 2 b), resina 3 c) e resina 4 d).

Tabela III. Atribuições de bandas de infravermelho relatadas na literatura e observada nos espectros das quatro resinas.

Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Atribuição de bandas da literatura	Bandas observadas (cm ⁻¹)
3340 ^[108]	v O–H grupo fenol	3600
3060 ^[108]	v C-H (aromático)	
2930 ^[108]	v em fase C-H (alifático)	
2850 ^[108]	v em fase C-H (alifático)	
1650 ^[108]	δ água	1627
1517 ^[106]	v C=C	1515
1504 ^[106]	v C=C	
1480 ^[106]	δ no plano C-H alifático	1496
1360 ^[106]	δ O–H no plano	1375
		1263
		1104
		1020
1153 ^[106]	v C-O estiramento	
820 ^[108]	δ O–H fora do plano	796

IV.2. Carbono Polimérico Vítreo (CPV)

A análise termogravimétrica (ATG) da resina curada em 60°C por três dias foram obtidas em ar sintético e nitrogênio (Figura 22) com taxa de aquecimento de 5°C/minuto. Observa-se que até aproximadamente 350°C não há diferenças significantes entre as porcentagens de perda de massa, sendo que acima dessa temperatura as perdas de massa, em atmosfera de nitrogênio, tendem a ser menores que em ar sintético. A Tabela IV traz as perdas de massa em porcentagem com a temperatura em nitrogênio e ar sintético.

A maior perda de massa, tanto em atmosfera de nitrogênio quanto para ar sintético, ocorreu entre aproximadamente 375°C e 600°C sinalizando que tal faixa de temperatura é crítica no que diz respeito à evolução de gases no interior do material e, por conseguinte, para deformação estrutural e formação de poros. Assim, faz-se necessário aplicar taxas de aquecimentos variáveis para diferentes faixas de temperatura do tratamento térmico. De acordo com Jenkins (1971) [96], é na faixa de 350–500 °C do tratamento térmico que se observa a formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas. Essas ligações cruzadas são originadas de reações de condensação entre grupos fenólicos vizinhos que acarreta em eliminação de moléculas de água.

Nota-se ainda que, em ar sintético, todo o material foi eliminado em 900°C enquanto em nitrogênio, próximo da mesma temperatura, ainda restou cerca de 52% da amostra. Essa discrepância na perda de massa em atmosfera inerte e em ar sintético revela a grande influência da presença de oxigênio na oxidação do polímero. Assim, é relevante para o processo a presença de uma atmosfera inerte durante o tratamento térmico.

Figura 22. Curvas de análise termogravimétricas da resina 2) curada a 60°C em ar sintético e nitrogênio.

Tabela IV. Perda de massa (%) em função da temperatura em ar sintético ou nitrogênio.

	Perda de massa (%)										
	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	70%	90%
Temperatura (°C) em ar sintético	231	348	405	456	485	500	530	550	560	587	800
Temperatura (°C) em Nitrogênio	222	353	428	485	505	539	710	993	~ 0	~ 0	~ 0

As análises de difração de raios X foram realizadas com o intuito de averiguar a presença da estrutura análoga ao carbono vítreo e também para acompanhar a evolução estrutural com o aumento da temperatura.

Para compreensão da estrutura do carbono vítreo, considera-se a grafita como um alótropo de carbono formado pela sobreposição de inúmeras folhas de grafeno nas quais os átomos de carbono estão regularmente arranjados em uma rede bidimensional de sucessivos hexágonos [109]. O difratograma da grafita caracteriza-se por três picos onde o mais intenso refere-se ao espaçamento entre as folhas de grafenos com índices de Müller (002), outro

relativo ao espaçamento entre os átomos de carbono dispostos em cada camada com indexação (100) e, o pico (101) conferido ao deslocamento entre camadas da grafita [110].

Semelhantemente, o carbono vítreo caracteriza-se por apresentar dois picos alargados; um próximo a valores de 2θ igual a 25° , que lhe é atribuídos os índices de Müller (002), e outro de menor intensidade próximo a 45° , que pode ser identificado como (101) [111]. A não distinção do índice “l”, decorre do fato de o pico alargado em 45° não poder ser indexado como (101) ou (100) em razão da estrutura enovelada das camadas sobrepostas de grafeno que difere da estrutura da grafita onde as camadas gráficas estão empilhadas umas sobre as outras linearmente.

Foram realizadas análises de DRXP nos materiais tratados termicamente a 750°C , 1100°C , 1300°C , 1500°C e 1650°C . Na Figura 23 estão os difratogramas obtidos em cada temperatura. Verifica-se que em todas as temperaturas os difratogramas apresentam os dois picos alargados característicos do carbono vítreo; o mais intenso de 2θ praticamente em 25° e o outro em $43,5^\circ$ sugerindo que já em 750°C existe a formação dos planos gráficas e, portanto, o estabelecimento progressivo da estrutura de carbono vítreo com o aumento da temperatura.

As intensidades dos difratogramas aumentam da amostra tratada termicamente a 750°C até a amostra tratada em 1300°C , no entanto diminuem sensivelmente nos corpos de prova tratados a 1500°C e a 1650°C . Esse comportamento é explicado pela taxa de aquecimento submetida a esses materiais. A partir de 1100°C a taxa de aquecimento superou os $4^\circ\text{C}/\text{min}$. o que pode revelar um gradiente de temperatura elevado para a contínua formação e organização dos planos gráficas. Ensaios futuros empregando rampas de aquecimento menores irão revelar ao certo se o contínuo estabelecimento da estrutura do carbono vítreo é dependente da taxa de aquecimento mesmo acima de 1100°C .

Figura 23 Difratoograma das amostras tratadas termicamente a 750°C a), 1100°C b), 1300°C c), 1500°C d), 1650°C e).

A espectroscopia de infravermelho é relevante para caracterização do carbono vítreo uma vez que é possível verificar a evolução da polimerização e reticulação do pré-polímero precursor do carbono polimérico vítreo (CPV) e também proporciona indícios das características composicionais das amostras tratadas em diferentes temperaturas. A Figura 24 apresenta espectros de infravermelho do polímero precursor, da amostra submetida à rampa até 750°C e também a 1100°C.

Observa-se a redução na intensidade e largura da banda em 3400 cm⁻¹ da resina para a amostra tratada a 1100°C. Esse comportamento indica a eliminação de grupos “hidroxila” e, por conseguinte, eliminação de possíveis moléculas de água, ou mesmo a formação de pontes “oxo” entre anéis aromáticos.

Nota-se também a banda em 1620 cm⁻¹, referente a estiramentos das ligações (C=C), do espectro da amostra tratada a 750°C e 1100°C é menos intensa e larga se comparada com o espectro da resina.

Bandas em 900 a 675 cm⁻¹ podem ser atribuídas a deformações angulares da ligação C-H fora do plano do anel aromático e bandas de deformação angular no plano aparecem em

1300 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . As bandas em 1284, 1104, 1020 e 805 cm^{-1} da resina aparecem também nos espectros das amostras tratadas a 750°C e 1100°C, mas em menor intensidade e largura sugerindo o aumento da relação carbono/hidrogênio e, conseqüentemente, a evolução da estrutura gráfica turbostrática característica de compostos de carbono vítreo.

Segundo Jenkins (1971) [96], a eliminação de água e reticulação das cadeias poliméricas processam-se entre 350°C e 500°C. Essa afirmação está de acordo com o observado nos espectros de infravermelho e difratogramas obtidos das amostras tratadas em várias temperaturas. Nessa etapa, de acordo com o mesmo autor, as cadeias poliméricas estão aleatoriamente orientadas e entrelaçadas de forma complexa. Em temperaturas acima de 500°C, as cadeias poliméricas se aproximam umas das outras cada vez com eliminação de hidrogênio [96].

Figura 24. Espectros de infravermelho obtidos da resina 2 pura a), da amostra tratada a 750°C b) e a 1100°C c).

Os compostos de carbono baseados em estruturas gráficas normalmente revelam duas bandas denominadas por banda “G” em 1500 a 1600 cm^{-1} e banda “D” em 1350 cm^{-1} . A banda “G” refere-se a vibração das camadas de grafeno longitudinalmente ou transversalmente. Já a banda “D” indica a desordem do material. O processo físico que

explica a origem dessa banda é conhecido como “Raman de dupla ressonante”, que foge da abordagem clássica de espalhamento, usando princípios de física do estado sólido como vibrações de rede quantizadas (fônons) [26] [112] e efeitos de espalhamento elétron - defeito ou elétron - fônon. Observa-se (Figura 25) que o espectro Raman da amostra tratada termicamente a 1100°C apresenta duas bandas em aproximadamente 1600 cm⁻¹ e 1330 cm⁻¹ as quais podem ser atribuídas como banda “G” e banda “D”, respectivamente confirmando, de certa forma, a presença de uma estrutura baseada em planos grafíticos. Nota-se uma intensidade superior da banda “D” o que sugere uma maior desordem estrutural desses planos grafíticos se comparados com espectros relatados na literatura de grafenos, nanotubos, grafite altamente orientado, cristalitos de grafite entre outros [113] [114] [115].

Figura 25. Espectro Raman da amostra tratada a 1100°C.

As análises de Microscopia eletrônica de varredura revelaram as características superficiais dos materiais obtidos. Observam-se materiais com superfícies regulares e com presença de poucos poros isolados de dimensões da ordem de micrômetros até nanômetros. A presença de poros está intimamente ligada com a formação de bolhas de gases durante o processo de tratamento térmico em que esses materiais são submetidos [116] [117] [118]. Incessantes experimentos revelaram que taxas de aquecimento inferiores a 0,25°C/min

proporcionam a obtenção de materiais monólitos de carbono de feições aparentemente mais uniformes, reduzida quantidade de poros e maior resistência mecânica.

É interessante destacar que a formação de poros também se dá pelo processo de polimento através da abrasão do material com as superfícies das lixas usadas bem como da granulometria e quantidade de alumina também utilizada no processo de polimento desses eletrodos.

As figuras a seguir trazem as micrografias dos materiais de carbono tratados termicamente em várias temperaturas e polidos. Observa-se a presença de poucos poros que contribui significativamente para a resposta eletroquímica apresentada por esses materiais. Superfícies com reduzida rugosidade apresentam área superficial menor e, portanto, um efeito capacitivo da dupla camada de menor evidência [119].

Figura 26. Micrografias das amostras curadas a 60°C.

Figura 27. Micrografias da amostra tratada termicamente a 750°C.

Figura 28. Micrografias da amostra tratada termicamente a 950°C.

Figura 29. Micrografias da amostra tratada termicamente a 1150°C.

Figura 30. Micrografia da amostra tratada termicamente a 1300°C.

Figura 31. Micrografia da amostra tratada termicamente a 1500°C.

Figura 32. Micrografia da amostra tratada termicamente a 1650°C.

Comparando-se as micrografias relatadas por Fitzer (1969) [116] com as micrografias relatadas nesse trabalho, pôde-se concluir que os materiais sintetizados pelo grupo apresentam maior uniformidade e diminuta presença de poros. Acredita-se que desde o controle da composição da resina (polímero precursor) até o estabelecimento de um processo bem controlado de tratamento térmico foram decisivos na obtenção de materiais.

IV.2.1. Caracterização Eletroquímica

Materiais a base de carbono são utilizados como eletrodos de trabalho em voltametria e amperometria devido à ampla faixa de potencial que esses materiais podem ser submetidos, no entanto, a cinética de transferência eletrônica tende a ser inferior a dos eletrodos metálicos [97].

Ensaio de voltametria cíclica foram realizados com a intenção de investigar a resposta eletroquímica apresentada pelos materiais de carbono obtidos em várias temperaturas. Para tanto, realizaram-se experimentos em solução de 0,04mol/L de ferricianeto de potássio em 1mol/L de cloreto de potássio, como eletrólito suporte [120] [121]. A Figura 33 apresenta os voltamogramas obtidos em várias velocidades de varredura com os materiais de carbono (CPV) tratados em diversas temperaturas.

A reação característica do para redox em questão é:

O voltamograma adquirido com o eletrodo de carbono tratado a 750°C apresentou um perfil diferente dos demais eletrodos. Nota-se um comportamento capacitivo com o aumento da velocidade de varredura sendo oriundo da baixa transferência eletrônica apresentada pelo eletrodo que propicia o acúmulo de carga na superfície do eletrodo [122]. Desvios na forma

característica de um voltamograma de sistema reversível ideal foram observados também para os eletrodos dos materiais de carbono tratados termicamente a 950°C, 1100°C, 1300°C, 1500°C e 1650°C cujas causas podem derivar também do comportamento capacitivo ou mesmo da queda ohmica imposta pela solução.

Tomando os eletrodos de 950°C e 1300°C como referências, observa-se para cada voltamograma uma relação linear entre a intensidade de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 34) (Figura 35) o que caracteriza processos controlados por difusão.

A razão entre os picos catódicos e anódicos próximo de um e a diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico próximos de $0,59/n$ (n igual a número de elétrons envolvidos no processo) são indícios de um sistema reversível [122]. Os dados de corrente de pico, as diferenças entre os potenciais de pico catódico e anódico bem como o potencial formal, E^0 , (Tabela V) e (Tabela VI) indicaram que os eletrodos compõem um sistema reversível ou quasi-reversível. A razão entre picos dos dois voltamogramas se aproxima de um e a diferença entre potenciais gira em torno de 79 a 100 mV o que evidencia o comportamento quasi-reversível dos eletrodos em estudo e, também vem de encontro com a lenta cinética de transferência eletrônica dos materiais de carbono relatados na literatura [123].

Figura 33. Voltamogramas em solução de 0,04 mol/L de ferricianeto de potássio em 1 mol/L de KCl com velocidades de varredura de 20, 50, 100 e 200 mV/s para os eletrodos de carbono tratados termicamente a 750°C a), 950°C b), 1100°C c), 1300°C d), 1500°C e), 1650°C f).

Tabela V. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 950°C.

v (mV/s)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	I_{pc} (μA)	I_{pa} (μA)	ΔE_p (V)	E^o (V)	I_{pa}/I_{pc}
20	0,2336	0,3135	159,59	116,75	0,0799	0,2735	0,73
50	0,2278	0,3135	251,81	197,38	0,0857	0,2706	0,78
100	0,2220	0,3192	355,47	289,61	0,0972	0,2706	0,81
200	0,2164	0,3249	493,72	412,41	0,1085	0,2706	0,83

Tabela VI. Parâmetros voltamétricos para o eletrodo tratado termicamente até 1300°C.

v (mV/s)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	I_{pc} (μA)	I_{pa} (μA)	ΔE_p (V)	E^o (V)	I_{pa}/I_{pc}
20	0,2393	0,3192	143,1	142,41	0,0799	0,2792	0,99
50	0,2364	0,3221	240,83	226,78	0,0857	0,2792	0,94
100	0,2307	0,3249	345,46	338,57	0,0942	0,2778	0,98
200	0,2249	0,3277	488,69	417,13	0,0787	0,2763	0,85

Figura 34. Gráfico de corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo tratado termicamente a 950 °C .

Figura 35. Gráfico de Corrente de pico por raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo tratado termicamente a 1300 °C.

A faixa de potencial de trabalho consiste num intervalo de potencial em que não se observa decomposição do solvente [124]. Ensaio de voltametria cíclica em diferentes eletrólitos suportes foram realizados para averiguação do potencial de trabalho do eletrodo tratado termicamente até 1300°C. O voltamograma obtido em solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L apresenta o início de desprendimento de hidrogênio em um potencial próximo a -1,6 V ao passo que a evolução de oxigênio é observada em 0,82 V (Figura 36).

Nota-se ainda no mesmo voltamograma, uma onda voltamétrica próxima -0,14 V de intensidades crescentes com o aumento da velocidade de varredura. Essas ondas voltamétricas podem sugerir que grupos funcionais estão sendo criados no potencial de -0,14 V em solução de hidróxido de sódio. Nota-se comportamento semelhante no voltamograma obtido em solução de cloreto de potássio (0,5 mol/L) com ondas voltamétricas em 0,16 V, 1,0 V e -0,27 V hipoteticamente relacionadas com oxidação e redução de grupos funcionais na superfície do eletrodo [119].

Observa-se também que o voltamograma obtido com o eletrodo em solução de cloreto de potássio (com o eletrodo de 1300°C) apresenta o potencial referente a desprendimento de hidrogênio próximo a -1,67 V e para desprendimento de oxigênio ao redor de 1,15 V que compreende uma faixa de trabalho semelhante ao verificado para o mesmo eletrodo em solução de hidróxido de sódio (Figura 36).

Figura 36. Voltamogramas obtidos em hidróxido de sódio 0,1 mol/L (a) e cloreto de potássio 0,5 mol/L (b) para o eletrodo do material de carbono tratado a 1300 °C.

IV.3. Carbono poroso

O procedimento experimental utilizado para a síntese dos compostos de carbono porosos baseou-se na metodologia descrita por Meng (2005) [91] [98]. A análise de DRXP do pó em ângulos baixos da amostra WM-1 apresentou um pico de 1,5 a 2 graus (2θ) com espaçamento “d” da ordem de 54 angstroms. A presença de um único pico sugere que o material contém alguma organização dos poros, mas como se observou apenas um único pico a proposição da simetria do ordenamento dos poros nesse momento não é viável. A Figura 37 apresenta o difratograma da amostra sintetizada WM-1.

Várias sínteses foram realizadas variando-se a quantidade de copolímero F-127. Apenas as sínteses utilizando as relações molares 1:2:0,012 ou 0,008 de fenol:formaldeído:copolímero (F-127) apresentaram padrão de difração em ângulos baixos a partir de 1,2 graus.

Os materiais sintetizados que não apresentaram padrão de difração podem ter originado poros maiores que não puderam ser observados devido à limitação do aparelho de no mínimo 1,2 graus ou mesmo não ter estruturado uma organização satisfatória dos poros.

Figura 37. Difratograma do material poroso sintetizado (WM-1) com relação molar 1:2:0,012 Fenol:formaldeído:F-127.

A amostra WM-2 revelou um padrão de difração em ângulos baixos semelhante à síntese também com espaçamento “d” em torno de 56 angstroms. A Figura 38 apresenta o difratograma da amostra WM-2.

Figura 38. Difratograma do material poroso sintetizado (WM-2) com relação molar 1:2:0,008 Fenol:formaldeído:F-127.

Meng (2006) [98] descreve a obtenção de diversas simetrias de organização de poros com a variação da quantidade de F-127 utilizado em cada síntese [117] [91] [98]. É relatada ainda a preservação do arranjo de poros mesmo em tratamentos térmicos acima de 900°C. Nota-se que os difratogramas descritos pelo autor possuem um único pico mais intenso e largo também a baixo ângulo, no entanto é realizada a indexação de picos de baixíssima intensidade. A partir da indexação do pico de maior intensidade e os de menores foi possível sugerir algumas simetrias de poros como cúbica e hexagonal. Para indexação de picos de menores intensidades foi necessário uma ampliação do difratograma de cerca de 5 a 20 vezes o que pode parecer estranho em um primeiro momento uma vez que esses picos de menores intensidades podem ser confundidos com o ruído de fundo do difratograma. As dúvidas sobre as simetrias adotadas foram esclarecidas com análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmando claramente que os materiais realmente apresentam a simetria sugerida pelos difratogramas (DRXP) obtidos. Desta forma, analisando as amostras WM-1 e WM-2, é possível propor um ordenamento de poros simplesmente pela presença do pico largo e intenso a ângulos baixos, no entanto a simetria adotada por esses poros só será esclarecida com análises como SAXS e TEM.

As amostras de carbono poroso foram obtidas em forma de pó. Já a amostra WM-2 também foi obtida em tiras da ordem de dois milímetros de espessura. A Figura 39 traz o padrão de difração obtido para a mostra WM-2 tratada termicamente em 350°C, 950°C e 1100°C. Análises de DXRP revelaram a formação da estrutura análoga ao carbono polimérico vítreo principalmente para a amostra tratada termicamente a 100°C e 950°C. Os difratogramas das duas amostras possuem dois picos alargados em 23 e 46° em regiões de 2 θ semelhantes aos dois picos alargados presentes na estrutura do carbono polimérico vítreo de indexação (002) e (101), respectivamente. Assim, pode-se inferir que a amostra WM-2 trata a 950°C e a 1100°C possui uma estrutura própria do carbono polimérico vítreo. A amostra WM-2 tratada

até 350°C apresentou um padrão de difração com um pico bem alargado em 20° (2 θ) cuja explicação deriva do arranjo das cadeias poliméricas lineares adjacentes [111].

Os difratogramas das amostras tratadas até 950°C e 1100°C não apresentaram picos em baixos ângulos possivelmente devido à eliminação dos poros pela contração do material enquanto que a amostra tratada a 350°C apresentou padrão de difração semelhante ao da Figura 39 com espaçamento “d” próximo de 56 angstroms.

Figura 39. Difratogramas da amostra WM-2 tratada em 350°C a), 950°C b) e 1100°C c).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA) foram realizadas na amostra WM-2 em formato de tiras a fim de investigar a distribuição de tamanhos e arranjo dos poros.

As análises de MEV da amostra WM-2 tratada a 350°C revelaram a formação de bolhas na superfície do material. As micrografias (Figura 40) mostram uma distribuição regular de esferas na superfície do material. Analisando com um determinado ângulo de inclinação em relação à superfície, observam-se esferas saindo do material o que pode estar relacionado com a remoção paulatina do *template* em 350°C.

Figura 40. Micrografias da amostra WM-2 tratada termicamente a 350°C.

As micrografias da amostra WM-2, tratada termicamente a 650°C por 1 hora revelam que há a formação de poros da ordem de 10 micrômetros. Esses poros estão justapostos superficialmente o que sugere uma ligeira organização de macroporos. A figura 41 demonstra a micrografia da amostra WM-2 tratada termicamente a 650°C.

Figura 41. Micrografias do carbono poroso WM-2 tratado termicamente a 650°C.

A amostra WM-2 tratada termicamente a 950°C (Figura 42) apresenta poros da ordem 6-8 micrômetros, menores que os poros da mesma amostra tratada a 650°C. Nota-se que não houve praticamente organização de macroporos sugerindo que a temperatura e taxa

de aquecimento não foram ideais para a manutenção da regularidade de poros apresentado nas micrografias do material tratado a 650°C.

Figura 42. Micrografias do “carbono poroso” tratado a 950°C.

As análises de microscopia de força atômica (MFA) da amostra WM-2 tratada até 650°C (Figura 43) demonstraram ainda a presença de poros da ordem de 70 a 100 nanômetros, no entanto nenhum ordenamento poros foi verificado por essa técnica. As imagens de MFA da amostra tratada a 950°C (Figura 44) demonstrou que o tratamento térmico foi responsável pela maior rugosidade da superfície do material caracterizada por saliências de aproximadamente 30 nanômetros de altura e profundidade.

Figura 43. Imagem de microscopia de força atômica (MFA) da amostra tratada termicamente a 650°C.

Figura 44. Imagem de MFA da amostra tratada termicamente a 950°C.

V

Conclusão

O presente trabalho sinalizou a versatilidade do emprego da resina fenólica na obtenção de materiais, tais como: carbono polimérico vítreo e materiais de carbono porosos.

O controle da composição da resina, bem como o estabelecimento cuidadoso da rampa de aquecimento foram fatores cruciais para manutenção da reprodutibilidade de obtenção de materiais análogos ao carbono vítreo com reduzida presença de poros, uniformidade morfológica e estrutural e com condutividade térmica. Análises de DRXP e Raman revelaram que os materiais obtidos apresentam estrutura do carbono vítreo semelhante ao apresentado na literatura; as imagens de microscopia mostraram a reduzida presença de poros e a uniformidade superficial do material. A análise termogravimétrica foi decisiva para constatação da faixa de temperatura de maior perda de massa, de 300°C a 600°C, sendo, portanto, decisivo o emprego de uma reduzida taxa de aquecimento nessa janela de temperatura. A partir dos espectros de infravermelho, foi possível verificar a variação das intensidades das principais bandas, constatando o aumento na razão carbono/hidrogênio que evidencia o progresso da formação da estrutura gráfica turbostrática dos materiais de carbono com o aumento da temperatura. A técnica de voltametria cíclica possibilitou averiguar a condutividade elétrica dos materiais sintetizados e também verificar a resposta eletroquímica frente a um par redox.

Em relação aos materiais de carbono porosos, esses apresentaram poros micrométricos organizados evidenciados pelas análises de MEV ao passo que com as análises de MFA, verificou-se a influência da temperatura de tratamento na maior desorganização dos poros e rugosidade apresentada pelos materiais. A técnica de DRXP em ângulos baixos foi importante para sugerir um ordenamento de poros em escala nanométrica.

REFERÊNCIAS

- [1] PIERSON, H. O. Handbook of Carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties. Processing and Applications. Willian **Andrew Publishing / Noyes**, 1993.
- [2] SOLOMONS, T. W. G. Química orgânica. **John Wiley & Sons**. 7.ed, 2001.
- [3] FERRARI, P.E.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico Vítreo: Processamento e Aplicação. **Polímeros : Ciência e Tecnologia**. p. 22-30, 1998.
- [4] JENSEN, W. B. The origin of the term allotrope. **Jornal of Chemical Education**.v. 83, p. 838-839, 2006.
- [5] SHIRIVER, D.; ATKINS, P. Química Inorgânica.**Bookman** ed.4 . p. 340-344, 2008.
- [6] ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Mohs Hardness. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/387714/Mohs-hardness>> Acessado em 27/05/2012.
- [7] BURCHELL, T. D. Carbon Materials for Advanced Technologies. **Pergamon**. 1.ed, p. 1-566, 1999.
- [8] SRIKANTH, V. V. S. S. Review of advances in diamnond thin film synthesis. **Jornal of Mechanical Engineering Science**. p. 1-16, 2001.
- [9] PIERSON, H. O. Handbook of Carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and application. **Noyes Publication**. p. 383, 1993.
- [10] KWIECINSKA, B.; PETERSEN, H. I. Graphite, semi-graphite, natural coke and char classification – ICCP system. **Jornal of Coal Geology**. v. 57, p. 99-116, 2004.
- [11] SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid State Chemistry. 3.ed. **Taylor & Francis**, p. 1-486, 2005.
- [12] LIU, P.; GONG, K.; XIAO, P.; XIAO, M. Preparation and characterization of poly (vinyl acetate) – intercalated graphite side nanocomposite. **Jornal of Materials Chemistry**. v. 10, p. 933-935, 2000.
- [13] INAGAKI, M. New Carbons. Control of Structure and functions. **Elsevier: New York**. p. 30-57, 2000.

- [14] STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, V.; WU, Y.; NAGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of grapheme-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**. v. 45, p. 1558-1565, 2007.
- [15] GARCIA, I. A. G.; BENÍTEZ, A. P.; VERGARA, E. G. La nueva y sorprendente química Del carbono: Los fulerenos. **Science**. p. 24-28, 1991
- [16] KROTO, H.; HEATH, J. R. O` BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R.E. C₆₀: Buckmonsterfullerene. **Nature**. v. 318, p. 162-163, 1985.
- [17] KRATSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. **Nature**. v. 347, p. 354 – 358, 1990.
- [18] KROTO, H. W.; ALLAF, A. W. BALM, S. P. C₆₀: Buckmonsterfullerene. **Chemical Reviews**. v. 91, p. 1213 – 1235, 1991.
- [19] SAITO, S.; OSHIYAMA, A. Cohesive Mechanism and Energy bands od Solid C60. **Physical Review Letters**. p. 2637-2640, 1991.
- [20] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. v. 354, p. 56 – 58, 1991.
- [21] BADDOUR, C. E.; BRIENS, C. Carbon nanotubes: A review. **International Jornal of Chemical Reactor Engineering** .v. 3, p. 1-20, 2005.
- [22] THOSTENSON, E. T.; REN, ZHIFENG.; CHOU, T.W. Advaeances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology** v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- [23] DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface Science**. v. 500, p. 218-241, 2002.
- [24] WEST, R. A. Solid State Chemistry. **John Wiley & Sons**. 2 ed. p. 1-742, 1991.
- [25] FRANCIA, G. D.; MASSERA, E.; MIGLIETTA, M.; NASTI, I.; POLICHETTI, T. Il grafene: proprietà, tecniche di preparazione ed applicazione. **Studi & ricerche**. p. 59-67, 2011
- [26] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. **John Wiley & Sons**. 5.ed, p.3-567, 1978.
- [27] RAO, A. M.; RICHTER, E.; BANDO, S.; CHASE, B.; EKLUND, P. C.; WILLIAMS, K. A.; FANG, S.; SUBBASWAMY, R.; MENOS, M.; THESS, R.; SMALLEY, G.; DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, M. S. Diameter – selective Raman Scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. **Science** v. 275, p. 187-191, 1997.

- [28] NEMANICH, R. J. First and second-order Raman scattering from finite size crystals of graphite. **Physical Review**. v.20, N. 2, p. 392-401, 1979.
- [29] LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; AIROLD, V. J. A.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 24, n.2, p. 98-103, 2005.
- [30] HIURA, H.; EBBESEN, T. W.; TANIGAKI, K. Raman studies of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v.202, N.6, 1993.
- [31] TREACY, M. M.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally High Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**. v.381, p. 678-680, 1996.
- [32] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, V. I.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in atomically thin carbon films. **Science**. v. 306, p. 666-668, 2004.
- [33] RAO, C. N. R.; SOOD, A. K.; SUBRAHMANYAN, K. S.; GOVINDARAJ, A. Graphene: The New Two – Dimensional Nanomaterial. **Angewandte Chemie**. v. 48, p. 7752 – 7777, 2009.
- [34] RUAN, G.; SUN, Z.; PENG, Z.; TOUR, J. M. Growth graphene from food, insects and waste. **ACS NANO**. v. 30, N. 20, p.1-7, 2011.
- [35] GILGE, S.; HAN, S.; WANG, M.; WANG, K. L.; KANER, R. B. A chemical route to graphene for device applications. **Nano Letters**. v. 7, N. 11, p. 3394 – 3398, 2007.
- [36] BERGER, C.; SONG, Z.; LI, X.; WU, X.; BROWN, J.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; HEER, W. A. Electronic confinement coherence in patterned epitaxial graphene. **Science**. v. 312, p. 1191-1195, 2006.
- [37] HUANG, H.; CHEM, W.; CHEM, S.; WEE, A. T. S. Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC (0001). **ACS Nano**. v.2, N.2, p. 2513-2518, 2008.
- [38] AVOURIS, P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and devices. **Nanoletters**. v.10, p. 4285-4294, 2010.
- [39] SHAO, Y.; WANG, J.; WU, H.; LIU, J.; AKSAY, I. A.; LIN, Y. Graphene based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **Electroanalysis**. v.22, N.10, p. 1027-1036, 2010.
- [40] KIPLING, J. J.; SC, B.; M, A; D, PHIL. The properties and nature of adsorbent carbons. **Quarterly Reviews**. p. 1-26, 1956.
- [41] JAGER, C.; HENNING, TH.; SCHLOGL, R.; SPILLECKE, O. Spectral properties of carbon black. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 258, p. 161-179, 1999.

- [42] FRANKLIN, R. E. Crystalline growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Mathematical, Physical & Engineering Science**.v. 209, p. 196-218, 1951.
- [43] FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p. 22-30, 1998.
- [44] MCCREERY, R. L. Electroanalytical Chemistry, Bard, A. J.; **Dekker: New York**. v. 17, p. 221-374, 1991.
- [45] FITZER, E.; SCHAFER, W. The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resin. **Carbon**. v. 8, p. 353-364, 1970.
- [46] LEWIS, J. C.; REDFERN, B.; COWLAND, F.C. Vitreous Carbon as a crucible material for semiconductors. **Solid State Electronics**, v. 6, p. 251-254, 1963.
- [47] YAMADA, S.; SATO, H. Some physical properties of glassy carbon. **Nature**. N. 4812, p. 261-262, 1962
- [48] FITZER, E.; SCHAFER, W. The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resin. **Carbon**. v. 8, p. 353-364, 1970.
- [49] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. Structure of glassy carbon. **Nature**. v.231, p.175 – 176, 1971.
- [50] MALLEY, B. O.; SNOOK, I.; CULLOCH, D. Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data. **Physical Review B**. v. 57, N. 22, p. 148-157, 1998
- [51] HARRIS, P. J. F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. **Philosophical Magazine**. p. 3159-3167, v. 84, N. 29, 2004
- [52] NODA, T.; INAGAKI, M.; YAMADA, S. Glass-like carbons. **Jornal of Non-Crystalline Solids**. v. 1, p. 285-302, 1969.
- [53] CHUL, R. C.; LEE, K. H. Effect of processing parameters on the mechanical properties of carbonized phenolic resin. **Carbon**. v. 3, N.2, p. 247-249, 1992.
- [54] ZITTEL, H. E.; MILLER, F. J. A glassy – carbon electrode for voltametry. **Analytical Chemistry**. v. 37, N. 2, p. 200-203, 1965.
- [55] HOOGOLIET, J. C.; VAN OS, P. J. H. J.; MARK, E. J.; BENNEKOM, W. P. Modification of glassy carbon electrode surfaces with mediators and bridge molecules. **Biosensor & bioelectronics**. v. 6, p. 413-423, 1991.

- [56] PEDANO, M. L.; RIVAS, G. A. Immobilization of DNA on glassy carbon electrodes for the development of affinity biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 18, p. 269-277, 2003.
- [57] CARRALENO, V. S.; MENA, M. L.; CORTES, A. G.; SEDEÑO, P. Y.; PINGARRÓN, J. M. Development of a tirosinase biosensor based on gold nanoparticles – modified glassy carbon electrodes. Application to the measurement of a bioelectrochemical polyphenols index in wines. **Analytical Chimica Acta**. v. 528, p. 1-8, 2005.
- [58] JENKINS, G. M.; GRIGSON, J. The fabrication of Artifacts out of glassy carbon and carbon – fiber reinforced carbon for biomedical applications. **Jornal of Biomedical Materials Research**. v. 13, p. 371-394, 1979.
- [59] SCHAEFFER, W. D.; SMITH, W. R.; ROLLEY, M. H. Structure and Properties of Carbon Black. **Industrial and Engineering Chemistry**. p. 1721-1725, 1953.
- [60] JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopy characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**. v. 33, N. 17, p. 1561-1565, 1996
- [61] DONNET, J.B. Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites. **Carbon**. v. 20, p. 267-282, 1982.
- [62] WALKER, J. P.L.; THROWER, P.A. Chemistry and Physics of Carbon. **New York: Marcel Dekker**, p. 109-227, 1979.
- [63] CABOT. Negro de fumo para materiais de Fricção, 2008. Disponível em <<http://www.cabotcorp.com/wcm/download/enus/sb/CB%20for%20Friction%20Material%20PORT%20084319.pdf>> Acessado em 24/03/2012.
- [64] MARTINS, A. F.; NAPOLITANO, B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades Mecânicas e Dinâmico Mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.2, N. 3, p. 147-152, 2002.
- [65] JORDAM, L. R.; SHUKLA, A. K.; BEHRSING, T.; AVERY, N. R.; MUDDLE, B. C.; FORSYTH, M. Diffuse layer parameter influencing optimal fuel cell performance. **Jornal of Power Sources**. v. 86, p. 250-254, 2000.
- [66] BASHYAM, R.; ZELENCY, P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cell. **Nature**. v. 443, p. 63-66, 2006.
- [67] HORIKAWA, T. H.; KATSUHIKO, M.; OGAWA, K.; HAYASHI, J.; MUROYAMA, K. Preparation an characterization of the carbonized material of phenol-formaldeyde resin with addition of various organic substances. **Carbon**. v.41, p. 465-472, 2003.
- [68] MC ENANEY. Adsorption and Structure in Microporous Carbons. **Carbon**. v. 26, N. 3, p. 267-274, 1988.

- [69] FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**. v. 30, N. 2, p. 464-467, 2007.
- [70] RADOVIC, L. P. Chemistry and Physics of Carbons. **CRC Press**. v. 30, p. 1–262, 2008
- [71] JAGTOYEN, M.; THWAITES, M.; STENCEL J.; MC ENANEY, B.; DERBYSHIRE, F. Adsorbent Carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. **Carbon**. v. 30, N. 7, p. 1089-1096, 1997.
- [72] WILSON, J. Active carbons from coals. **Fuel**. v. 60, p. 823-831, 1981.
- [73] PERRIN, A.; CELZARD, J. F.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. Improved methane storage capacities by sorption on wet active carbons. **Carbon**. v. 42, p. 1249-1256, 2004.
- [74] SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C.; RAO, M. B. Activation carbon for gas separation and store. **Carbon**. v. 34, N. 1, p. 1-12, 1996.
- [75] GUTERL, C. V.; SAADALLAH, S.; JUREWICZ, K.; FRACKOWIAK, E.; REDA, M.; PARMENTIER, J.; PATARIN, J.; BEGUIN, F. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure. **Materials Science and Engineering**. p. 148-155, 2004.
- [76] XING, W.; QIAO, S. Z.; DING, R. G.; LI, F.; LU, G. Q.; YANG, Z. F.; CHENG, H. M. Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons. **Carbon**. v. 44, p. 216-224, 2006.
- [77] PONCE, C. L.; PLETCHER, P. The removal of Pb (II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell – The influence of the electrolyte medium. **Electrochimica Acta**. v. 41, N. 41, p. 533-541, 1996.
- [78] GALLEGOS, A. A.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, part 1. The eletrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions **Eletrochimica Acta**. v. 44, p. 853-861, 1998.
- [79] PROBSTLE, H.; SCHMITT, C.; FRICKE, J. Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels. **Jornal of Power Sources**. v. 105, p. 189 – 194, 2002.
- [80] PEKALA, R. W.; ALVISO, C. T.; KONG, F. M.; HULSEY, S. S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. **Jornal of Non-Crystalline Solids**. v. 145, p. 90–98, 1992.

- [81] BALZANI, VICENZO. Nanoscience and nanotechnology: A personal view of a Chemistry. **Chemistry at the nanoscale**. v. 1, N. 3, p. 278-283, 2005.
- [82] TOMA, H. E. A nanotecnologia das moléculas. **Química Nova na Escola**. N. 21, p. 1-7, 2005.
- [83] WHITESIDES, G. M.; GRZYBOWSKI, B. Self-Assembly at All Scales. **Science**. v. 295, p. 2418-2421, 2002.
- [84] ZENG, H. C. Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures. **Jornal of Materials Chemistry**. v. 16, p. 649-662, 2006.
- [85] KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. **Nature**. v. 359, p. 710-712, 1992.
- [86] BECK, J. C.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LENOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIAGINS, J. B.; SCHELENKER, J. K. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Jornal of the American Chemical Society**. v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- [87] HUO, QISHENG.; MARGOLESE, D. T.; CIESLO, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, T.E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCHY, G. D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposites Biphase Arrays. **Chemistry of Materials**. v. 6, p. 1176-1191, 1994.
- [88] YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline framework. **Nature**. p. 152-155, 1998.
- [89] RYOO, R.; JOO, S. H.; JUM, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template – Mediated Structural Transformation. **The Jornal of Physical Chemistry**. v. 103, N. 37, 1999.
- [90] ZHANG, F.; MENH, Y.; GU, D.; YAN, Y.; YU, C.; TU, B.; ZHAO, D. A Facile Aqueous Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Polymers and Carbon Frameworks with *Ia3d* Bicontinuous Cubic Struture. **Jornal of the American Chemical Society**. v. 127, p. 13508-13509, 2005.
- [91] MENG, Y.; GU, D.; ZHANG, F.; SHI, H. Y.; LI, Z.; YU, C.; TU, B.; ZHAO, D. Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks : Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation. **Angewandte Chemie**. v. 44, p. 7053-7059, 2005.

- [92] FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**. v. 39, p. 937-950, 2001.
- [93] PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitor. **Jornal of Power Sources**. v. 157, p. 11-27, 2006.
- [94] HARTMANN, M.; VINU, A.; CHANDRASEKAR, G. Adsorption of Vitamin E on mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**. v. 17, p. 829-833, 2005.
- [95] ARMANDI, M.; BONELLI, B.; BOTTERO, I.; AREÁN, C. O.; GARRONIC, E. Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 103, p. 150-157, 2007.
- [96] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. Structure of glassy carbon. **Nature**. v. 231, p. 175-176, 1971.
- [97] STUTTS, K. J.; KOVACH, P. M.; KUHR, W. G.; WIGHTMAN, M. Enhanced Electrochemical Reversibility at heat – treated glassy carbon electrodes. **Analytical Chemistry**. v.55, p. 1632-1634, 1983.
- [98] MENG, Y.; GU, D.; ZHANG, F.; SHI, Y.; CHENG, L.; FENG, D.; WU, Z.; CHEN, Z.; WAN, Y.; STEIN, A.; ZHAO, D. **Chemistry of Material**. v.18, p. 4447-4464, 2006.
- [99] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. Caracterização de polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. **E-paper serviços editoriais Ltda**, 2001.
- [100] AIERBE, G. A.; ECHEVERRIA, J. M.; MARTIN, M. D.; MONDRAGON, I. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resin catalyzed with amine. **Polymer**. v. 41, N. 15, p. 6797-6802, 1998.
- [101] LOUSTALOT, M. F. G.; LARROQUE, S.; GRENIER, P. Phenolic resins. 5. Solid state physicochemical study of resoles with variable F/P ratios. **Polymers**. v. 37, N. 4, p. 639-650, 1996.
- [102] LOUSTALOT, M. F. G.; LARROQUE, S.; GRENIER, P. Phenolic resins. 3. Solid state physicochemical study of resoles with variable F/P ratios. **Polymers**. v. 37, N. 6, p. 939-953, 1996.
- [103] BRAIN, D. R.; WAGNER, J. D. Molecular weight distribution of phenol – formaldehyde resols by high performance gel permeation chromatography. **Polymer**. v. 25, p. 403 – 404, 1984.
- [104] PROKAI, L.; SIMONSICK, W. J. Direct mass spectrometric analysis of phenol–formaldehyde oligocondensates: A comparative desorption ionization study. **Macromolecules**. v. 25, p. 6532 – 6539, 1992.

- [105] RICCARDI, C. C.; AIERBE, G. A.; ECHEVERRÍA, J. M.; MONDRAGON, I. Modelling of phenolic resin polymerization. **Polymer**. v. 43, p. 1631 – 1639, 2002.
- [106] MORTERRA, C.; LOW, M. J. D. IR Studies of Carbons–VII. The Pyrolysis of a Phenol – Formaldeyde Resin. **Carbon**. v. 23, p. 525-530, 1985.
- [107] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. **John Wiley & Sons**. 5.ed, 1991.
- [108] POLJANSEK, I.; KRAJNC, M. Characterization of Phenol–Formaldeyde Prepolymer Resins by in line FT-IR Spectroscopy. **Acta Chimica Slovenica**. v. 52, p. 238-244, 2005.
- [109] GEIM, A. K., NOVOSELOV K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**. v.6, p. 183-191, 2004.
- [110] BARD, J. A. Electroanalytical Chemistry. A series of Advances. **Morcel Dekker**. v. 17, p. 221-364, 1991.
- [111] SHYONG, S.; CHR, V.G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resins based carbon/carbon composites during pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**. v. 73, p.162-169, 2002.
- [112] SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.; DRESSELHOUS, G.; DRESSELHOUS, M. S.; PIMENTA, M. A. Probing phonon dispersion relations of graphite by Double ressonance Raman scattering. **Physical Rewiew Letters**. v.88, p. 2740-1 – 27401-4, 2002.
- [113] NEMANICH, R. J. First and second-order Raman scattering from finite size crystals of graphite. **Physical Review**. v.20, N. 2, p. 392-401, 1979.
- [114] LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; AIROLD, V. J. A.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 24, N.2, p. 98-103, 2005.
- [115] HIURA, H.; EBBESEN, T. W.; TANIGAKI, K. Raman studies of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v.202, N.6, 1993.
- [116] FITZER, E.; SCHAEFER, W.; YAMADA, S. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. **Carbon**. v.7, p.643 – 648, 1969.
- [117] MORIGUCHI, I.; OZONO, A.; MIKURIGO, K.; TERAOKA, Y.; KAGAWA, S.; KOMODA, M. Micelle–templated Mesophases of Phenol–Formaldeyde Polymer. **Chemistry Letters**. p. 1171 – 1172, 1999.

- [118] NODA, T.; INAGAKI, M.; YAMADA, S. Glass-like carbons. **Jornal of Non-Crystalline Solids**. p. 285-302, 1969.
- [119] FENG, I.; KARWEIK, D. H.; KUWANA, T. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. **Jornal of Electroanalytical Chemistry**. v.189, p. 59-72, 1985.
- [120] HADI, H.; ROUHOLLAHI, A.; TAIDY, F.; YOUSEFI, M. Cyclic voltammetric studies of a pyrolytic carbon film electrode and the effect of laser irradiation. **Electoanalysis**. v. 19, p. 668-673, 2007.
- [121] CHEM, P.; MCCREERY. Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. **Analytical Chemistry**. v.68, p.3958-3960, 1996.
- [122] GOSSER, D. K. Cyclic voltammetry. Simulation and analysis of reaction mechanisms. **VCH Publishers**, 1994.
- [123] YANG, J.; Analytical electrochemistry. **John Wiley & Sons**. 2.ed, 2000.
- [124] ZITTEL, H.E.; MILLER, F. J. A Glassy carbon electrode for voltametry. **Analytical Chemistry**. v. 37, p. 200-2003, 1965.