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

VERSÃO CORRIGIDA

“Obtenção e caracterização de compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/sílica usando método sol-gel”

Jane Karla de Faria Borges Machado

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**.

Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Machado, Jane Karla de Faria Borges

Obtenção e caracterização de compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/sílica usando método sol-gel. Ribeirão Preto, 2013.

150 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Oliveira, Herenilton Paulino.

1. Carbono vítreo.
2. Compósito híbrido.
3. Eletrodo de Carbono vítreo cerâmico.
4. Processo sol-gel.

*Agradeço primeiramente a Deus, por me
iluminar e capacitar nessa caminhada.*

Ao meu esposo Robson, e aos meus filhos Felipe e Lucas. Obrigada pelo apoio, paciência e compreensão em todos os momentos.

Aos meus pais, José Luis e Anaclair. Obrigada pela dedicação e torcida a cada etapa concluída.

Aos amigos do coração Dulce, Dulcinéia, Gilna, Milena e Nilsa. Agradeço pela amizade e pelas orações e intercessões que vocês fizeram por mim em todo tempo.

*Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira,
agradeço pela orientação, oportunidade, confiança
e amizade dedicada durante estes anos de
trabalho.*

*Desejo que a luz de Deus ilumine seu
caminho, te conduzindo em sua jornada. E quando
você achar que não tens mais forças para
caminhar, não te preocupe, pois é nessa hora que
Ele te carregará no colo.*

Agradecimentos

- ❖ Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP por ter permitido a execução deste trabalho. E aos seus docentes pela contribuição em minha formação acadêmica.
- ❖ Aos Profs. Dr. Gregoire Jean François Demets e Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli, pelas importantes sugestões e contribuições feitas no meu exame de qualificação.
- ❖ Aos funcionários da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, em especial, Rodrigo e Lourivaldo, pela atenção, amizade e auxílio na realização das análises de MEV, DRX e TG.
- ❖ Em especial aos amigos do laboratório, Aline, João, Marcela, Laura e Gleyce, que tiveram comigo em todas as etapas, torcendo e colaborando com dicas e sugestões. E a todos os demais que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.
- ❖ Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi e Dr. Omar José de Lima pela ajuda, contribuições e amizade.
- ❖ E a todos que mesmo no anonimato acreditaram em mim e torceram por essa conquista.
- ❖ A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao apoio financeiro concedido pela FAPESP e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, fornecido ao meu orientador.

Índice Analítico

Índice de Figuras.....	I
Resumo	V
Abstract.....	VI
Capítulo 1. Introdução	7
1.1 Organização da Tese	7
1.2 Motivação e Objetivos	8
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	10
2.1 Carbono Vítreo	10
2.2 Estrutura do Carbono Vítreo	12
2.3 Tipos de Carbono Vítreo	15
2.3.1 Carbono Vítreo Reticulado	15
2.3.2 Carbono Vítreo Monolítico	20
2.3.3 Carbono Polimérico Vítreo	23
2.4 Resina Fenólica.....	24
2.4.1 Resinas Fenólicas comerciais	24
2.4.2 Resinas Fenólicas Novolaca	245
2.4.3 Resinas fenólicas do tipo resol.....	28
2.4.4 Degradação térmica da resina fenólica.....	31
2.5 Sílica gel e Processo sol-gel	33
2.5.1 Sílica gel.....	33
2.5.2 Processos sol-gel	36
2.6 Compósitos híbridos de carbono	44
2.6.1 Compósito carbono/sílica	44
2.6.2 Compósitos híbridos de carbono polimérico vítreo/sílica	47
2.7 Eletrodos de Carbono.....	48
2.7.1 Eletrodo Compósito de Carbono grafite/ sílica	48
2.7.2 Eletrodo compósito de carbono vítreo/sílica.....	50
2.7.3 Bateria de íon Lítio/sílica	51

Capítulo 3. Obtenção de carbono polimérico vítreo/sílica a partir de resina fenólica comercial pura e modificada com TEOS53

3.1 Introdução.....	53
3.2 Procedimento Experimental	54
3.2.1 Materiais e Métodos	54
3.2.2 Caracterização	56
3.3 Resultados e Discussão.....	58
3.3.1 Análise Termogravimétrica.....	58
3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	67
3.3.3 Difração de raios-X.....	74
3.3.4 Espectroscopia Raman	77
3.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	80
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	80
3.3.7 Voltametria Cíclica	82

Capítulo 4. Compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/sílica a partir de resina fenólica sintetizada com diferentes precursores de alcóxidosilanos.86

4.1 Introdução.....	86
4.2 Procedimento Experimental	89
4.2.1 Materiais e Métodos	89
4.2.2 Preparação da Resina Fenólica	90
4.2.3 Preparação do compósito de resina fenólica/sílica	90
4.2.4 Preparação do eletrodo de carbono Polimérico Vítreo Cerâmico	92
4.3 Resultados e Discussão.....	93
4.3.1 Análise Termogravimétrica.....	93
4.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV-TF).....	102
4.3.3 Difração de raio-X	106
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	111
4.3.5 Voltametria Cíclica	114

Capítulo 5. Conclusão e Perspectivas Futuras.....134

5.1 Conclusão.....	134
5.2 Perspectivas Futuras	135

Referências Bibliográficas137

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo [5].....	12
Figura 2: Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não - grafitizável baseado no fulereno [13].	13
Figura 3: Imagem de HRTEM do carbono vítreo comercial. (a) 1000 °C e (b) 3000 °C [13].	14
Figura 4: Carbono Vítreo Reticulado disponível em várias formas e porosidades. Fonte: ERG Aerospace Corporation [18].....	16
Figura 5: Amostras de CVM Utilizado para construção de eletrodos de trabalho para experimentos em eletroquímica. Fonte: TOKAI CARBON CO., LTD [10].	20
Figura 6: Reação de formação de um pré-polímero fenólico do tipo novolaca. (A) Protonação do grupo metil do metileno glicol; (B) Reação de substituição Eletrofílica aromático na posição “orto”[33].	27
Figura 7: Formação de um carbocátion intermediário de metil-fenol e a reação com fenol para formação de bisfenol metílico[33].....	27
Figura 8: Estrutura do polímero com ligações cruzadas com a adição de HMTA [36].	28
Figura 9: Formação do íon fenolato por catálise básica (A) e reação de adição eletrofílica na posição “orto” do anel (B) [33].....	29
Figura 10: Formação de derivados orto-hidroximetilfenol e para-hidroximetilfenol [36].	30
Figura 11: Formação da ligação cruzada para obtenção da resina fenólica após a cura [36].	31
Figura 12: Degradação térmica da resina fenólica [19, 40].	32
Figura 13: Esquema da estrutura da sílica. Em destaque os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3) [48].	35
Figura 14: Esquema simulando a desidratação e desidroxilação através do tratamento térmico dos grupos silanóis da sílica [49].....	36
Figura 15: Representação do processo sol-gel e tipos de materiais que podem ser obtidos [51].....	37
Figura 16: Fórmulas estruturais de alcoxisilanos usados no método sol-gel [45].....	39
Figura 17: Reação de policondensação e formação da rede polimérica de sílica [45].	40

Figura 18: Mecanismo de Hidrólise por catálise básica segundo reação S_N2 [54]...	41
Figura 19: Estrutura de sílica obtida em catálise ácida e básica [51].	43
Figura 20: Fluxograma das etapas para preparo do CPV e do CPV/SiO ₂ [78].....	56
Figura 21: Análise Termogravimétrica resina fenólica pura em atmosfera de nitrogênio (N ₂), (A) Curva TG/DTG e (B) Curva TG/DTA.	59
Figura 22: Análise Termogravimétrica do CPV. (A) TG/DTG/DTA em atmosfera oxidante (ar sintético); (B) TG/DTA em atmosfera de nitrogênio.....	62
Figura 23: Análise termogravimétrica de RF/SiO ₂ . (A) Curvas de TG da resina com diferentes concentrações de TEOS, e curva DTG da amostra RF/SiO ₂ 10% em atmosfera N ₂ . (B) Curva TG/DTA da RF/ SiO ₂ 10%.....	64
Figura 24: (A) Curva TG/DTG e DTA do compósito CPV_TEOS 10% em atmosfera e oxidante (ar sintético) e (B) Curva TG e DTA em atmosfera de nitrogênio (N ₂).	66
Figura 25: Espectros IV das amostras RF em temperatura de cura 60 °C.....	68
Figura 26: Espectros IV das amostras RF/SiO ₂ . (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 7,5%; (d) 10%; (e) 15% de TEOS em temperatura de 60 °C.....	70
Figura 27: Espectros IV do RF/TEOS 10% com diferentes temperaturas de aquecimento (a) 60 °C (b) 400 °C; (c) 800 °C.	71
Figura 28: Espectro IV do CPV_TEOS 10% após tratamento térmico de 1100 °C. .	73
Figura 29: DRX das amostras de CPV/SiO ₂ , (a) CPV_TEOS 5%, (b) CPV_TEOS 7,5%, (c) CPV_TEOS 10%, após tratamento térmico de 1100 °C.	76
Figura 30: Espectro Raman do CPV_TEOS 10%	79
Figura 31: Análise de EDS e o Mapeamento da amostra CPV_TEOS 10%.	80
Figura 32: Imagem do CPV_TEOS 7,5% polido, e MEV da superfície com ampliação 75X.....	81
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura do CPV/SiO ₂ . (a) CPV_TEOS 7,5%; (b) CPV_TEOS 10%.....	81
Figura 34: Voltametria Cíclica do CPV em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ 4,0 mmol L ⁻¹ /KCl 0,4 mol L ⁻¹ , $v = 25$ mV s ⁻¹	84
Figura 35: Voltametria Cíclica do CPV_TEOS 7,5% em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ 4,0 mmol L ⁻¹ /KCl 0,4 mol L ⁻¹ , $v = 25$ mV s ⁻¹	85
Figura 36: Estratégias de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes, II) preparação de nanopartículas in situ e III) polimerização da matriz polimérica in situ [64].	87

Figura 37: (a) Imagem compósito híbrido de resina fenólica/sílica após cura 60°C; (b) compósito híbrido CPV/SiO ₂ triturado após pirólise de 1100 °C.	92
Figura 38: Imagem do eletrodo CPVC confeccionado com tubo de teflon com o contato de fio de cobre.	93
Figura 39: Análise Termogravimétrica das amostras RF/SiO ₂ em atmosfera de N ₂ . (A) curvas TG RF/TEOS 10 e 15%, curva DTG RF/TEOS 15%. (B) curva TG/DTA RF/TEOS 15%.	95
Figura 40: Curvas TG do CPV e CPV_TEOS 15% em atmosfera de ar sintético (—) e atmosfera de nitrogênio (- -).	97
Figura 41: Curvas DTA da resina fenólica pura (RF), resina/sílica (RF/TEOS 15%), CPV e CPV_TEOS 15%.	98
Figura 42: Análise Termogravimétrica do CPV_VTES 10% em atmosfera de N ₂ . (A) Curva TG/DTG, (B) TG/DTA.	100
Figura 43: Curva TG/DTA do compósito híbrido CPV_VTES 10% em atmosfera de ar sintético.	101
Figura 44: Espectro IV dos compósitos híbridos de resinas/sílica. (a) RF/TEOS 7,5%, (b) RF/TEOS 10%; (c) RF/TEOS 15% e (d) RF/TEOS 50%.	102
Figura 45: Espectro IV após pirólise de 1100°C, (a) CPV_TEOS 15%, (b) CPV_PURO.	103
Figura 46: Espectro IV do CPV_VTES após pirólise a 1100 °C. (a) CPV_VTES 7,5%, (b) CPV_VTES 10%, (c) CPV_VTES 15%, (d) CPV_VTES 50%.	104
Figura 47: DRX das amostras de CPV e CPVC com TEOS em diferentes concentrações (a) CPV, (b) CPV_TEOS 7,5%, (c) CPV_TEOS 10%, (d) CPV_TEOS 15%, (e) CPV_TEOS 50%.	107
Figura 48: DRX das amostras de CPV e CPV/SiO ₂ com VTES em diferentes concentrações (a) CPV, (b) CPV_VTES 7,5%, (c) CPV_VTES 10%, (d) CPV_VTES 15%, (e) CPV_VTES 50%.	108
Figura 49: Difratogramas DRX das amostras CPV e CPV com diferentes precursores. (A) CPV, CPV_TEOS 15% e CPV_VTES 15%; (B) CPV_TEOS 15% após pirólise de 1100 °C e aquecimento acima de 1200 °C.	110
Figura 50: Imagem de MEV e EDS dos compósitos. (a) CPVC PURO; (b) CPV_TEOS 7,5%; (c) CPV_TEOS 15%; (d) CPV_VTES 15%, com suas respectivas tabelas de percentagem de massa de C, O e Si.	112
Figura 51: Voltamogramas cíclicos do CPV_TEOS 15% em solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 4,0 mmol L ⁻¹ /KCl 0,4 mol L ⁻¹ . (A) velocidades de varredura: a) v = 10 mV s ⁻¹ , b) v = 25 mV s ⁻¹ , c) v = 50 mV s ⁻¹ , d) v = 100 mV s ⁻¹ . (B) Curvas da intensidade de corrente I _{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura.	115

- Figura 52:** Voltamograma cíclico do CPV_TEOS com diferentes concentrações do precursor em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ /KCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. (a) CPV_TEOS 15%, (b) CPV_TEOS 7,5%, (c) CPV_TEOS 10%. 117
- Figura 53:** Voltamogramas cíclicos do CPV-VTES 15% em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ /KCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. (A) diferentes velocidades de varredura: (a) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, (b) $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, (c) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (d) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Curvas da intensidade da corrente I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura. . 118
- Figura 54:** Voltamograma cíclico do CPV_VTES com diferentes concentrações do precursor em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (a) CPV_VTES 7,5%, (b) CPV_VTES 10%, (c) CPV_VTES 15% e (d) CPV_VTES 50%. 119
- Figura 55:** Voltametria cíclica dos eletrodos em diferentes soluções eletrolíticas de íons cloreto de Li^+ , Na^+ , e K^+ . (a) CPV; (b) CPV_TEOS 10%; (c) CPV_VTES 10%. 128
- Figura 56:** Voltametria cíclica de eletrodos compósitos de CPV_TEOS e CPV_VTES em diferentes concentrações em solução eletrolítica orgânica. 130
- Figura 57:** Gráfico representativo do acumulo de carga nos eletrodos utilizando solvente aprótico 130
- Figura 58:** Voltamogramas cíclicos de eletrodos compósitos de CPV_TEOS e CPV_VTES em solução $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferroceno em acetonitrila. Coluna (A) em diferentes velocidades de varredura: a) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, b) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, c) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Coluna (B) Curvas da intensidade de corrente I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura 132

Resumo

Compósitos de Carbono Polimérico Vítreo/sílica foram preparados por carbonização de resinas fenólicas e sílica xerogel. A idéia por trás deste estudo é a obtenção de um eletrodo composto através da polimerização simultânea de oligômeros de fenol-formaldeído e monômeros de tetraetoxisilano ou viniltriethoxisilano formando uma rede de polímero híbrido utilizando a abordagem do método sol-gel, seguido de aquecimento controlado por pirólise até 1100 °C. A metodologia proposta permite obter vidro monolítico isotrópico e eletrodos compósitos de carbono/sílica com elevada quantidade de carbono (esses eletrodos são conhecidos também como compósitos vítreos cerâmicos e contém até 85% em massa de carbono e 15% em massa de sílica) com base em resinas termofixas fenol-formaldeído e sua aplicação como eletrodo de trabalho. A caracterização dos monólitos sintetizados foi efetuada por meio de análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva de raios-X, difração de raios-X do pó, espectroscopia Raman e infravermelho. As propriedades eletroquímicas foram avaliadas por voltametria cíclica. O mapeamento da energia dispersiva de raios-X indica que a sílica (presença confirmada pelos padrões de difração de raios-X) esta dispersa na matriz de carbono vítreo. Além disso, observou-se a presença de sílica (cristalitos de cristobalita) no compósito. Os eletrodos foram avaliados quanto à sua reatividade de transferência de elétrons em sistemas eletrólito aquoso com o ferroceno e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, assim como o seu comportamento em diferente eletrólito de suporte.

Abstract

Polymeric glassy carbon/silica composites were prepared by carbonization of phenolic resins and silica xerogel. The idea behind this study is to obtain a composite electrode through the simultaneous polymerization of phenol-formaldehyde oligomers and tetraethoxysilane or vinyltriethoxysilane monomers forming an interpenetrating hybrid polymer network using the sol-gel method, followed by controlled heating up to 1100°C in an oxygen-free environment. The proposed method allows to obtain monolithic glass composite electrodes isotropic carbon / silica with high amounts of carbon (these electrodes are also known as vitreous ceramics and composites containing up to 85% by weight carbon and 15 wt% silica)-based thermosetting phenol formaldehyde resin and its application as a working electrode. The characterization of the as-synthesized monoliths was carried out by thermal analysis, scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, X-ray powder diffraction, infrared and Raman spectroscopies, and the electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry. X-ray dispersive energy mapping indicates that the silica (presence confirmed by X-ray diffraction patterns) is dispersed in the glassy carbon matrix. In addition, it was shown the presence of silica phase (cristobalite) in the composite. The electrode were evaluated for their electron transfer reactivity with ferrocene and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ systems in aqueous electrolyte, as well as their behavior in different support electrolyte.

1.1 Organização da Tese

O trabalho encontra-se organizado da seguinte forma:

Capítulo 1. Consiste em uma breve apresentação da Tese com uma relação de cada capítulo. Os principais pareceres que levaram a motivação do trabalho e os objetivos gerais e específicos.

Capítulo 2. Apresenta uma revisão bibliográfica dos materiais de carbono vítreo e dos diferentes tipos de carbono vítreo: Carbono Vítreo Reticulado (CVR), Carbono Vítreo Monolítico (CVM), e Carbono Polimérico Vítreo (CPV), bem como suas propriedades e aplicações em diversas áreas. Ainda neste capítulo, foi realizado um estudo das propriedades e do tratamento térmico da resina fenólica utilizada como precursor da matriz polimérica do carbono vítreo. Foi também realizada uma breve revisão sobre sílica gel e processo sol-gel, uma vez que este foi o método utilizado para a obtenção de compósitos de carbono/sílica. Vale ressaltar que houve uma revisão de materiais compósitos de carbono/sílica, e de eletrodos feitos com esses materiais.

Capítulo 3. Este capítulo ficou destinado ao processo de obtenção do carbono vítreo a partir da carbonização de resinas fenólicas comerciais puras e modificadas com TEOS. Para a caracterização utilizaram-se diferentes técnicas. Ainda aqui, foi descritos o procedimento experimental e os resultados/discussão.

Capítulo 4. Nesse capítulo, foi detalhada a síntese da resina fenólica com adição de alcóxissilano junto ao meio, com o objetivo de obter um compósito híbrido de matriz

carbônica com a sílica. Após a descrição da síntese, o material foi caracterizado e os resultados foram apresentados.

Capítulo 5. Para finalizar, este capítulo traz as conclusões gerais e específicas das propriedades dos materiais que foram obtidos pelas diferentes rotas e as perspectivas futuras.

1.2 Motivação e Objetivos

A motivação inicial desse trabalho foi o interesse nas excelentes propriedades físicas e químicas do carbono vítreo. Este material é caro e de difícil processamento. Um eletrodo pode custar até U\$ 480 e só é encontrado por importação. Possui diversas aplicações em diferentes setores tais como, na saúde pública (válvulas cardíacas), engenharia (cadinhos), meio ambiente (eletrodos) e aeroespacial [1]. Sendo assim, esse material despertou em nosso grupo de pesquisa o interesse em investigar diferentes métodos de obtenção do carbono vítreo mais barato e que mantenham propriedades desejáveis. A idéia inicial foi obter compósito de carbono/sílica utilizando tratamento térmico em temperaturas mais baixa, portanto mais barato e com a vantagem de manter as propriedades, por exemplo, a condutividade elétrica, a boa resistência mecânica, térmica e corrosiva, que podem ser usados dentro da eletroquímica como sensores modificados e possivelmente como ânodo de bateria de lítio [2-4].

Portanto, um dos objetivos desse trabalho é estabelecer uma rota de obtenção direta de carbono polimérico vítreo (CPV) e compósito de carbono polimérico vítreo/sílica (CPV/SiO₂) utilizando resina fenólica comercial pura e modificada com precursor alcóxissilano tetraetilortosilicato (TEOS). O outro objetivo é

a síntese e a caracterização da resina fenólica fenol-formaldeído com adição de precursor alcóxissilano para reação de polimerização orgânico-inorgânica *in-situ* usando o método sol-gel sem catalisadores.

Os objetivos específicos desse trabalho visaram estudar:

- ✓ A influência de diferentes precursores alcóxissilano (TEOS e VTES) em diferentes concentrações, nas propriedades morfológicas e eletroquímicas da matriz de carbono.
- ✓ Comparação do compósito C/SiO₂ obtido com resina fenólica comercial com o obtido pela resina fenólica sintetizada.

2.1 Carbono Vítreo

O carbono vítreo é um material isotrópico, não grafitizável, formado pela carbonização de determinados polímeros, normalmente originados de precursores poliméricos ricos em oxigênio, como por exemplo, celulose, cloreto de polivinilideno (PVDC) e resinas fenólicas (RF). Vale ressaltar que esse processo de carbonização deve ser lento, devido à liberação de gases e contração volumétrica [5].

O nome vem de suas propriedades físicas e químicas, pois apresenta uma estrutura carbônica derivada de cadeia polimérica e sua aparência vítrea é semelhante à estrutura do vidro. Caracterizam-se por sua estrutura atômica de curta distância, com arranjo atômico desordenado, denominado como sólido amorfo [6, 7].

O carbono vítreo foi obtido inicialmente em 1957, a partir da celulose pela General Electric Company, para ser utilizado em reatores nucleares. Por apresentar propriedades, tais como, brilho metálico, resistência à alta temperatura (gás inerte ou vácuo até 3000°C), extrema resistência à corrosão por ácido, agentes alcalinos e substâncias oxidantes fortes como o oxigênio em temperaturas acima de 600°C, boa condutividade elétrica, boas propriedades mecânicas, baixa densidade, alta pureza e estrutura não cristalina impermeável a gases [5], constatou-se que o carbono vítreo é um material interessante para diferentes áreas como tecnologia médica e biotecnologia, tratamento de resíduos, automobilística, engenharias espacial e naval, etc [8]. Outras características atrativas do carbono vítreo, como baixa massa específica com boa estabilidade química e biocompatibilidade fazem com que este material seja utilizado, por exemplo, como refratário, moderador para reatores nucleares, matriz de compósitos carbono/carbono de turbinas de foguetes e válvulas cardíacas [9].

A Tabela I fornece algumas propriedades específicas do carbono vítreo produzido pela empresa, Tokai Carbon CO., LTD. [10].

Tabela I. Propriedades específicas do carbono vítreo (CV) [10].

Propriedade	CV
Densidade (g/cm ³)	1,51
Resistividade Elétrica ($\mu\Omega\text{m}$)	42
Resistência à Flexão (MPa)	147
Dureza (-)	120
Impureza (ppm)	> 2
Condutividade Térmica (W/mK)	5,8

Segundo Jenkins [5], para produção de carbono vítreo são utilizados com frequência carbonos poliméricos, derivados de celulose ou fibras de celulose e derivados de álcool furfurílico e resinas fenólicas, classificados como resinas termorrígidas. Davidson e Losty (1963) desenvolveram o processo de utilização de fibras de celulose para obtenção de carbono vítreo. Vale dizer que as mesmas são utilizadas, pois não sofrem degradação ou fusão durante o processo de carbonização. Os outros carbonos poliméricos termorrígidos são usados como material ligante e impregnante de carbono e grafite, em componentes essenciais em eletrodos, e são grafitizados a temperatura de 2700 °C. Os eletrodos feitos com esses ligantes são classificados como rígido. Esse termo é usado para cadeias não grafitizável, ou seja, materiais resistentes a altas temperaturas [5].

As resinas termorrígidas são bastante utilizadas em função dos teores elevados de carbono fixo, da ordem de 50% em massa em relação à matéria-prima inicial e o alto grau de ligações cruzadas [5].

A carbonização de resinas fenólicas resulta em elevada microporosidade, com a quantidade máxima de microporos abertos em temperaturas de 700 a 800 °C. Em temperaturas de carbonização maiores ocorre uma queda da quantidade desses poros. Controlando o processo de carbonização na formação de uma estrutura porosa, pode-se obter materiais com inúmeras aplicações, o que inclui suporte para catálise, peneira molecular e a investigação de processos de adsorção [5].

2.2 Estrutura do Carbono Vítreo

De acordo com o modelo de Jenkins-Kawamura [5], o carbono vítreo apresenta estrutura em forma de célula globular, representado na Figura 1, onde os planos grafíticos se encontram na forma de longas fitas que se entrelaçam e se conectam, formando uma rede complexa, representada pela confluência forte e pelo empilhamento dos planos (L_c), denominado de confluência fraca [7]. Tal fato proporciona assim, uma estrutura tridimensional, isotrópica, com poros internos, denominada de estrutura turbostrática, impermeável a gases, com baixa cristalinidade e baixa reatividade [11].

Figura 1: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo [5].

Através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e simulações em computador, foi obtida a nanoestrutura do carbono vítreo, representada na Figura 2, cujo modelo resultante proposto está relacionado às estruturas que contém fulereno [12]. Estabeleceu-se, também, uma diferença na microestrutura do carbono vítreo preparado em baixas e em elevadas temperaturas de carbono vítreo comercial [12, 13], apresentado na Figura 3.

Figura 2: Ilustração esquemática de um modelo para a estrutura do carbono não - grafitizável baseado no fulereno [13].

Figura 3: Imagem de HRTEM do carbono vítreo comercial. (a) 1000 °C e (b) 3000 °C [13].

De acordo com este modelo, a microestrutura do carbono vítreo obtido em temperaturas mais baixas (~ 1000 °C) consiste em camadas de uma única fita de carbono firmemente entrelaçada, com nanoporos da ordem de 1 nm de diâmetro. Já o carbono vítreo obtido com temperaturas mais elevadas (>2000 °C, por exemplo), apresenta poros maiores, limitados por paredes curvadas contendo de duas a quatro camadas planas [8, 10].

A presença de poros nos materiais tem efeito significativo em muitas características, tais como, massa específica e área superficial. Propriedades como módulo de elasticidade e resistência mecânica, de uma maneira geral são afetadas diretamente pela presença de poros, tornando-as inferiores quando comparadas a material isento de poros [14].

O carbono vítreo é comumente caracterizado através do tamanho de seus cristalitos na direção do plano basal (L_a), determinado por espectroscopia Raman, pelo tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c), determinado por difratometria de raios-X, e também pelo valor do espaçamento interplanar referente ao plano 002 (d_{002}). Quando comparado com a grafita, ocorre um aumento no valor de d_{002} [15], devido à formação de ligações entre os planos grafíticos que compõe o material, essas ligações carbono/carbono aparecem de forma cruzada entre os planos e provocam grandes variações estruturais, conseqüentemente. Dentre estas variações cita-se a estrutura complexa do carbono que confere aspectos rígidos e amorfos, similares a composto vítreo.

De maneira geral, as propriedades do carbono vítreo dependem do precursor e de sua preparação, bem como do processo de carbonização e da temperatura de tratamento térmico ao qual é submetido. Há três tipos de carbono vítreo: Carbono Vítreo Reticulado (CVR), Carbono Vítreo Monolítico (CVM), e Carbono Polimérico Vítreo (CPV).

2.3 Tipos de Carbono Vítreo

2.3.1 Carbono Vítreo Reticulado

O carbono vítreo reticulado (CVR) é uma forma macroporosa dos carbonos poliméricos, com elevada área superficial e estrutura rígida, obtido pela carbonização de polímeros na forma expandida ou de materiais geradores de poros, como espumas de poliuretano, consistindo assim, um caso particular do carbono vítreo [1]. Este material foi desenvolvido em 1976 pela Chemotronics Internacional

Ann-Arbor, Michigan (atualmente é fabricado pela Fluorcarbono Co., Anaheim, Califórnia) e utilizado para várias aplicações, que incluem filtração, isolamento a alta temperatura, controle acústico e outros. Sua estrutura especial física e química tem atraído a atenção de grupos de pesquisa para estudar diferentes aplicações eletroquímicas do CVR [16].

O CVR apresenta diferentes tamanhos de poros e por consequência, alta área superficial em relação ao seu volume e baixa massa específica aparente ($\sim 0,05 \text{ g/cm}^3$). Esse material se caracteriza, também, por possuir baixo coeficiente de condutividade térmica e resistência ao choque térmico, conservando sua resistência mecânica a temperaturas de até 2800°C , em atmosfera inerte. Além disso, o material apresenta fácil manipulação na obtenção de peças e não há restrições de tamanhos ou formatos, como representado na Figura 4 [17].

Figura 4: Carbono Vítreo Reticulado disponível em várias formas e porosidades. Fonte: ERG Aerospace Corporation [18].

A resistência química, física e a baixa massa específica desse tipo de material atendem as especificações da tecnologia espacial para a proteção térmica de aeronaves como, por exemplo, a sua utilização no projeto do ônibus espacial americano [17]. Na área médica, a inércia química e a estrutura porosa permitem que o material possa ser usado como suporte para a cultura de tecidos e também para aplicações internas como próteses, servindo como substrato para a moldagem de ossos [17].

Suas propriedades elétricas permitem sua utilização em diversos tipos de eletrodos, o que torna possível ajustar a condutividade elétrica por meio da adição de determinados metais à resina precursora e/ou variando as condições de processamento do material [16]. Considerando-se as características elétricas e o tipo de estrutura reticulada do CVR ($\approx 98\%$ de poros de transporte), entende-se o porquê do material se tornar objeto de estudo para aplicações como eletrodos em células de fluxo e na área analítica para a determinação de traços de determinados elementos em meios aquosos ou mesmo para leituras de pH. Trabalhos na área de remoção de metais pesados (Hg, Cr, Pb, etc.) em descartes aquosos têm demonstrado que as células eletrolíticas apresentam eficiência entre 16 e 90% [19].

A Tabela II apresenta algumas características físicas do CVR processado no Centro Técnico Aeroespacial (CTA) [19], utilizando como substratos espumas poliméricas e como impregnantes resina termorrígida do tipo fenólica e furfurílica [17].

Tabela II. Valores médios das características do CVR obtido a partir de resinas furfurílica (1) e fenólica (2) [1].

Característica	CVR (1)	CVR (2)
Volume de poros (%)	96-98	96-98
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,085	0,047
Massa específica real(g/cm ³)	1,53	1,55
Resistência à compressão (MPa)*	0,21	0,05
Encolhimento volumétrico (%)	52	46
d ⁰⁰² (Å)**	4,5	4,6
Lc (Å)**	9,0	8,3

* Determinado pelo método dos quatro pontos

** Parâmetros estruturais obtidos por difração de raios X

Um estudo do controle da porosidade no carbono vítreo realizado por KYOTANI [20] propõe várias técnicas para o controle de micro e mesoporos, por meio de ativação catalítica, carbonização de misturas poliméricas, carbonização de gel orgânico e carbonização de substratos impregnados.

Os quatro principais métodos de obtenção do CVR foram citados na Tese de Gonçalves segundo referência [1].

- ✓ Método que envolve a adição de agentes de expansão nas resinas termorrígidas tais como os hidrocarbonetos halogenados que induzem a formação de poros;
- ✓ Prensagem de partículas de carbono vítreo monolítico aglutinado por um ligante de origem orgânica, formando os poros nos interstícios entre essas

partículas. Esse método é desaconselhável para a produção de materiais com elevado volume de poros, devido à perda de resistência mecânica;

- ✓ Adição de agentes formadores de poros, como água ou polietileno glicol a resina termorrígida. Durante a polimerização, o composto adicionado é liberado na forma de voláteis, deixando o material poroso. Esses aditivos são considerados como materiais de sacrifício pelo fato de não participarem da estrutura do carbono vítreo. O tamanho dos poros é controlado pelo tipo de aditivo utilizado na formação dos vazios e pela adição de agentes de ativação de superfície.
- ✓ Impregnação de espumas poliméricas, tecidos de fibras de carbono ou celulose com uma resina termorrígida rica em carbono. O substrato impregnado resultante desse processo é, então, submetido ao tratamento térmico de carbonização.

O CVR é largamente empregado como adsorvente industrial, devido à natureza hidrofóbica da sua superfície, elevados valores de área superficial e de volume de poros, inércia química e boas estabilidades mecânica e térmica. As áreas de aplicações são vastas, incluindo separação de gases, purificação de água, suporte para catálise, colunas cromatográficas, armazenamento de gás natural e eletrodos [1]. É utilizado como eletrodo, especialmente quando são requeridas características como: elevada densidade de corrente, baixa resistência ao fluxo elétrico, perda mínima de volume de célula e habilidade de processar o material com tamanhos de poros controlados [21]. As aplicações eletroquímicas incluem estudos eletroanalíticos e sensores, remoção de íons metálicos, síntese de reagentes orgânicos, produção de H_2O_2 , baterias e células combustíveis [22].

2.3.2 Carbono Vítreo Monolítico

O carbono vítreo monolítico (CVM) é caracterizado pela porosidade fechada, apresenta forma intrínseca de micro (<2 nm) e mesoporos (2-50 nm), proveniente da estrutura turbostrática. À medida que a temperatura de pirólise do polímero precursor (resina termorrígida) aumenta, a mesoporosidade pode desaparecer e a microporosidade é mantida devido à formação de poliaromáticos. A menor porosidade permitiu aplicação do CVM em várias áreas como aeroespacial, médica, eletrônica, química e aço [19]. A Figura 5 ilustra algumas formas de CVM mais utilizadas.

Figura 5: Amostras de CVM Utilizado para construção de eletrodos de trabalho para experimentos em eletroquímica. Fonte: TOKAI CARBON CO., LTD [10].

No caso do carbono vítreo monolítico, sabe-se que esse material apresenta resistência à flexão na faixa de 50 a 200 MPa, coeficiente de expansão térmica na ordem de $2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, resistência ao ataque químico, resistividade elétrica entre 35 e 140 mW.m e boa compatibilidade biológica [19].

Observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão e medidas de adsorção de gás sugerem a existência de uma distribuição uniforme de microporos (poros menores que 2 nm) no cerne do material carbono vítreo. Essas observações explicam a baixa permeabilidade a gases deste material, apesar de sua massa específica ($\rho = 1,50\text{-}1,60 \text{ g/cm}^3$) ser inferior à do grafite ($\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$) [19].

Poros maiores que 50 nm, designados de macroporos, também podem ser encontrados no carbono vítreo, sendo formados durante a sua fabricação, como consequência da presença de vazios no precursor polimérico polimerizado, bem como do aprisionamento dos produtos de decomposição gerados na carbonização. Esses poros, com dimensões da ordem de micrômetros, definem o comportamento da fratura do carbono vítreo. No entanto, a presença destas descontinuidades pode ser reduzida e controlada pelo processamento adequado dos precursores poliméricos [23].

Devido às suas características físico-químicas e pureza, o carbono vítreo monolítico vem sendo utilizado na confecção de cadinhos para aplicações especiais, em substituição aos de ferro, níquel, prata e platina. Além de aplicações como escovas de potenciômetros, refletores para lâmpadas de alta potência, eletrodos para redução de oxigênio, juntas de vedação, suporte de catalisadores, etc [19, 24].

Na área da eletroquímica, esse tipo de material tem encontrado um amplo campo de estudos, tanto em relação às suas propriedades elétricas específicas, quanto às mudanças no comportamento eletroquímico de carbono polimérico induzida por tratamento térmico e dopagem com íons de lítio, estudada por Maleki (1998) [25].

Como substrato, esse material tem sido objeto de pesquisa em processos de deposição de filmes finos de carbono por plasmas frios ou ainda, na área da óptica, como base para espelhos de primeira superfície de alta refletividade, utilizados na faixa de comprimento de onda de 4-30 nm [19].

Um amplo estudo comparativo da produção do CVM foi realizado a partir da carbonização de resina fenólica e furfurílica produzidas no Brasil [19], representado na Tabela III. Este trabalho avaliou, além das características físico-químicas das matérias-primas, variáveis de processo, como a preparação das resinas e dos corpos-de-prova polimerizados e carbonizados.

Tabela III. Valores médios das características do CVM obtido, a partir de resinas furfurílica (1) e fenólica (2) [26].

Característica	CVM (1)	CVM (2)
Volume de poros (%)	1-6	8-41
Massa específica aparente (g/cm ³)	1,45	0,90
Massa específica real (g/cm ³)	1,55	1,53
Resistência elétrica (μΩ.m)	60	134
Resistência à flexão (MPa)*	170	39
Encolhimento linear (%)	22	19
d ⁰⁰² (Å)**	4,6	4,6
Lc (Å)**	10,7	8,4

* Determinado pelo método dos quatro pontos

** Parâmetros estruturais obtidos por difração R-X

A análise dos valores de massa específica aparente, resistividade elétrica e resistência à flexão da Tabela III confirmam a influência do precursor polimérico no processamento do CVM. Já os parâmetros cristalográficos (d₀₀₂ – distância interlamelar e Lc - empilhamento de lamelas) e a massa específica real confirmam que os materiais obtidos são da classe do carbono vítreo [5].

2.3.3 Carbono Polimérico Vítreo

Outro tipo de carbono vítreo que tem recebido atenção é o carbono polimérico vítreo (CPV), obtido pelo tratamento térmico de resinas fenólicas e furfurílica em temperaturas entre 1100-1200 °C, mantendo propriedades similares ao carbono vítreo [27]. Estas temperaturas são significativamente menores do que as empregadas para a obtenção do carbono vítreo (2700 – 3000 °C) [5], o que permite que o CPV seja produzido pelo emprego de uma instrumentação mais simples e de menor custo. Por ser obtido por meio de um tratamento térmico mais brando, o carbono polimérico vítreo apresenta algumas ligeiras diferenças em relação ao carbono vítreo, tais como: maior porosidade e maior número de grupos funcionais, principalmente grupos carbonílicos e hidroxílicos [26].

Da mesma maneira como o carbono vítreo, o carbono polimérico vítreo é constituído basicamente por átomos de carbono sp^2 dispostos em planos grafíticos, os quais conferem condutividade elétrica, elevada resistência mecânica e baixa reatividade química. As propriedades eletroquímicas do CPV têm despertado interesse uma vez que suas cadeias poliméricas não estão totalmente ligadas, permitindo sua utilização como eletrodo suporte/substrato para a obtenção de eletrodos modificados [28].

As propriedades físicas e químicas do carbono polimérico vítreo foram estudadas e discutidas por Fisher [27], em seu trabalho verificou-se a influência da temperatura durante o tratamento térmico da resina fenólica para a obtenção de carbono polimérico vítreo e comparou-se com as propriedades do carbono vítreo comercial.

2.4 Resina Fenólica

Apesar do aparecimento de novas classes de polímeros termorrígidos de alto desempenho e vários outros materiais da nova geração, com vantagens em alguns aspectos, as resinas fenólicas continuam mantendo o interesse industrial e comercial, desde a sua introdução. As resinas fenólicas são preferidas em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para a indústria aeroespacial de alta tecnologia.

Este reconhecimento vem do fato de que essas resinas têm muitas características desejáveis, tais como, resistência mecânica superior, resistência ao calor e estabilidade dimensional, assim como, boa resistência a vários solventes, ácidos e água. Possuem excelentes propriedades abrasivas são resistentes à chama e emitem pouca fumaça quando incineradas, e tem baixo custo [12].

2.4.1 Resinas Fenólicas comerciais

As resinas fenólicas podem ser consideradas um dos primeiros produtos poliméricos produzidos comercialmente e utilizados pela indústria [29]; desenvolvidas por Leo Hendrik Baekeland, foram chamadas de baquelite, uma mistura de resina fenólica, agente de ligação cruzada, madeira ou fibras minerais, moldadas sob temperatura e pressão. As peças moldadas com esse material apresentam alta resistência à temperatura [30].

As resinas fenólicas são usadas para diferentes aplicações, tais como adesivos, revestimentos, laminados, materiais para isolamento térmico, recobrimento de superfícies, impregnantes, aplicações elétricas e como compósitos [31, 32].

São obtidas a partir da reação de policondensação entre o fenol e o formaldeído. A policondensação pode ser realizada em meio básico ou ácido, com diferentes proporções de aldeído e fenol. Diferentes produtos são obtidos em função do pH do meio, da temperatura da reação e da razão molar dos reagentes.

O processo de fabricação, o tipo do catalisador e a razão molar dos reagentes utilizados na produção das resinas fenólicas determinam a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas. Três etapas distintas devem ser controladas cuidadosamente a fim de se obter o produto desejado [33].

1. Adição do formaldeído ao fenol com catalisador ácido ou básico;
2. Crescimento da cadeia polimérica ou formação do pré-polímero em temperaturas inferiores a 100 °C;
3. Ocorrência da reação de cura ou reticulação em temperaturas acima de 100 °C.

Resinas preparadas com um excesso de formaldeído em presença de um catalisador alcalino são semelhantes ao álcool fenólico com grupos metilol. Tais resinas são chamadas de Resois. Quando são preparadas com catalisador ácido e menos de um mol de formaldeído por mol de fenol, são chamadas de Novolaca. As clássicas resinas fenólicas tipo Resol e Novolaca dominam o mercado de resinas.

2.4.2 Resinas Fenólicas Novolaca

O nome Novolaca foi dado por Baeckland, devido à semelhança aparente com as resinas naturais. São obtidas pela reação de 1,0 mol de fenol para 0,75-0,85 mol de formaldeído em meio ácido [34]. Essa reação de condensação origina produtos lineares unidos exclusivamente por ligações metilênicas ($-\text{CH}_2-$); tais resinas são solúveis em solventes orgânicos, podem sofrer reação de reticulação mediante a adição de um agente de cura, geralmente o Hexametiltetramino (HMTA) juntamente com o calor [33].

Os catalisadores mais empregados são ácidos orgânicos de acidez moderada (pH entre 4 e 7) e catalisadores de acetato de íons metálicos bivalentes (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Co, Bi). Ácidos, tais como, o ácido oxálico, sulfúrico, clorídrico, sulfônico podem ser utilizados, mas devido à alta taxa de corrosão nos equipamentos são normalmente evitados [35].

As novolacas obtidas em meio ácido moderado resultam em produto com alto número de ligações “orto-orto”, a acessibilidade das posições “para” livres proporcionam uma maior velocidade de cura dessa resina [30]. As obtidas em meio ácido forte são sintetizadas através de um excesso molar de fenol com formaldeído. Os produtos da condensação são lineares ou ligeiramente ramificados, ligados através de pontes metilênicas.

A reação de formação do pré-polímero fenólico do tipo novolaca, ocorre em meio ácido, através da substituição eletrofílica aromática. A primeira etapa da reação corresponde à protonação do metileno glicol, gerado pela reação do formaldeído com a água, Figura 6 (A e B), em seguida, o metileno glicol protonado se adiciona às posições “orto” e “para” do fenol, com eliminação de água e formação do metilol-fenol [33].

O metilol-fenol será protonado para formação do carbocátion intermediário, Figura 7, esse intermediário reage com as posições “orto” e “para” livres do fenol, para formar bisfenóis ligados por pontes metilênicas.

Figura 6: Reação de formação de um pré-polímero fenólico do tipo novolaca. (A) Protonação do grupo metil do metileno glicol; (B) Reação de substituição Eletrofílica aromática na posição “orto”[33].

Figura 7: Formação de um carbocátion intermediário de metil-fenol e a reação com fenol para formação de bisfenol metílico [33].

A resina novolaca obtida corresponde a um termoplástico. Para que ocorra a cura da novolaca torna-se necessária a adição de um agente de ligação cruzada, por exemplo, Hexametiltetramino (HMTA). O HMTA é uma molécula complexa que sob aquecimento decompõem-se em formaldeído e amônia. A adição do HMTA

possibilita o estabelecimento de pontes metilênicas entre as cadeias da resina, formando um polímero termorrígido que possui nitrogênio em sua estrutura [36], conforme representado na Figura 8.

Figura 7: Estrutura do polímero com ligações cruzadas com a adição de HMTA [36].

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos nos quais as resinas fenólicas são utilizadas para a produção de compósitos reforçados com tecidos híbridos, fibras de bambú e algodão [35, 37, 38] e os resultados demonstram melhorias das propriedades físicas, como resistência a tensão, módulo elástico, tenacidade e módulo de flexão.

2.4.3 Resinas fenólicas do tipo resol

Resinas fenólicas do tipo resol, são obtidas pela reação em meio alcalino de fenol-formaldeído ou qualquer um de seus derivados, desde que haja um excesso de aldeído no sistema. Este tipo de reação foi investigado primeiramente por L.

Lederer e O. Manasse em 1984, citado por Borges [33], por isso é conhecida como reação de Lederer-Manasse.

Estas resinas são estáveis à temperatura ambiente, e sofrem reação de cura com adição de calor com ou sem adição de agentes de cura. O pré-polímero formado pode ser sólido, líquido, alcalino ou neutro, solúvel na maioria dos solventes orgânicos e altamente reativos, dependendo dos componentes presentes. O produto final é um polímero que apresenta ligações cruzadas tridimensionais, insolúvel em qualquer solvente orgânico e infusível [17].

A síntese da resina fenólica do tipo resol, Figura 9, tem início com o fenol transformando-se em ânion fenolato sob ação do catalisador básico (NaOH ou KOH). O ânion fenolato é estabilizado pela deslocalização da carga, sendo que as maiores densidades de cargas encontram-se sobre os carbonos nas posições “orto” e “para” do anel fenólico.

Figura 8: Formação do íon fenolato por catálise básica (A) e reação de adição eletrofílica na posição “orto” do anel (B) [33].

Em seguida, o ânion fenolato reage com o formaldeído, formando orto-hidroximetilfenóis e para-hidroximetilfenóis. A introdução dos grupos hidroximetila ocorre nas posições “orto” e “para”, pois estas posições são ativadas para o ataque eletrolítico devido à deslocalização de elétrons, conforme Figura 10.

Figura 9: Formação de derivados orto-hidroximetilfenol e para-hidroximetilfenol [36].

Os hidroximetilfenóis são relativamente estáveis em meio alcalino, porém podem sofrer reações de autocondensação, gerando fenóis dinucleares e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Água e formaldeído são subprodutos da reação [36].

Após a evaporação da água, sob pressão reduzida, obtém-se a resina fenólica. Essa resina pode sofrer reação de cura ou ligação cruzada para transformar-se em um termorrígido. A figura 11 representa a formação das ligações cruzadas no polímero, pode-se supor que no processo de cura o carbono eletrolítico dos grupos hidroximetila livres, interaja com o anel aromático de uma cadeia vizinha, provocando a ligação cruzada através de uma reação do tipo substituição eletrolítica em anel aromático. Após a ligação cruzada o produto obtido é insolúvel, tornando

difícil a investigação a respeito de todos os tipos de reações que realmente ocorrem [36].

Figura 10: Formação da ligação cruzada para obtenção da resina fenólica após a cura [36].

As excelentes propriedades macroscópicas apresentadas pelos termorrígidos fenólicos são resultantes da estrutura química tridimensional altamente cruzada. Porém, a alta densidade de ligações cruzadas após a cura, resulta em baixa resistência à fratura, tornando os termorrígidos fenólicos mais frágeis quando comparados a muitos outros plásticos, o que impede a aplicação destes em alguns casos [31]. Assim, para melhorar a resistência ao impacto, torna-se necessário o reforço dessa matriz, resultando na formação de materiais compósitos [37, 39]. Esses materiais compósitos serão tratados no item 2.5.1.

2.4.4 Degradação térmica da resina fenólica.

A literatura mostra vários estudos com enfoque nas transformações químicas que ocorrem durante os processos de polimerização e de degradação térmica de amostras de resinas [15, 36, 37]. A degradação térmica de resinas fenólicas nacionais, dos tipos resol e novolaca, Figura 12, foi avaliada experimentalmente por análises de espectrofotometria na região do infravermelho, sendo os resultados obtidos concordantes com o mecanismo proposto em literatura por Ouchi [40].

Figura 11: Degradação térmica da resina fenólica [19, 40].

A Figura 12 representa uma proposta para degradação térmica das resinas fenólicas à base de fenol-formaldeído, sob atmosfera inerte. A reação propõe que as resinas fenólicas são primeiramente desidratadas devido ao aquecimento (II) e tal fato conduz à formação de ligações cruzadas (III) e de estruturas de trifenilmetano com pontes metilênicas (IV). A ciclização, como mostrado pela formação de difenilpirano (V), ocorre a temperaturas entre 300 e 400 °C. Em torno de 400 °C, a reação de degradação torna-se mais ativa, e os anéis piranos são quebrados para se transformarem em anéis furanos (VI). O aquecimento com temperaturas próximas a 450 °C ou superiores promove a oxidação das pontes metilênicas (VII) derivadas

do material inicial, formando grupos cetônicos (VIII). Estes radicais são finalmente convertidos em estrutura difenólica (IX), liberando monóxido de carbono. As estruturas (X) e (XI), se formam em temperaturas acima de 700 °C, o aquecimento em temperaturas mais elevadas promove a melhor organização dos planos gráfiticos, porém o material continua sendo carbono isotrópico, pertencente à classe do carbono vítreo [19, 40].

A microestrutura formada durante a carbonização tem uma influência significativa nas propriedades mecânicas do carbono vítreo. Durante a pirólise ocorre liberação dos gases e consequentemente desenvolvimento de poros que estão intimamente relacionados às condições de carbonização, como a taxa de aquecimento e dimensão da amostra. A taxa de aquecimento mais baixa estabelece uma maior homogeneidade da microestrutura, redução dos poros e aumento da resistência mecânica [41].

Resinas fenólicas estão diretamente associadas a compósitos e é a partir dessa idéia que as propriedades da grande maioria dos materiais são avaliadas e comparadas. Por exemplo, a adição de compostos à base de sílica, alumina ou polímeros derivados de poliestireno à resina fenólica pode ser empregada na obtenção de carbonos com porosidade controlada, enquanto outros tipos de materiais podem ser adicionados à resina fenólica visando à obtenção de carbonos com maior resistência mecânica [42-44].

2.5 Sílica gel e Processo sol-gel

2.5.1 Sílica gel

A sílica gel é um composto amorfo, duro, de alta porosidade, boa estabilidade térmica, atóxica, de baixo custo e de fácil manuseio, com grande área superficial (maior que $200\text{m}^2/\text{g}$) e tamanho de poros (5 a 500 Å) [45], constituída por silício e oxigênio em unidades tetraédricas SiO_4 . A sílica pode ser obtida por diversos métodos que podem determinar diferentes características.

Sóis e géis de sílica podem ser obtidos pelo processo sol-gel através de reações de hidrólise e condensação de silicatos de sódio ou alcóxidos de silício em meio ácido ou básico. À medida que a condensação ocorre, redes tridimensionais de siloxano (Si-O-Si) vão sendo formadas, e as partículas crescem à medida que a viscosidade do meio reacional aumenta, resultando em um hidrogel que após envelhecimento e secagem ocorre estreitamento dos poros devido às forças aplicadas pelo líquido obtendo-se um xerogel. Se a secagem do hidrogel ocorrer sob condições supercríticas, este estreitamento por forças capilares não ocorre e obtém-se um aerogel [46].

A superfície da sílica é constituída por grupos silanóis (Si-OH) e estruturas denominadas siloxanos (Si-O-Si) distribuídas aleatoriamente, conforme Figura 13, sendo que os grupos siloxanos Si-O-Si (3) estão localizados no seu interior e grupos silanóis vicinais Si-OH (1) e geminais OH-Si-OH (2) estão dispersos cobrindo a superfície e são sensíveis a reações que possibilitam a modificação química dessa matriz [47].

Figura 12: Esquema da estrutura da sílica. Em destaque os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3) [48].

Os grupos hidroxilas da superfície da sílica são sítios ativos para as reações de modificações sendo responsáveis pelo controle da reatividade. À temperatura ambiente, a sílica encontra-se totalmente hidroxilada, sendo capaz de adsorver fisicamente água por ligações de hidrogênio. O aquecimento com temperatura entre 100-200 °C remove basicamente a água adsorvida (desidratação), acima dessa temperatura inicia-se o processo de condensação dos grupos silanóis formando grupos siloxanos e liberando água (desidroxilação) conforme Figura 14.

Em temperaturas acima de 800 °C, o processo se torna irreversível, devido aos rearranjos estruturais formando a rede inorgânica [46].

Figura 13: Esquema simulando a desidratação e desidroxilação através do tratamento térmico dos grupos silanóis da sílica [49].

O processo sol-gel e o mecanismo das reações de hidrólise, condensação e policondensação para obtenção de nanopartículas a partir de óxidos metálicos e semimetálicos, por exemplo, sílica gel, está descrita no item a seguir.

2.5.2 Processos sol-gel

O processo sol-gel pode ser definido como o crescimento e agregação de partículas coloidais para formar um gel [50]. O termo sol corresponde a uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (1–1000nm) que as forças de interação gravitacional são negligenciadas e interações são representadas através de forças de curta distância, tal como atração de Van der Waals e mudanças de superfície. O gel consiste em uma rede tridimensional formada por sóis em um líquido, representa um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

Os géis coloidais resultam da agregação de partículas primárias que só podem ocorrer pela variação apropriada das condições físico-químicas da

suspensão. Por outro lado, géis poliméricos são preparados a partir de soluções que promovem reações de polimerização entre cadeias poliméricas lineares [49].

Dependendo do tipo de secagem podem-se obter matérias porosas (chamados de xerogel), ultraporosos (aerogel) ou densos (cerâmicas ou vidros). A gelatinização (formação dos géis) ocorre através de ligações covalentes e é um processo irreversível [50].

O processo sol-gel em geral é baseado na hidrólise e na condensação dos alcóxidos metálicos ou de silício, na qual uma solução ou sol sofre uma transição sol-gel, que transforma uma solução em uma massa rígida e porosa [49].

A Figura 15 representa o processo sol-gel e os tipos de materiais que podem ser obtidos.

Figura 14: Representação do processo sol-gel e tipos de materiais que podem ser obtidos [51].

As transições sol-gel relatam as reações de polimerização e precipitação.

O processo é utilizado na síntese de materiais inorgânicos e orgânicos que atravessam as fases sol e gel. Através da secagem por evaporação do solvente obtém-se o xerogel e quando o gel é seco sob condições supercríticas, um material altamente poroso e de baixa densidade chamado aerogel é obtido. Os materiais cerâmicos podem ser obtidos após o tratamento térmico dos xerogéis em altas temperaturas [46]. O método sol-gel é composto por diversas etapas, como formação do sol, gelatinização, envelhecimento e secagem que levam à formação de sílica gel.

Através do método sol-gel é possível a obtenção de produtos para diferentes aplicações como, por exemplo, revestimentos para colunas cromatográficas, catalisadores e suportes para catalisadores, fibras cerâmicas, vidros de alta pureza, etc.

Para obtenção de partículas a partir do processo sol-gel diferentes tipos de precursores podem ser utilizados, sendo mais usadas as soluções aquosas de silicatos de sódio e alcóxissilanos [52]. A Figura 16 apresenta as fórmulas estruturais de alguns alcóxidos mais usados.

Tetraetilortosilicato – TEOS

Metiltrietoxissilano – MTES

n-Octiltrietoxissilano – OTES

Viniltrietoxissilano – VTES

Figura 15: Fórmulas estruturais de alcóxissilanos usados no método sol-gel [45].

As reações que estão envolvidas no processo sol-gel são as de hidrólise (equação 1), nas quais os grupos alcóxidos (OR) reagem com a água, formando por exemplo, grupo silanol (Si-OH), quando usado o alcóxido de silício. Estes grupos silanóis podem reagir entre si (equação 2) ou com outros grupos OR (equação 3), por meio de reações de condensação que ocorrem pelo ataque nucleofílico dos grupos silanóis a outros grupos silanóis ou grupos alcóxidos, formando siloxano e dando origem a uma rede tridimensional de sílica [53].

As reações de hidrólise e condensação estão representadas no esquema abaixo.

As reações 1, 2 e 3 ocorrem simultaneamente durante todo o processo de obtenção do sol e do gel. À medida que a condensação vai ocorrendo o solvente fica retido no interior dos poros da estrutura e obtém-se um gel que se torna progressivamente mais denso [53]. Cumpre informar que a sílica pode ser formada por precipitação do sol ou por gelatinização dessas partículas através da formação da rede polimérica tridimensional de sílica (SiO_2), representada pela Figura 17.

Figura 16: Reação de policondensação e formação da rede polimérica de sílica [45].

As propriedades dos materiais obtidos (área superficial, tamanho médio dos poros e sua distribuição) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo, tais como, tempo e temperatura da reação, concentração do alcóxido, razão molar da água, natureza e concentração do catalisador. No método sol-gel a

hidrólise e policondensação ocorrem através de reações catalisadas por ácidos ou bases, sendo os ácidos minerais e a amônia os mais utilizados [49].

Sob condições de catálise básica, a hidrólise se procede muito mais lentamente que a hidrólise ácida, quando utilizada a mesma concentração de catalisador [54]. O mecanismo envolvido também é similar ao de reações S_N2 .

Entretanto, neste caso, as espécies nucleofílicas são os íons hidróxido (OH^-), que atacam o átomo de silício eletrofílico, resultando na expulsão do íon alcóxido (OR^-).

Estes íons, embora sejam nucleófilos mais fortes que os íons OH^- , tendem a reagir com a água, gerando um álcool (ROH) e regenerando o catalisador, conforme indica a Figura 18.

Figura 17: Mecanismo de Hidrólise por catálise básica segundo reação S_N2 [54].

De acordo com os mecanismos apresentados, cabe discutir como vários parâmetros experimentais de síntese influenciam nas reações de hidrólise e condensação. Dentre os parâmetros podemos citar os efeitos estérico e indutivo do alcóxido de silício utilizado, a razão molar do grupo alcóxido/água, a natureza do catalisador (pH) e o solvente utilizado [46].

Os efeitos indutivos dos grupos substituintes nos átomos de silício são muito importantes porque estabilizam ou desestabilizam os estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação [46]. A densidade eletrônica do átomo de silício diminui na seguinte ordem:

A diminuição da densidade eletrônica torna o átomo de silício mais susceptível ao ataque nucleofílico. Outra consequência importante do efeito indutivo é que os organossilanos do tipo RSi(OR)_3 são mais reativos que os correspondentes Si(OR)_4 em meio ácido do que em meio básico [46].

Para catálise ácida a densidade eletrônica dos átomos de silício deve ser alta para estabilizar mais facilmente a carga positiva do estado de transição, portanto, as velocidades de reação de hidrólise e condensação aumentam nas mesmas ordens em que as da densidade eletrônica. Visto que a hidrólise e condensação aumentam o número de substituintes OH e Si-O, os átomos de silício se tornam mais eletrofílicos (densidade eletrônica positiva), isto significa que em meio ácido o Si(OR)_4 hidrolisa mais rapidamente que o $\text{Si(OR)}_{4-x}(\text{OH})_x$, formando redes poliméricas pouco ramificadas, particuladas, com poros pequenos (géis poliméricos) [46]. A Figura 19 representa as diferenças das formas estruturais da sílica obtida por catalise ácida e básica.

- Catálise Ácida

- Catálise Básica

Figura 18: Estrutura de sílica obtida em catálise ácida e básica [51].

Já na catalise básica um estado de transição carregado negativamente deve ser estabilizado, neste caso a velocidade das reações de hidrólise e condensação aumenta na ordem inversa à densidade eletrônica, como consequência a reação de condensação é mais favorecida que a hidrólise, formando redes poliméricas altamente ramificadas com grandes partículas e poros (géis coloidais).

A estabilidade hidrolítica do alcóxissilano é influenciada pelos fatores estéreos. Qualquer ramificação do alcóxido ou aumento da cadeia carbônica abaixa a taxa de hidrólise dos alcóxissilanos [46].

Nas condições utilizadas por Stöber [55], como pH elevado (amônia como catalisador), etanol como solvente e grande quantidade de água, são formadas partículas primárias que crescem por nucleação até um determinado tamanho. No entanto, amadurecem por um processo de agregação formando um precipitado de partículas esféricas e uniformes.

A formação e o crescimento das partículas foram interpretados com sucesso por Branda [54], com base no modelo de agregação que despreza a adição do monômero às primeiras partículas formadas (núcleos). De fato os sólidos são

gerados a partir de um líquido homogêneo em um processo denominado de nucleação. Uma vez formadas, as partículas aumentam de tamanho pela adição molecular, nas quais espécies solúveis se depositam na superfície do sólido, ou pela agregação com outras partículas. No modelo de agregação as partículas são instáveis coloidalmente e crescem unicamente pela agregação [54].

As partículas formadas por precipitação ocupam uma parte do volume ocupado pelo solvente no recipiente da reação, enquanto na gelatinização, o gel formado ocupa todo o recipiente e o solvente é totalmente retido dentro dos poros.

O solvente é importante para homogeneizar a mistura reacional, principalmente no início da reação. As propriedades dos solventes influenciam na velocidade da reação e conseqüentemente na estrutura do material obtido. A razão molar água/silício é um parâmetro que afeta fortemente a velocidade da reação [45]. Quanto maior a proporção de água, mais rápida é a reação de hidrólise e maior é o número de grupo de silanóis que se formam, aumentando o número de centros ativos para as reações de condensação.

O processo sol-gel possibilita a combinação adequada de propriedades de compostos orgânicos com propriedades de compostos inorgânicos, chamados de compósito híbrido orgânico-inorgânico [6].

2.6 Compósitos híbridos de carbono

2.6.1 Compósito carbono/sílica

Compósitos representam uma classe de materiais na qual duas ou mais substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são

possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos) [56]. O termo compósito híbrido orgânico-inorgânico refere-se a um nanocompósito com estrutura orgânica e inorgânica obtido pelo método sol-gel [6]. A técnica sol-gel é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de fumo, etc.), tais como em eletrodos de pasta de carbono [19].

O Carbono e a sílica desempenham um papel importante na química, física e ciência dos materiais, decorrentes de sua relevância em aplicações práticas e pesquisas acadêmicas [57]. A combinação desses materiais forma os compósitos de carbonos/ sílica. Esses materiais são muito interessantes devido à sua elevada capacidade de condutividade elétrica, intercalação, alta estabilidade térmica [40] e alta resistência a solventes orgânicos [58].

Segundo recomendações da IUPAC, materiais híbridos ligados quimicamente por ligações cruzadas de polímero orgânico-inorgânico são denominados "ceramers" [59]. Este termo vem da combinação de cerâmica e polímero e possibilita obter um tipo de sistema de rede híbrida produzida a partir de alcóxidos de metais e polímeros ou oligômeros funcionalizados pela reação de sol-gel [60]. A técnica de incorporação da fase inorgânica no polímero orgânico para obter um compósito com propriedades de ambos os materiais orgânicos e inorgânicos, tem sido muito utilizada. Entre as técnicas já desenvolvidas para produtos compósitos cerâmicos, o processo sol-gel é um dos mais amplamente utilizados. Muitos pesquisadores obtiveram sucesso usando o método sol-gel combinando vários polímeros e co-polímeros com

estruturas inorgânicas como Si-O a nível molecular, para formar os materiais híbridos [61].

Materiais híbridos que consistem em uma fase semelhante a um átomo de carbono de grafita e um componente óxido inorgânico podem ser sintetizados por estratégias diferentes. Uma delas é a transformação térmica de um polímero precursor orgânico em carbono [62, 63] e a outra estratégia é a utilização do processo sol-gel de alcóxidos solúveis com monômero ou oligômeros adequados como precursor de materiais de carbono [59, 60, 64].

As matrizes utilizadas nos compósitos podem ser de três tipos: cerâmicas, metálicas e poliméricas. As matrizes poliméricas são subdivididas em termorrígidas, termoplásticas e borracha. Essas matrizes são as mais utilizadas devido à sua versatilidade de formulação e facilidade de processamento.

Várias resinas termoplásticas e termorrígidas têm sido utilizadas como matrizes em compósitos. As resinas termorrígidas mais utilizadas em compósitos de alto desempenho são as fenólicas, epóxis, poliamidas. Essas resinas exibem excelente resistência a solventes assim como a altas temperaturas. Estima-se que mais de três quartos de todas as matrizes de compósitos poliméricos sejam constituídas por polímeros termorrígidos [37].

As matrizes poliméricas termorrígidas do tipo fenólicas apresentam vantagens em relação às termoplásticas, uma vez que a temperatura de processamento é inferior a 200 °C. Além disso, as resinas fenólicas apresentam grupos polares carboxílicos e hidroxílicos em sua superfície, podendo formar ligações de hidrogênio com outros grupos externos, essa propriedade é bastante atrativa para o preparo de eletrodos modificados com aplicação em eletroquímica como sensor analítico e em outras aplicações como catalisadores e dispositivos elétricos [35].

Uma das características mais atrativas da obtenção de materiais carbonáceos por meio do tratamento térmico de resinas fenólicas é a versatilidade do processo. Portanto, a introdução de variações nas taxas de aquecimento ou a adição de outros compostos à resina fenólica permite a obtenção de carbono com propriedades específicas.

Resina fenólica/sílica foi utilizada como precursor para obter compósito híbrido de carbono/sílica. Esses materiais apresentaram uma melhor resistência à oxidação e à degradação térmica do que a resina fenólica pura [42, 44, 65].

Compósitos de matrizes poliméricas fenólica são preparados nesse trabalho, utilizando a adição de sílica sobre a resina fenólica, via polimerização *in situ* dos monômeros de fenol e formaldeído, seguido da adição de precursores alcóxissilanos para obtenção da matriz carbônica impregnada pela rede de sílica. A mistura é submetida ao tratamento térmico até 1100 °C, em atmosfera inerte, para obtenção de um material denominado compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/sílica

2.6.2 Compósitos híbridos de carbono polimérico vítreo/sílica

Compósitos híbridos de carbono polimérico vítreo/sílica (CPV/SiO₂) podem ser formados por carbonização e reticulação de resinas fenólicas/sílica em atmosfera inerte pelo processo de pirólise em temperatura entre 1100 – 1200 °C [65]. A sílica pode ser obtida por reações de policondensação de precursores alcóxissilanos utilizando o método sol-gel e a rede de silício formada pode estar ligada covalentemente a matriz carbônica da resina fenólica ou pode estar apenas impregnada por interações químicas. Após a pirólise, obtêm-se compósitos

monolíticos de carbono polimérico vítreo/sílica que é utilizado para preparação dos chamados eletrodos de carbono polimérico vítreo cerâmico (ECPVC).

2.7 Eletrodos de Carbono

2.7.1 Eletrodo Compósito de Carbono grafite/ sílica

Os denominados eletrodos de carbono cerâmico (ECC) apresentam alta condutividade elétrica sendo basicamente obtidos pela dopagem da matriz de sílica utilizando o método sol-gel com o pó de carbono ou grafite [66].

O carbono cerâmico é preparado pela mistura de uma quantidade apropriada de carbono em pó com precursores sol-gel. Após a gelatinização e posterior processo de secagem, o aerogel é carbonizado a 900 °C em atmosfera de nitrogênio formando um compósito poroso e quebradiço que combina as propriedades mecânicas e térmicas da sílica e a boa condutividade elétrica fornecida pelo carbono em pó [67]. A eficiência dos materiais cerâmicos carbono-grafite depende do grau de dispersão das espécies que devem ter dimensões nanométricas, garantindo assim uma boa condução elétrica [68].

A preparação do ECC envolve primeiramente a reação de polimerização sol-gel a qual pode ser subdividida em duas etapas. A primeira delas, denominada reação de hidrólise do grupo alcóxido, onde ocorre a formação de grupos reativos do tipo silanol, catalisado por ácido ou base [45]. A segunda etapa consiste na condensação do grupo silanol. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas, levando a formação de géis compostos de cadeias

poliméricas lineares entrelaçadas, que após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, que levam à formação de géis particulados e após secagem, produzem materiais com alta porosidade.

A incorporação ocorre na etapa posterior à síntese, na qual o material de carbono é adicionado sobre a mistura hidrolisada, arranjando-se entre a rede de sílica [54]. Após a dopagem, o gel resultante é geralmente incorporado em tubos de vidro ou teflon, deixando-se secar em temperatura ambiente por 48h [49-51].

Segundo Maroneze [69], antes da preparação do eletrodo é feita, primeiramente, a trituração do xerogel obtido após a condensação, lavando-se o pó com água bidestilada e etanol em um extrator Soxhlet por 12 h. Em seguida o material resultante é submetido a um tratamento térmico a 50 °C para evaporar todo solvente residual, depois de seco o material é compactado sob alta pressão ($2,5 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$) em formato de disco. O disco pressionado é colado na extremidade de um tubo de vidro com o mesmo diâmetro externo inserindo-se um fio de cobre para o contato elétrico.

A maior parte das diferentes configurações de eletrodos de carbono cerâmico descritas na literatura utiliza precursores hidrofóbicos, em particular o metiltrimetoxisilano, para a construção de sensores eletroquímicos [43, 53, 54]. Tal característica pode ser explicada devido ao aumento da hidrofobicidade da interface eletrodo-solução, possibilitando que somente poucas partículas de carbono na superfície do eletrodo fiquem em contato com o eletrólito. Esta configuração minimiza a corrente de fundo, que é proporcional à superfície condutora do eletrodo, aumentando a sensibilidade do mesmo [70].

Por outro lado, a obtenção de um eletrodo compósito hidrofílico é menos empregada, sendo observado um pequeno número de publicações do gênero. Têm-se como um dos principais exemplos, o trabalho proposto por Macdonald [71] que utilizou nanopartículas de carbono para a obtenção do eletrodo com o precursor tetrametoxiortosilicato, resultando em um material com boa condutividade.

2.7.2 Eletrodo compósito de carbono vítreo/sílica

Vários tipos de carbono são usados como eletrodos, dentre eles o carbono vítreo, as fibras de carbono, carbono amorfo e os nanotubos de carbono. O mais utilizado é o carbono vítreo, que possui alta estabilidade térmica, alta resistência a ataques químicos, bem como poros de pequenas dimensões e ainda se caracteriza como um material praticamente impermeável a gases e líquidos [72]. Estas características fazem do carbono vítreo um ótimo eletrodo inerte e no qual os diferentes tipos de pré-tratamento visam melhorar o seu desempenho eletroquímico. Assim, destacam-se o polimento mecânico, a ultra-sonificação, o tratamento térmico a vácuo, a irradiação com laser e o pré-tratamento eletroquímico [73].

Com base nestas vantagens, micropartículas de carbono vítreo foram introduzidas pela primeira vez por Wang et al [74] como material de eletrodo para fabricar eletrodos de pasta de carbono vítreo. Sun et al [75] utilizou carbono vítreo na preparação dos eletrodos compósitos de carbono vítreo cerâmico (ECCV) e comparou os resultados de potencial de pico em meio de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ ($\Delta E_p = 66$ mV), com o similar eletrodo carbono cerâmico (ECC) preparado com grafite ($\Delta E_p = 60$ mV). Os novos ECCV combinam as propriedades eletroquímicas do carbono Vítreo (CV) com as vantagens atraentes do sol-gel que são fáceis de preparar,

modificar e renovar. O novo material tem uma baixa capacitância da dupla camada, além de apresentar alta rigidez mecânica e uma ampla janela potencial [76].

2.7.3 Bateria de íon lítio/silício

A capacidade de armazenamento de carga nas baterias de íons lítio é limitada pela quantidade de lítio que pode ser retido no ânodo da bateria. Esses ânodos normalmente são feitos de carbono. O silício é mais eficiente, mas se degrada rapidamente por se expandir/reduzir de tamanho durante os processos de carga e descarga da bateria, provocando a quebra da rede de silício, diminuindo a vida útil da bateria.

Para resolver o problema do silício, grupos de pesquisas têm desenvolvido protótipos de ânodos de bateria de lítio capazes de suportar mais de 250 ciclos de recarga, cerca de um quarto do necessário para que uma bateria alcance escala comercial. Dentre os protótipos estão os ânodos de grafeno [77], de nanotubo de carbono [74, 75], polímeros condutores [4], filmes de silício [2] e uma espécie de cerâmica porosa de silício, sendo essa última usada em forma de material granulado, dispersando uma fina camada de filmes, e ampliando ainda mais a área superficial do material, facilitando a absorção dos íons de lítio. A área superficial do material granulado para o silício puro é de $0,71\text{m}^2/\text{g}$, enquanto a área do material de cerâmica de silício atinge $46\text{m}^2/\text{g}$. Para construir a bateria, mistura-se a cerâmica granulada com um agente aglutinante, chamado PAN (poliacrilonitrila pirolisado), que lhe dá suporte estrutural.

Portanto, materiais compósitos de carbono vítreo cerâmico (CVC) apresentam propriedades físicas e químicas que permitem seu uso como ânodos de bateria de lítio.

Capítulo 3. Obtenção de carbono polimérico vítreo/sílica a partir de resina fenólica comercial pura e modificada com TEOS

3.1 Introdução

Carbono polimérico vítreo (CPV) é um material versátil utilizado em diferentes áreas devido às suas características mecânicas, elétricas e de inércia química. Pode ser obtido por tratamento térmico a partir de resinas termorrígidas como fenólicas e furfurílicas, conforme descrito por Jenkins [5].

Este trabalho investiga as condições de síntese de compostos híbridos de resina fenólica/sílica (RF/sílica) que serão utilizados como precursores na obtenção de carbono polimérico vítreo/sílica, visando conferir estabilidade mecânica aliada à propriedade condutora do CPV. Os compostos híbridos foram sintetizados a partir da resina comercial Cascofen (resina fenólica do tipo resol) modificada com diferentes concentrações do precursor alcoxissilano tetraetilortossilicato (TEOS), usando o método sol-gel.

Para a obtenção do CPV as amostras receberam tratamento térmico por pirólise com temperatura entre 1100 e 1200 °C. Os materiais obtidos após a pirólise apresentaram cor preta, brilho quando polidos, aparentemente uniformes, e sem poros. Para o estudo das propriedades, as amostras foram analisadas e caracterizadas por: Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC).

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítica. Toda a água utilizada foi purificada utilizando-se um sistema Millipore MilliQ®.

Principais reagentes utilizados

- ✓ Resina fenólica Cascofen Al 5309, fornecida pela ALBA Química.
- ✓ Álcool etílico absoluto p.a (C_2H_5OH , Sigma)
- ✓ Tetraetilortosilicato ($(CH_3CH_2O)_4Si$, TEOS, Sigma – Aldrich).
- ✓ Trietoxivinilsilano ($(CH_3CH_2O)_3SiCH=CH_2$, VTES, Sigma – Aldrich)

As reações foram realizadas usando sistemas de capela de exaustão, luvas e máscara para solventes orgânicos. Esses procedimentos de segurança são necessários devido à alta toxicidade do fenol, presente na resina fenólica.

Na primeira etapa, a resina fenólica foi solubilizada em etanol para diminuir a alta viscosidade, depois a resina foi transferida para molde “eppendorf” e centrifugada para a eliminação de bolhas, em seguida a amostra foi condicionada em estufa a 60 °C durante 72 horas e nessa temperatura teve início o processo de pré-polimerização, denominado endurecimento da resina, conforme citado no capítulo 2.4.

Na segunda etapa, a resina pré-polimerizada é retirada do molde e submetida a um tratamento térmico sob atmosfera inerte (N_2), em forno tubular horizontal equipado com controlador universal, permitindo programar a taxa de variação de temperatura num determinado intervalo de tempo. A rampa de aquecimento foi estabelecida por dados da literatura e ensaios realizados pelo grupo de pesquisa do

nosso laboratório [15, 36, 84]. Segundo esses estudos foi determinada uma rampa de aquecimento lenta, usando uma taxa de aquecimento menor que 3 °C/min até temperatura de 1100 °C para obtenção do CPV.

Para a obtenção do compósito de carbono/sílica (CPV/SiO₂), usa-se adição do precursor alcoxissilano - TEOS, identificado no fluxograma como modificador da resina. Na primeira etapa, preparou-se uma solução TEOS/álcool etílico (1:1) sob agitação constante por 1h, essa mistura (1) foi usada como modificador da resina fenólica. Em outro recipiente solubilizou-se a resina fenólica Cascophen em álcool etílico para diminuir a viscosidade e assim manter sobre agitação constante.

Posteriormente a mistura (1) foi adicionada à resina, em diferentes proporções: 2,5; 5,0; 7,5; 10 e 50% (volume/ volume), as amostras foram mantidas em agitação constante com temperatura ambiente por 1h, e em seguida foram transferidas para moldes de “ependorf”, centrifugadas e curadas em estufa a 60 °C, durante 10 dias. O material foi retirado do molde e transferido para o forno tubular horizontal para receber tratamento térmico nas mesmas condições que o CPV, exceto a amostra 50%, pois a alta concentração de alcoxissilano ocorreu separação de fase, após a cura formou-se um material particulado.

A Figura 20 apresenta o fluxograma do processo de produção do carbono polimérico vítreo (CPV) e do compósito com sílica (CPV/SiO₂), com as etapas e respectivo intervalo de temperatura. O lado esquerdo do fluxograma refere-se à obtenção do CPV a partir da resina fenólica comercial pura e o lado direito refere-se à obtenção do compósito de CPV/SiO₂ utilizando a resina fenólica híbrida modificada com TEOS.

Figura 19: Fluxograma das etapas para preparo do CPV e do CPV/SiO₂ [78].

3.2.2 Caracterização

A caracterização teve enfoque principal no tratamento térmico para a conversão da resina fenólica (RF) em carbono polimérico vítreo (CPV). Os eventos ocorridos na matriz carbônica, bem como as alterações estruturais e morfológicas durante o aquecimento foram acompanhados por análise termogravimétrica simultânea (TG/DTG/DTA) e as medidas foram realizadas em atmosfera nitrogênio (N₂) e oxidante (ar sintético), a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min de 25 a 1100 °C, utilizando o equipamento 6000 Seiko Exstar TG.

As análises de difração de raios-x (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro SIEMENS D5005 e um monocromador de grafite, as linhas de emissão de $\text{CuK}\alpha$ (1.541 Å, 40 kV, 40 mA) com as amostras em forma de pó, colocadas numa placa de vidro, em temperatura ambiente com o intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ com um a passo de 0.020° .

O espectro de absorção infravermelho (IV) foi realizado em um espectrometro MB Bomem 100, de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em KBr e prensadas em pastilhas com um concentração de 1,5% do composto.

Para a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizou-se um espectrômetro IXRF Systems, modelo 500 digital Processing, origem Houston (USA), para determinar a porcentagem em massa dos elementos (C, O, Si) na superfície do material após tratamento térmico a 1100°C .

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss 940 DSM (operado a 20 kV). As amostras foram depositadas na forma de pó sobre um porta amostra de alumínio, não houve a necessidade de recobrir com ouro.

Para avaliar o comportamento eletroquímico do CPV e CPV/SiO_2 , foram realizados ensaios de voltametria cíclica (VC); as medidas foram realizadas em um potenciostato / galvanostato Autolab Ecochemie PGSTAT 30. Cumpre informar que o arranjo de três eletrodos convencional foi utilizado e este consistia em um eletrodo de trabalho (CPV), um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Os eletrodos CPV e CPV/SiO_2 foram confeccionados da seguinte forma:

Inicialmente, com o auxílio de lixas de diferentes granulações, o CPV foi desbastado até que se obtivesse uma superfície regular. Posteriormente, essa superfície foi polida com alumina em granulações de 1,0 a 0,05 μm . Após o polimento, utilizando adesivo epóxi marca Araldite, o CPV foi fixado num tubo de vidro, com 2,0 mm de diâmetro interno, maior que o tarugo. O fio de cobre foi conectado ao CPV utilizando cola-prata, que serviu como contato com o terminal do potenciostato. Para evitar a entrada de água ou soluções, a extremidade superior do eletrodo foi vedada com cola de silicone.

Após a confecção, o eletrodo foi colocado na célula com uma solução eletrolítica de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 4,0 mmol L^{-1} contendo KCl 0,4 mol L^{-1} e foi borbulhado sobre a solução eletrolítica gás N_2 para eliminação do gás O_2 , o gás oxigênio é um forte agente oxidante, precisa ser eliminado por ser um interferente na reação.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Análise Termogravimétrica

A resina fenólica curada a 60 $^{\circ}\text{C}$ e as amostras obtidas após o tratamento térmico a 1100 $^{\circ}\text{C}$ foram submetidas à análise termogravimétrica, com o objetivo de avaliar o comportamento térmico dos materiais e estabelecer as taxas de aquecimento que foram empregadas na síntese do CPV. A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para acompanhar as variações físicas e químicas durante o tratamento térmico das amostras. Os eventos observados nas curvas de DTA são classificados de acordo com a natureza exotérmica ou endotérmica do material, segundo Gordon [79]. Vale ressaltar que a nomenclatura e as abreviaturas

seguem o padrão sugerido por Ionashiro & Giolito [80], sob recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC [80].

A Figura 21 (A) apresenta as curvas TG/DTG e (B) representa a curva DTA da amostra de resina fenólica sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 20: Análise Termogravimétrica resina fenólica pura em atmosfera de nitrogênio (N₂), (A) Curva TG/DTG e (B) Curva TG/DTA.

A primeira perda de massa em temperaturas de 100-220 °C equivalente a 5% da massa total da amostra que é atribuída à liberação de água relacionada às etapas de condensação do pré-polímero, bem como água de hidratação [35]. Em temperatura próxima a 190 °C ocorre à primeira mudança de fase do material observada na curva DTA pelo pico exotérmico atribuído à cristalização do polímero confirmando reações de condensação nessa temperatura.

A segunda perda de massa entre 220-450 °C equivalente a 15% da massa total e é atribuída à liberação de moléculas de água devido à formação de pontes metilênicas entre os oligômeros durante a policondensação e a liberação de gás hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), provenientes das reações de oxidações envolvendo as pontes metilênicas que ligam os anéis aromáticos [40], conforme mencionado no capítulo 2.4.4. O esquema (1) a seguir, representa as reações, proposta por Ouchi [40], após estudo da degradação da resina por pirólise e infravermelho.

Ainda em torno de 300 °C podem ocorrer reações de condensação envolvendo duas hidroxilas fenólicas, formando ligações do tipo difenil-éter, conforme proposto no mecanismo de degradação térmica das resinas fenólicas (Figura 12) e representado no esquema (2). Nessa etapa é possível confirmar a degradação térmica da resina fenólica pelo processo endotérmico observado na curva DTA, seguido de perda de massa, Figura 21 (B).

A terceira perda de massa, com diminuição aproximada em 20% ocorre entre 450 e 700 °C, havendo liberação de gás metano, hidrogênio, monóxido de carbono e vapor de água, sendo esta última mais abundante. Segundo o estudo realizado por Ouchi [40], a uma temperatura de 500 °C ocorrem reações de poli-substituição entre os anéis benzênicos formando ligações cruzadas, conforme esquema (3).

Em temperaturas superiores a 700 °C não ocorrem perdas de massas significativas provavelmente por ocorrer reações de condensação entre as cadeias poliméricas, para formar ligações cruzadas que originam as estruturas semelhantes aos planos grafíticos, conforme representado por Ramires ilustrado na Figura 11 [36]. Nessa temperatura é observado o segundo pico exotérmico da curva DTA, podendo ser uma mudança de fase atribuída a uma transição cristalina decorrente da reestruturação das cadeias poliméricas para formar as ligações cruzadas.

A perda de massa total da resina fenólica após a pirólise foi inferior a 50%, sendo classificada como um bom precursor polimérico para obtenção de carbono vítreo, com teor carbônico superior a 50% após tratamento térmico, o produto final possui cor preta e brilho metálico quando polido.

Após o tratamento térmico da resina fenólica a temperatura de 1100 °C obtém-se o CPV. A análise termogravimétrica do CPV foi realizada em atmosfera de O₂ (ar sintético), para verificar o comportamento térmico em ambiente oxidativos.

Figura 21: Análise Termogravimétrica do CPV. (A) TG/DTG/DTA em atmosfera oxidante (ar sintético); (B) TG/DTA em atmosfera de nitrogênio.

Observa-se na curva TG/DTG do CPV, Figura 22 (A), que esta apresenta uma boa estabilidade térmica até temperatura de 450 °C. Acima dessa temperatura ocorre uma perda de massa e degradação total da amostra. A atmosfera oxidante favorece a combustão do material, liberando energia e CO₂. Esse processo pode ser observado e confirmado na curva de DTA ao lado do gráfico TG/DTG da Figura 22 (A), pelo pico exotérmico intenso associado aos processos químicos de combustão e/ou a degradação oxidativa, segundo estudos realizados por Gordon [79].

Em atmosfera de nitrogênio, Figura 22 (B), a curva de TG do CPV mantém a estabilidade térmica sem perdas de massa significativa até temperatura próxima de 800 °C. Em temperaturas superiores, o material perde massa equivalente a 40% da massa residual. A curva DTA apresenta um pico endotérmico na região de 100 °C confirmando o processo de dessorção da água nessa temperatura, seguido de três eventos endotérmico próximo de 700 °C e 1000 °C e um pico em temperatura acima de 1000 °C, proveniente de reações de decomposição/condensação do polímero e reorganização das ligações cruzadas no processo de grafitização.

As curvas termogravimétricas das resinas fenólicas modificadas com diferente concentração do TEOS (2,5; 5,0; 7,5; 10% v/v), estão apresentados na Figura 23 pelas curvas TG/DTG e DTA em atmosfera de nitrogênio.

Figura 22: Análise termogravimétrica de RF/SiO₂. (A) Curvas de TG da resina com diferentes concentrações de TEOS, e curva DTG da amostra RF/SiO₂ 10% em atmosfera N₂. (B) Curva TG/DTA da RF/ SiO₂ 10%.

A perda de massa da amostra com sílica RF/SiO₂ durante o tratamento térmico é semelhante à perda de massa da resina pura RF. Observa-se nas curvas TG que o aumento da concentração de TEOS na resina, diminui a perda de massa total. Esse comportamento é esperado, uma vez que, quanto maior a concentração

da matéria inorgânica (SiO_2), menor a quantidade de matéria carbônica a ser degradada durante o tratamento térmico.

Os quatro picos de perda de massa observados na curva DTG da resina com 10% de TEOS (RF/TEOS 10%), representam o perfil das demais amostras de resina/sílica com diferentes concentrações de TEOS.

A primeira perda de massa ocorre em temperatura abaixo de 100 °C atribuída à dessorção da água e grupos silanois (Si-OH) não condensado [81]. A segunda perda de massa entre 150-350 °C é referente à água liberada na formação das pontes metilênicas das reações de polimerização da resina. O terceiro e quarto pico na região de 350-600 °C estão relacionados às reações de carbonização e oxidação seguidas de liberação dos gases H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$, que ocorrem pela decomposição da cadeia polimérica para obtenção dos anéis aromáticos condensados durante o processo de formação do CPV/ SiO_2 .

As mudanças na estrutura do material decorrentes do tratamento térmico são evidenciadas pela curva DTA, Figura 23 (B). Observa-se ainda, nessa região de 350-600 °C um evento exotérmico associado à decomposição e/ou degradação oxidativa, confirmando as reações de oxidação. Em temperatura superior a 800 °C, observa-se na curva de DTA um pequeno pico exotérmico, podendo ser decorrente da transição cristalina da matriz carbônica devido à formação das ligações cruzadas ou ainda uma mudança de fase física de cristalização, decorrente da formação de cristais de cristobalita ($\beta\text{-SiO}_2$), confirmados pela análise de DRX, Figura 29.

Após o tratamento térmico das resinas fenólicas modificadas com sílica em atmosfera de nitrogênio a 1100 °C, obteve-se os compósitos carbono polimérico vítreo/sílica, CPV/ SiO_2 . A Figura 24 (A) e (B), apresenta a curva TG/DTG e DTA do

compósito CPV_TEOS 10% em atmosfera oxidante (ar sintético), e (B) curva TG/DTA em atmosfera de nitrogênio (N_2).

Figura 23: (A) Curva TG/DTG e DTA do compósito CPV_TEOS 10% em atmosfera oxidante (ar sintético) e (B) Curva TG e DTA em atmosfera de nitrogênio (N_2).

É possível observar pela curva TG/DTG (A) do compósito CPV_TEOS 10% que este possui estabilidade térmica bastante similar ao CPV puro e a perda de massa proveniente de reações de oxidação ocorre em temperaturas superiores a 450 °C. A curva DTA apresenta o pico exotérmico, atribuído a uma degradação oxidativa. Já a Figura 24 (B) a curva TG demonstra que o compósito possui estabilidade térmica a altas temperaturas com pequena perda de massa. A curva DTA apresenta características exotérmicas seguidas de decomposição sem perda de massa, esse evento provavelmente ocorre pela formação de ligações cruzadas de polimerização. Em temperatura superior a 1000 °C é observado outros eventos exotérmicos, que pode ser atribuído à reorganização da matriz carbônica para obtenção dos planos gráfiticos mais organizados, embora os compósitos de CPV/SiO₂ continuem sendo isotrópicos.

Comparando os resultados das curvas TG e DTA do CPV puro, Figura 22 (B) com os resultados do compósito carbono/sílica, Figura 24 (B), é possível afirmar que os compósitos CPV/SiO₂ possuem maior estabilidade térmica. Para a amostra de CPV a redução de massa total quando submetido a altas temperaturas foi de 35%, enquanto que para o compósito CPV_TEOS 10% foram equivalentes a 7% da massa total.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foi empregada para avaliar qualitativamente a evolução da carbonização da resina fenólica para obtenção do carbono polimérico vítreo (CPV). Os modos vibracionais referentes aos grupos funcionais presentes na resina fenólica pura e na resina com

silica, após temperatura de cura de 60 °C estão representados na Figura 25 e 26, no intervalo de comprimento de onda 4000 – 400 cm^{-1} .

Figura 24: Espectros IV das amostras RF em temperatura de cura 60 °C.

A resina fenólica pura apresenta uma banda larga em 3490 cm^{-1} , referente ao grupo OH atribuído a água de hidratação e a água liberada na reação de pré-polymerização dos compostos fenólicos da resina no processo de cura. As bandas na região de 2920 e 2850 cm^{-1} são referentes aos grupos alifáticos CH_2 simétrico e assimétrico. As vibrações de deformação dessas ligações são aparente na região de 1250-1200 cm^{-1} , o que indica a presença de grupos metilênicos necessários para união dos anéis aromáticos [33]. As bandas de intensidade média em 1600 cm^{-1} estão relacionadas à deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos.

A banda na região de 1460 -1440 cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação vibracional alifática $\text{C-H } sp^3$. Segundo o estudo realizado por Ouchi [40], essa banda

pode corresponder a pontes metilênicas adjacentes ao oxigênio, que durante o aquecimento da resina fenólica promove mudanças na estrutura para formar grupos de éteres dibenzílicos, C-O-C. O aparecimento da banda em 1370 cm^{-1} é atribuído à deformação vibracional simétrica CH_2 , confirmando as mudanças ocorridas nas pontes metilênicas na obtenção do polímero [40].

Segundo Ma [31], a banda na região 1230 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos C-OH fenólico. Os átomos de hidrogênio na posição “orto” e “para” do grupo OH fenólico são muito ativos e estão sujeitos a sofrer substituição, que promovem a formação das ligações cruzadas para obtenção do CPV. O espectro da resina curada apresenta vibrações fora do plano do grupo C-H aromático, próximo a 900 e 700 cm^{-1} , referentes às reações de substituição nas posições “orto” e “para” do anel aromático. O aumento da temperatura proporciona maior número de substituições que explica o porquê da resina resol possuir uma estrutura tridimensional [31].

A Figura 26 apresenta os espectros IV das amostras de RF/SiO₂ em diferentes concentrações de TEOS após endurecimento à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Figura 27 apresenta os espectros IV da RF/TEOS 10% quando submetidos às temperaturas de 60 , 400 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Figura 28 mostra o espectro do compósito CPV_TEOS 10% após tratamento térmico de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Tabela IV exemplifica as atribuições dos grupos funcionais com seus respectivos números de ondas.

Figura 25: Espectros IV das amostras RF/SiO₂. (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 7,5%; (d) 10%; (e) 15% de TEOS em temperatura de 60 °C.

Os espectros IV para as resinas fenólicas modificadas com diferentes concentrações de TEOS (2,5; 5; 7,5; 10; 15%) não apresentam mudanças significativas em temperatura de 60 °C, as resinas fenólicas sofrem reações de pré - polimerização em temperaturas até 100 °C, para seu endurecimento, mantendo em sua composição grupos fenólicos e metilênicos. A banda larga ao redor 3623 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico OH pertencente ao fenol e a grupos silanois (Si-OH) proveniente da condensação incompleta da sílica e também às moléculas de água (H₂O) remanescentes no material [81], a banda em 3740 cm⁻¹ atribuída ao estiramento assimétrico O-H, confirma a presença de água liberada nas reações de pré-polimerização. As bandas entre 1699-1600 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento C=C dos anéis aromáticos, a banda em 1227 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C-O dos éteres metilênicos, as bandas em 824 e 763 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C-H em

anéis benzênicos substituídos, confirmando os principais grupos pertencentes à estrutura da resina fenólica, responsável pela fonte de carbono para a formação da estrutura do CPV.

A banda ao redor de 2900 cm^{-1} é atribuída ao grupo etil do TEOS, a baixa intensidade das bandas em 1090 e 533 cm^{-1} atribuídas aos grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanois (Si-OH) sugerem reações de condensação incompleta da sílica na matriz carbônica [82].

Figura 26: Espectros IV do RF/TEOS 10% com diferentes temperaturas de aquecimento (a) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Observa-se no espectro IV da amostra RF/TEOS 10%, que o aumento da temperatura diminui a intensidade da banda atribuída a grupos OH provenientes da resina fenólica e dos grupos silanois. O aumento da intensidade das bandas 2360 , 1450 e $840 - 743\text{ cm}^{-1}$ atribuídos aos grupos C-O e C-H em temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ confirma os processos de degradação da resina com liberação de gases (CH_4 , H_2 e

CO) e mudanças estruturais como, por exemplo, a formação de grupos éteres benzênico confirmado pela curvas TG/DTG conforme Figura 23 [40]. Ainda nessa temperatura, observa-se o aumento da intensidade da banda em 1590 cm^{-1} que confirma a presença da ligação C=C dos anéis benzênicos na estrutura e da banda próximo a 870 cm^{-1} , segundo Manocha [82] o aparecimento dessa banda ocorre com o aumento da temperatura e sugere que alguns átomos de silício possam estar ligados aos átomos de carbono, formando cristalitos de carbeto de silício, Si-C, observado no espectro DRX na amostra CPV_SiO₂ 10%.

De acordo com Ouchi [40], em temperatura acima de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a desidrogenação aromático que é acompanhada por aumento dos anéis benzênicos na estrutura, ou seja, reestruturação das cadeias aromáticas por ligações cruzadas, esse efeito, explica as mudanças na forma estrutural sem ocorrência de perda de massa, conforme resultados obtidos na análise termogravimétrica pela curva de DTA das amostras de CPV_SiO₂.

O espectro IV com o aquecimento até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ teve um aumento na intensidade da banda em 1100 cm^{-1} atribuído a grupos siloxanos Si-O-Si, o aparecimento da banda na região de 500 cm^{-1} referente a grupo Si-O, sugere a presença de sílica SiO₄ na matriz carbônica [82].

Através da análise de espectroscopia IV é possível afirmar que os dados experimentais são concordantes com os dados da literatura [40, 81, 82] e com o estudo de análise térmica realizado nas amostras.

Após o tratamento térmico com temperaturas superiores a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi realizado um espectro IV da amostra RF/TEOS 10%, Figura 28.

Figura 27: Espectro IV do CPV_TEOS 10% após tratamento térmico de 1100 °C.

O espectro IV apresentou uma banda em 3400 cm^{-1} atribuída a grupos OH, confirma a presença de grupos hidroximetilfenóis na matriz carbônica e de grupos Si-OH provavelmente da reação de condensação incompleta da sílica. A presença da sílica impregnada na matriz carbônica é confirmada pela banda em 1100 cm^{-1} referente a grupos siloxanos (Si-O-Si) [82]. Todas as amostras resultaram em materiais fragmentados preto, brilhantes, duros e frágeis.

Todos os números de onda e seus respectivos grupos funcionais estão atribuídos na Tabela IV, a faixa de comprimento de onda se aplica para todas as amostras antes após pirólise.

Tabela IV. Números de Onda e grupos funcionais

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais
3740	O-H _{as}
3623 – 3400	O-H _s
2920 – 2850	CH ₂
2360	C-O
1699-1600	C=C
1500-1470	CH ₂
1360	CH ₃
1227	C-O _(éteres)
1090	Si-O-Si
870	Si-C
815	C-H _(aromático)
763	CH _{2(aromático)}
533	Si-O

3.3.3 Difração de raios-X.

A técnica de difração de raios-X (DRX) é usada para acompanhar as transformações na estrutura do material durante a carbonização de sistemas poliméricos. A estrutura da resina fenol-formaldeído RF pura e modificada com sílica não sofre transformações significativas em temperaturas até 300 °C. Neste valor de temperatura a resina fenólica sofre reações de reticulação com liberação de água

conforme discutido na análise termogravimétrica e na espectroscopia IV-TF citadas nas Figuras 21, 23, 25 e 26. O difratograma de carbonos poliméricos (carbonos oriundos do tratamento térmico de carbonização de polímeros orgânicos) apresenta pico (002) e (100) mais largos, semelhantes ao carbono grafite, com ressalva do pico 001 específico do carbono grafite [5].

A carbonização dos carbonos poliméricos a uma temperatura de 500 °C promove a formação de ligações cruzadas que são gradativamente convertidas em camadas próximas compostas de ligação C–C do tipo sp^2 , estas camadas são ligadas por pontes metilênicas. Tanto os átomos de hidrogênio e a energia de tensão interna nas camadas são gradualmente liberados, resultando em uma estrutura de rede tridimensional. A largura de um pico numa difração de raios-X está relacionada ao empilhamento de camadas, portanto, o tratamento térmico das resinas fenólicas em temperaturas acima de 700 °C proporciona um melhor empilhamento das camadas e conseqüentemente um estreitamento do pico [1].

Os difratogramas dos compósitos híbridos de resina fenólica modificada com sílica em diferentes concentrações de TEOS após a carbonização de 1100 °C estão apresentados na Figura 29. As amostras CPV_TEOS 5 - 7,5 e 15% apresentam dois pico largos característicos de materiais carbonosos em $d(002)$ e (100), ao redor do ângulo $2\theta = 24,3^\circ$ e $43,5^\circ$ semelhantes ao carbono vítreo conforme descrito em literatura [1, 5, 83].

Figura 28: DRX das amostras de CPV/SiO₂, (a) CPV_TEOS 5%, (b) CPV_TEOS 7,5%, (c) CPV_TEOS 10%, após tratamento térmico de 1100 °C.

Para a amostra com maior concentração de TEOS, Figura 29 (c), observa-se a presença de um pico agudo em 22° ($d = 4,01$), atribuído à formação de Cristobalita (β -SiO₂) de estrutura tetragonal [84], os picos de baixa intensidade ao redor 31,5° e 36,3° sugerem o desenvolvimento de pequenos cristalitos de carbeto de silício, Si-C, [82]. Esses picos são respectivamente decorrentes da presença de sílica na matriz orgânica. Segundo Ma [83], o aumento pico (002) está relacionado com o aumento do conteúdo inorgânico, ou seja, a presença de sílica (SiO₂) impede o crescimento de estruturas de carbono ordenados, mantendo a propriedade isotrópica do CPV [15].

3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que pode ser utilizada para a caracterização de carbono grafite, diamante, nanotubo de carbono, fulereno e outros materiais carbonáceos, devido aos modos vibracionais característicos do estiramento C-C do tipo sp^2 aparente em 1580 cm^{-1} denominado banda G. O modo vibracional em 1330 cm^{-1} denominado banda D está relacionado a efeitos de bordas ou defeitos nos planos hexagonais [89]. A intensidade da banda D torna-se fraca com a diminuição dos defeitos nos planos cristalinos. Portanto, o grau de desordem em materiais gráfiticos pode ser medido pela relação da intensidade da banda G e banda D (I_D/I_G) [90].

O grafite pirolítico altamente orientado - Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) é utilizado como referência para materiais de carbono, por apresentar estrutura mais próxima do grafite perfeito. Ou seja, um empilhamento de lamelas planares com átomos de carbono arranjados segundo as estruturas gráficas cujas propriedades se repetem infinitamente devido à sua estrutura altamente organizada. Já, os materiais de carbono vítreo possuem caráter turbostrático e segundo Jenkins [1] são classificados como materiais que possuem superfícies não-planares ao longo da estrutura, ou seja, carbonos não grafitizável mesmo com tratamento térmico a altas temperaturas [89].

Portanto, bandas G e D são as mais utilizadas na investigação da estrutura de materiais de carbono. Elas variam sua intensidade, largura e posição de acordo com a anisotropia cristalina do material e o seu grau de ordenamento.

A razão I_D/I_G indica o quão importante é a contribuição direta dos defeitos na estrutura do material e está relacionada à formação da estrutura amorfa. Essa razão

tem uma relação direta com o tamanho de cristalito (L_a), o que indica o aumento da grafitação no carbono vítreo com o aumento da temperatura. Esse dado pode ser importante para avaliar o significado do decréscimo da razão I_D/I_G , relacionando-o à tendência de grafitação durante o tratamento térmico do material [90].

Outra variável relevante obtida a partir de espectroscopia Raman é a largura das bandas. Foi utilizada a definição de largura na meia-altura (ω) que é a medida da largura da banda correspondente à metade da intensidade da mesma, a partir de sua deconvolução. É importante lembrar que a largura da banda está associada à sua definição, por exemplo, uma banda D muito intensa e muito estreita pode significar uma contribuição grande de defeitos. Por outro lado, uma banda mais larga pode indicar a soma de contribuições exógenas às características intrínsecas ao modo vibracional, como por exemplo, a presença de heteroátomos [90].

Após a carbonização, os materiais CPV apresentaram bandas características aos efeitos da estrutura e a intensidade (especialmente a banda G). O aparecimento da banda D esta relacionada aos defeitos, em alguns casos, esses defeitos podem ocorrer pela tensão ocasionada pela presença de um átomo significativamente grande com relação ao carbono, como por exemplo, a presença de sílica na matriz carbônica.

O espectro Raman Figura 30, referente à amostra CPV_TEOS 10%, após a pirólise confirma a obtenção do compósito híbrido CPV/SiO₂.

Figura 29: Espectro Raman do CPV_TEOS 10%

O modo vibracional em 1335 cm^{-1} atribuído à banda D com intensidade maior que a banda G em 1597 cm^{-1} , refere-se especificamente à formação de defeitos na estrutura, evidenciando um modo de vibração específico associado à desordem estrutural. A largura da banda pode indicar a soma de contribuições exógenas às características intrínsecas ao modo de vibração, como, por exemplo, a presença de heteroátomos, confirmando a inserção de sílica na matriz carbônica. A presença da banda D e G confirmam que a estrutura carbônica remanescente após a pirólise possui hibridização sp^2 [85].

Uma banda larga e de baixa intensidade na região de 2700 cm^{-1} , atribuída à banda G', confirma a baixa simetria presente no material. O valor da intensidade da razão I_D/I_G 1.4 indica uma intensidade relativamente alta, esse valor indica a formação de um material não grafitizável, confirmando a presença de defeitos pela intensidade maior da banda D. Com o tratamento térmico adequado o material tende a formar alguns planos gráficos representados pelo aparecimento da banda G, mas a presença da banda D e G' confirma o caráter turbostrático de estrutura semelhante ao carbono vítreo.

3.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Análise de EDS determina a porcentagem de massa de carbono, oxigênio e silício na amostra CPV_TEOS 10%, o pequeno aumento da porcentagem de silício pode estar relacionado às reações de condensação incompleta da sílica, confirmando os resultados obtidos pela espectroscopia IV; embora as diferentes concentrações de TEOS não apresentem um aumento significativo da porcentagem em massa da matriz inorgânica, foi possível observar através das imagens do EDS, Figura 31, a presença de ilhas de sílica espalhadas por toda superfície do composto.

Figura 30: Análise de EDS e o Mapeamento da amostra CPV_TEOS 10%.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens microscópicas da superfície do CPV/SiO₂ após a pirólise mostraram uma baixa rugosidade e presença de poros em algumas partes da extensão superficial indicando a formação de material poroso.

Todas as amostras foram polidas com alumina 0,05 µm para garantir uma superfície pouco rugosa e plana, conforme imagem mostrada na Figura 32 da amostra de CPV_TEOS 7,5%. Com as ampliações realizadas no microscópio eletrônico pode se observar que o material possui poros com diâmetro em torno de 20,0 µm e uma fissura por toda sua superfície.

Figura 31: Imagem do CPV_TEOS 7,5% polido, e MEV da superfície com ampliação 75X.

Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura do CPV/SiO₂. (a) CPV_TEOS 7,5%; (b) CPV_TEOS 10%.

A morfologia da cavidade dos poros, Figura 33, indica que o material é constituído por partículas de sílica, conforme previsto no EDS pela percentagem de silício. A formação dos poros pode estar relacionada ao desprendimento de gases durante o tratamento térmico da resina e possivelmente pelo surgimento de falhas nos planos grafíticos que compõem o material.

3.3.7 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é a técnica mais utilizada na investigação de processos eletródicos, seja devido a sua relativa simplicidade, seja por fornecer rapidamente uma gama de informações sobre uma reação redox [86]. Na VC, uma varredura triangular de potencial com velocidade conhecida e constante é aplicada a um eletrodo de trabalho estacionário e com a solução mantida em repouso. Quando se alcança o potencial final desejado, o sentido da varredura é invertido em direção ao potencial inicial, obtendo-se como resposta a tal perturbação um gráfico de corrente versus Potencial [87].

Os parâmetros eletroquímicos mais importantes em voltametria cíclica são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}), os potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) e a meia altura do pico ($E_p/2$). Testes diagnósticos realizados a partir da observação da dependência da intensidade de corrente com o potencial aplicado em relação à velocidade de varredura (2) permitem obter informações relevantes sobre reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons, ocorrência de reações químicas acopladas, fenômenos catalíticos e adsorção. Cada processo está resumido na Tabela V, atualizada segundo SELVA [88].

Tabela V. Testes diagnósticos em voltametria cíclica [88].

REVERSÍVEIS	IRREVERSÍVEIS	QUASE-REVERSÍVEIS
1. $\Delta E_p (E_{pa} - E_{pc}) = 59/n$ (mV)	1. Ausência de pico reverso	1. I_{pc} aumenta com o aumento de v
2. $ E_p - E_{p/2} = 59/n$ (mV)	2. $ E_p - E_{p/2} = 48\alpha n$ (mV)	2. $ I_{pa} - I_{pc} = 1$ se $\alpha = 0,5$
3. $ I_{pa}/I_{pc} = 1$	3. E_{pc} desloca $-30/\alpha n$ por década de aumento de v	3. $E_p = 58/n$ (mV) e aumento com v
4. $I_{pc} \propto v^{1/2}$	4. $I_{pc} \propto v^{1/2}$	4. E_{pc} desloca negativamente com o aumento de v
5. E_p independe de v		

O Eletrodo de CPV e o eletrodo composto CPV/SiO₂, foram utilizados como eletrodo de trabalho; como eletrodo de referência e auxiliar foram utilizados Ag|AgCl(Sat.)|KCl (3 mol L⁻¹) e placa de platina, respectivamente.

Antes dos experimentos, os eletrodos de trabalho foram polidos em feltro contendo suspensão aquosa de alumina 0,3 µm e 0,05 µm, respectivamente. Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água destilada em abundância e levado ao ultrassom, também, em água destilada por cinco minutos para total remoção de partículas em sua superfície.

Os eletrodos foram colocados em uma célula de vidro em soluções 4,0 mmol L⁻¹ de ferricianeto/KCl 0,4 mol L⁻¹, com velocidades de varredura ($v = 25$ mV s⁻¹), essa solução eletrolítica é bastante usada por apresentar um sistema reversível bem estabelecido na literatura [29]. O oxigênio dissolvido foi eliminado da solução eletrolítica borbulhando gás nitrogênio durante 15 minutos. Os voltamogramas obtidos, Figuras 35 e 36, apresentaram perfil característico ao par redox:

De acordo com os parâmetros obtidos pela voltametria cíclica utilizando o eletrodo CPV, Figura 34, foram obtidos valores de $\Delta E_p = 281$ V, e a relação $I_{pa}/I_{pc} = 1,07$. Segundo a literatura e os dados da Tabela V o sistema é classificado como quase-reversível.

Figura 33: Voltametria Cíclica do CPV em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ /KCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Para fins comparativos e estudo da influência da sílica sobre a matriz carbônica foi realizado ensaios com os mesmos parâmetros no eletrodo compósito CPV_TEOS 7,5%, apresentado na Figura 35.

Figura 34: Voltametria Cíclica do CPV_TEOS 7,5% em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 4,0 mmol L⁻¹/KCl 0,4 mol L⁻¹, $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Segundo os resultados obtidos para a amostra CPV_TEOS 7,5%, o sistema é classificado como quase - reversível, com valores $\Delta E_p = 143 \text{ mV}$ e $I_{pa}/I_{pc} = 0,78$. A presença de sílica no material melhorou seu desempenho e os eletrodos compósitos apresentaram uma menor variação de potencial e uma menor relação de corrente pico no sistema redox, tornando o sistema mais reversível que o sistema com o eletrodo CPV. Dados experimentais coletados em trabalhos anteriores [28] mostram alguns parâmetros obtidos em eletrodos comerciais sobre as mesmas condições.

Os valores obtidos de ΔE_p e I_{pa}/I_{pc} para o carbono vítreo Metrohm são 186 mV e 0,78 respectivamente. Estes resultados indicam que o eletrodo compósito CPV_TEOS 7,5% apresenta valores bastante similares ao CV Metrohm com as vantagens de possuir maior área eletroquímica ativa, obtida com menor temperatura de tratamento térmico, consequentemente menor custo, além de viabilizar a investigação de sua potencialidade como suporte no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Capítulo 4. Compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/sílica a partir de resina fenólica sintetizada com diferentes precursores de alcoxisilanos.

4.1 Introdução

O processamento de compósitos de carbono/sílica tem utilizado tecnologia avançada [81, 83, 89] e os produtos obtidos têm encontrado aplicações em diferentes áreas devido à suas excelentes propriedades físico-químicas, tais como, elevada dureza, condutividade térmica e elétrica, elevada área superficial, estabilidade química, com aplicações no campo da energia como materiais de eletrodo para supercapacitores, ou como adsorventes e isolantes térmicos [5, 7]. Como semicondutor de band gap grande, os carbeto de silício têm sido candidatos promissores para uma variedade de aplicações na eletrônica de alta potência e alta frequência, como em dispositivos fotoelétricos, anti-radiação e de absorção de onda [90].

Segundo revisão bibliográfica realizada por Esteves [64], a preparação de compósitos híbrido, denominados nanocompósitos de matriz polimérica pode ser abordada em três estratégias, representadas na Figura 36.

- I) a mistura simples dos componentes;
- II) a síntese das nanopartículas in situ;
- III) a polimerização da matriz in situ.

Figura 35: Estratégias de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes, II) preparação de nanopartículas *in situ* e III) polimerização da matriz polimérica *in situ* [64].

A intercalação, por exemplo, consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas. Na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico, considera-se a mistura simples (estratégia I); se os monômeros forem intercalados e posteriormente polimerizados considera-se a polimerização *in situ* (estratégia III). Os processos que envolvem a polimerização *in situ*, ou alternativamente, a síntese das cargas *in situ* (estratégia II) permite um maior controle à escala molecular, com uma composição e microestruturas mais homogêneas.

No caso dos nanocompósitos de matriz polimérica, o processo sol-gel permite a formação das cargas na presença de polímeros com grupos funcionais que estabeleçam interações com a fase inorgânica, a hidrólise dos grupos OR' dos derivados alcóxido ocorre na presença da matriz polimérica, seguida de reações de condensação que levam à formação de um gel no qual o polímero fica retido. Uma das principais vantagens deste método é que os compósitos híbridos obtidos são de forma geral muito puro, homogêneo, podendo estar ligado covalentemente, além das

temperaturas de reação utilizada ser moderada (abaixo de 100 °C) evitando-se a degradação do polímero.

Entre os precursores sol-gel estão os tetra-alcoxi-silanos ($\text{ROM}(\text{OR}')_3$), exemplo o TEOS, estrutura mostrada na Figura 16, geralmente são mais usados, pois tendem a formar uma rede tridimensional de sílica altamente ramificada o que resulta em nanocompósitos mais consistentes. Já os tri-alcoxi-silanos $\text{R}'\text{M}(\text{OR})_3$, exemplo VTES, não formam uma rede tão densa, mas têm sido também utilizados na preparação de híbridos com matrizes poliméricas, uma vez que, o grupo R' não hidrolizável, fica livre para reagir quimicamente e promover a compatibilidade das cargas com a matriz polimérica [64].

A matriz orgânica pode ser formada por vários polímeros, desde que possuam em suas estruturas grupos hidroxila e carboxila, para que possam formar ligações de hidrogênio com os materiais inorgânicos. Os compósitos resultantes podem apresentar-se duros ou flexíveis, quebradiços ou resistentes, dependendo da estrutura química dos componentes orgânicos, da composição relativa do compósito, e das interações entre as fases orgânico-inorgânicas.

Vários trabalhos têm estudado os comportamentos térmicos, mecânicos e elétricos de diferentes polímeros, para obtenção de compósitos híbridos. Entre os polímeros mais usados na preparação de nanocompósitos, destacam-se polímeros termorrígidos que são resistentes a chama, polímeros condutores com vista a aplicações em dispositivos, e polímeros em particular para processos de encapsulamento de partículas inorgânicas para aplicações em tintas e revestimentos [64].

Com este estudo, pretende-se obter um compósito híbrido de carbono/sílica resultante da copolimerização de fenol-formaldeído e condensação de precursores

alcoxisilanos (tetraetilortossilanos – TEOS e viniltriethoxissilano – VTES), *in situ*, seguido por tratamento térmico controlado até 1100°C em atmosfera inerte para obtenção de carbono polimérico vítreo/sílica (CPV/SiO₂).

Após pirólise, tritura-se o material em forma de pó para confecção de eletrodo compósito de carbono polimérico vítreo cerâmico (ECPVC). As modificações das propriedades morfológicas e eletroquímicas ocasionadas no CPV/SiO₂ por diferentes precursores em diferentes concentrações foram investigadas através de análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e voltametria cíclica (VC).

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Materiais e Métodos

A resina fenólica foi sintetizada utilizando fenol-formaldeído em meio alcalino (NaOH_(aq)), e o compósito de resina fenólica/sílica foi obtido pela mistura da resina fenólica com TEOS e VTES em diferentes concentrações (7,5%, 10%, 15% e 50%), foi utilizado na lavagem álcool etílico na proporção resina/etanol 1:2 v/v. A mistura foi armazenada em molde “ependorf” e curada a 60 °C por 10 dias. Após a cura o material foi transferido para forno tubular (dimensão do tubo: 4,0 cm de diâmetro/75cm de comprimento) para carbonização e grafitação com aquecimento controlado até 1100 °C, em atmosfera de nitrogênio (taxa de fluxo N₂: 200 cm³/min.), por 7 dias. Para confecção dos eletrodos, usou-se tubo de teflon ou poliacetal com furo aproximado de 2,8 mm de

diâmetro e comprimento aproximado de 3,5 cm, fio rígido de cobre com aproximadamente 2,7 mm de diâmetro e 4,0 cm de comprimento.

4.2.2 Preparação da Resina Fenólica

A resina fenólica foi obtida através da reação de policondensação de fenol-formaldeído em meio alcalino sob agitação constante a 60 °C por 1 hora. Inicialmente, fundiu-se o fenol a temperatura de 60 °C e sob agitação adicionou-se uma solução alcalina de NaOH 20%, mantendo agitação da mistura por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se gota a gota o formaldeído, mantendo agitação e temperatura por 1 hora. Os reagentes fenol, formaldeído e NaOH foram utilizados na proporção em mol de 1:2:0,1. Aguardou-se o resfriamento até temperatura ambiente e em seguida, neutralizou-se a mistura com uma solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹, ajustando o pH até 7,0 com o potenciômetro. A resina resultante apresentou coloração amarelada. Utilizou-se a evaporação rotativa a 60 °C para evaporação do solvente, em seguida as amostras foram lavadas com etanol na proporção 1:2 v/v de resina/etanol, filtrou-se para eliminação do resíduo sólido de NaCl formado na reação. Repetiu-se o procedimento descrito acima por várias vezes até obtenção de uma resina com viscosidade moderada.

4.2.3 Preparação do compósito de resina fenólica/silica

Na preparação do compósito híbrido de resina fenólica/silica utilizou-se a polimerização em massa, essa reação é relativamente rápida e ocorre na ausência de solventes. Este tipo de polimerização apenas envolve os monômeros de fenol-

formaldeído, e pode ser induzida por aplicação de baixo aquecimento, que permite obtenção de nanocompósitos com elevada pureza. Uma das dificuldades da técnica é a dispersão do precursor inorgânico na matriz orgânica, para diminuir essa dificuldade foi realizada a dispersão do alcoxisilano direto ao monômero, e só depois se deu início à polimerização da matriz.

No procedimento foram adicionados 2,00 mL da Resina Fenólica em um balão do evaporador rotativo e misturou com o precursor alcóxido, mantendo o sistema sob agitação a 60 °C por 30 minutos, O procedimento acima foi repetido, variando a quantidade e o tipo de precursor, conforme a Tabela VI, as amostras preparadas foram denominadas de acordo com o precursor utilizado e a concentração do mesmo sobre a resina, por exemplo, RF, RF/TEOS e RF/VTES.

Tabela VI. Proporções Resina fenólica/Precursor.

Amostras Resina/Precursor	Concentração do Precursor (%V/V)			
	7,5%	10,0%	15,0%	50,0%
RF	2,00mL	2,00mL	2,00mL	2,00mL
Precursores*	0,15 mL	0,20 mL	0,30 mL	2,00 mL

*TEOS, TVES.

A mistura obtida foi separada em moldes de “eppendorf” e mantida em estufa a 60 °C para processo de cura por aproximadamente 10 dias.

Após secagem, retirou as amostras dos moldes, a imagem da resina após cura está representada na Figura 37 (a), uma pequena parte das amostras foram submetidas à análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção no infravermelho para estudos e acompanhamento da formação do compósito híbrido de resina fenólica/silica, em seguida, outra parte das amostras foi transferida para

formas de alumina e mantidas em forno tubular (dimensão do tubo: 4,0 cm de diâmetro/75,0 cm de comprimento) para carbonização/grafitização com rampa controlada de aquecimento lento até 1100 °C em atmosfera de Nitrogênio (taxa de fluxo: 200 cm³/min.) durante 7 dias, para formação de compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/silica.

As amostras obtidas após o tratamento térmico foram denominadas conforme as mistura resina/alcóxido e concentração: CPV, CPV_TEOS e CPV_VTES, todas foram trituradas e armazenadas, Figura 37(b). Uma alíquota de cada amostra foi macerada com Nujol para obtenção da pasta de carbono polimérico vítreo/silica, utilizada na confecção do eletrodo. As amostras trituradas foram submetidas a análises de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva(EDS).

(a)

(b)

Figura 36: (a) Imagem compósito híbrido de resina fenólica/silica após cura 60°C; (b) compósito híbrido CPV/SiO₂ triturado após pirólise de 1100 °C.

4.2.4 Preparação do eletrodo de carbono Polimérico Vítreo Cerâmico

Para confecção do eletrodo, utilizou-se, como suporte, uma barra de teflon com furo aproximado de 2,8 mm de diâmetro e comprimento aproximado de 3,5 cm, inseriu-se na abertura da barra um fio rígido de cobre com aproximadamente 2,7 mm de diâmetro e 4,0 cm de comprimento, deixando aproximadamente 0,5 cm de espaço vazio na ponta da barra para adição da pasta de carbono polimérico vítreo cerâmico, representado na Figura 38. O comportamento eletroquímico foi investigado por voltametria cíclica (VC).

Figura 37: Imagem do eletrodo CPVC confeccionado com tubo de teflon com o contato de fio de cobre.

Os eletrodos foram submetidos à análise de Voltametria Cíclica (VC), para estudos do comportamento eletroquímico com a adição de diferentes precursores em diferentes concentrações.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Análise Termogravimétrica

Para avaliar o comportamento térmico dos materiais, a análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de nitrogênio (N_2) e oxigênio (ar sintético). A Fig. 39 (A) apresenta as curvas de TG do compósito da resina fenólica com sílica, RF/TEOS 10% e 15%, a curva DTG refere-se ao compósito RF/TEOS 15%. Na Figura 39 (B) estão representadas as curvas TG/DTA do compósito RF/TEOS 15% curados a 60 °C.

Figura 38: Análise Termogravimétrica das amostras RF/SiO₂ em atmosfera de N₂. (A) curvas TG RF/TEOS 10 e 15%, curva DTG RF/TEOS 15%. (B) curva TG/DTA RF/TEOS 15%.

Observa-se que o compósito híbrido da resina fenólica/silica com diferentes concentrações de TEOS apresenta perdas de massas bastante similares. Analisando a curva DTG é possível classificar três eventos representativos de perda de massa. A primeira perda de massa ocorre em temperatura inferior a 300 °C, referente à liberação de água devido à formação de pontes metilênicas entre os monômeros fenol-formaldeído e reações condensação da sílica (Si-O) [81].

Na faixa de temperatura de 300 a 700 °C, os materiais sofrem degradações da estrutura promovendo a oxidação e liberação de gases. É importante frisar que nessa etapa é necessário rampa de aquecimento muito lenta, para não danificar o material, (o aquecimento rápido promove a liberação de grande volume de gases ao mesmo tempo, ocasionando a formação de poros, trincas/ rachaduras). Através da curva DTG é possível observar nesse intervalo duas perdas de massas, o primeiro

pico em temperaturas inferiores a 500 °C que é atribuído a emissão de gás carbônico, monóxido de carbono, metano, metilol, e o segundo pico em temperaturas até 650 °C está relacionado a reações de oxidação das pontes metilênicas para obtenção de grupos de éteres metílicos (C-O) com liberação gás hidrogênio [40, 81]

A partir de 700 °C inicia a etapa de grafitação, acima dessa temperatura quase não há perdas de massa, devido às reações de polimerização de formação das ligações cruzadas entre os anéis aromáticos, que se organizam e condensam formando os planos grafíticos por empilhamento das camadas lamelares, semelhantes aos fulerenos, conforme descrito por Andrinova [11]. Essas estruturas se distribuem tridimensionalmente, até obtenção do Carbono Polimérico Vítreo (CPV), a temperatura máxima de tratamento térmico na faixa dos 1100 °C.

As mudanças na estrutura do material com a variação térmica podem ser acompanhadas pela curva de DTA, Figura 39 (B), observa-se um evento exotérmico em temperatura próxima a 200 °C atribuído a transição cristalina da resina/sílica, seguido de um processo endotérmico atribuído à decomposição do polímero, referentes às reações de decomposição/condensação dos rearranjos entre a estrutura carbônica [82] para obtenção dos os compósitos híbridos de CPV/SiO₂.

Para verificar a estabilidade do material, foram realizadas análises termogravimétricas nas amostras CPV e CPV_TEOS 15%, em atmosfera de N₂ e oxidante (ar). As curvas TG estão apresentadas na Figura 40, com o intuito de estudar a influencia do TEOS sobre a matriz carbônica foi escolhida em caráter representativo a amostra de concentração TEOS 15%, também por apresentar resultados satisfatórios no espectro IV e no raio-X que serão apresentados posteriormente.

Figura 39: Curvas TG do CPV e CPV_TEOS 15% em atmosfera de ar sintético (—) e atmosfera de nitrogênio (- -).

Os resultados das curvas TG indicam que o CPV possui resistência a ambientes oxidantes e estabilidade térmica maior que o compósito com TEOS 15% até temperaturas próximas a 600 °C. Em atmosfera de nitrogênio, ambos materiais vítreo apresentaram boa estabilidade térmica, mantendo a perda de massa constante até temperatura próxima de 900 °C, a adição de sílica a matriz carbônica diminui a perda de massa total em temperatura superiores a 1000 °C. A Figura 41 apresenta as curvas de DTA para as amostras de RF, RF/TEOS 15%, CPV e CPV_TEOS 15%.

Figura 40: Curvas DTA da resina fenólica pura (RF), resina/sílica (RF/TEOS 15%), CPV e CPV/TEOS 15%.

Na amostra da resina fenólica pura (RF), observa-se na curva DTA dois eventos exotérmicos, o primeiro a 200 °C referente à transição cristalina nas reações de condensação de formação das pontes metilênicas entre o monômero fenol-formaldeído, o segundo evento a 800 °C ocorre durante o processo de grafitação da matriz carbônica, esse evento é atribuído a reações de decomposição/condensação entre as ligações cruzadas da matriz carbônica [40]. Na amostra RF/TEOS 15%, a curva DTA apresenta o mesmo perfil da resina fenólica até temperatura de 400 °C, acima dessa temperatura, observa-se um processo endotérmico mais acentuado, possivelmente decorrente das reações decomposição da matéria orgânica, e condensação de grupos silanol para a formação da rede inorgânica de sílica [82].

As curvas de DTA para as amostras CPV e CPV/TEOS 15% apresentam um pico endotérmico próximo a 100 °C, este evento é atribuído à perda de água, sendo o de maior intensidade para o compósito híbrido com TEOS, este fato se deve, a

uma maior abundância de grupos OH na superfície da matriz carbônica, provenientes da condensação incompleta da resina/silica.

Conforme observado, na curva TG após a carbonização, Figura 40, as amostras CPV e CPV_TEOS 15%, apresentaram uma boa estabilidade térmica, já a curva DTA, Figura 41 apresenta perfis bem diferentes. Na amostra de CPV não se observa mudança significativa na curva de DTA, provavelmente por ter formado durante o processo de pirólise uma estrutura carbônica rígida, ou seja, maior número de ligações cruzadas entre os anéis aromáticos. Já para a amostra CPV_TEOS 15%, observam-se na curva DTA um processo endotérmico a partir de 400 °C, que é atribuído às reações de decomposição/condensação da matriz carbônica juntamente com as reações de condensação da sílica. Em temperatura acima de 800 °C ocorre um processo exotérmico que sugere abertura do anel aromático para condensação dos anéis nos planos grafíticos juntamente com reações de condensação dos grupos silanóis, (Si-OH). Como essas reações ocorrem simultaneamente pode resultar em ligação do tipo Si-C e Si-O-C [82]. Não há informações mais consistentes do processo de grafitação dessas amostras, porém a análise de difração de raio-X, que será discutidas posteriormente, apresentou picos referente à formação de cristalitos de sílica, este resultado reforça a possibilidade de formação do compósito híbrido orgânico-inorgânico de C/Si.

Para fins comparativos do comportamento térmico entre os compósitos com TEOS e com VTES, foram realizadas análises termogravimétricas em uma amostra CPV_VTES 10%, em atmosfera de nitrogênio e em ar após pirólise de 1400 °C, as curvas termogravimétricas estão apresentadas nas Figuras 42 e 43.

Figura 41: Análise Termogravimétrica do CPV_VTES 10% em atmosfera de N_2 . (A) Curva TG/DTG, (B) TG/DTA.

A Figura 42 (A) apresenta a curva TG/DTG após pirólise, observa-se que o material em atmosfera de nitrogênio possui estabilidade térmica sem perda de massa significativa até temperatura próxima de 1000 $^{\circ}\text{C}$, sendo possível observar através da curva DTG uma perda de massa acentuada acima dessa temperatura, com perda de massa total de 20%. Através da curva DTA (B) é possível observar a ocorrência de eventos exotérmico e endotérmico com o aquecimento a 1400 $^{\circ}\text{C}$, o pico exotérmico na região de 200 a 800 $^{\circ}\text{C}$ está associado a reações de

polimerização que podem ocorrer entre as ligações cruzadas do polímero, acima de 800 °C a curva apresenta um processo endotérmico até 1100 °C, em seguida a curva tende a voltar a linha base. O evento endotérmico está associado à pequena perda de massa observada na curva TG/DTG (A), este evento possivelmente está relacionado à reorganização dos planos grafíticos, ocorrendo reações de decomposição da matéria orgânica entre as ligações cruzadas e liberação de gases.

Figura 42: Curva TG/DTA do compósito híbrido CPV_VTES 10% em atmosfera de ar sintético.

A curva TG/DTA, Figura 43 do compósito com VTES apresenta boa resistência térmica em atmosfera oxidante até temperatura de 600 °C. Observa-se que o compósito VTES apresenta estabilidade térmica pouco maior que o compósito com TEOS, conforme observado na Figura 40, este fato pode estar relacionado as propriedade hidrofóbica do VTES, a presença de grupos R' na estrutura do compósito, diminui a interação química com água, conseqüentemente, libera menor quantidade de água com o aquecimento [64]. Em temperatura acima de 600 °C a curva DTA apresenta um pico exotérmico, atribuído a reações de combustão seguida da decomposição oxidativa de quase toda matéria orgânica [80].

4.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV-TF)

A Figura 44 apresenta os espectros no infravermelho (IV-TF) dos compósitos híbridos de resina fenólica/silica com diferentes concentrações de TEOS, curados a 60 °C, os modos vibracionais dos grupos funcionais com seus respectivos números de onda estão representados na Tabela VII.

Figura 43: Espectro IV dos compósitos híbridos de resina/silica. (a) RF/TEOS 7,5%, (b) RF/TEOS 10%; (c) RF/TEOS 15% e (d) RF/TEOS 50%.

De maneira geral, os espectros apresentam bandas na região de 2924 e 2853 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento assimétrico $-\text{CH}_{2(\text{as})}$ e simétrico $-\text{CH}_{2(\text{s})}$, respectivamente [91]. Bandas atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ e $-\text{CH}_{2(\delta)}$ em 1604 e 1455 cm^{-1} , confirmam a presença do anel aromático e grupos metílicos para formação dos planos grafíticos.

As bandas de baixa intensidade na região de 1100 e 445 cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ e $\text{Si}-\text{O}$, confirmam a presença da sílica na matriz da

RF [44, 92, 93]. Apesar da baixa intensidade devido à reação de condensação e policondensação incompleta, outras bandas características da sílica referentes ao grupo CH_2 do alcóxido em 1369, 1227, 817, 750 cm^{-1} também são observadas. Estes resultados mostram que TEOS está sendo hidrolisado por grupos OH, com banda aparente em 3420 cm^{-1} , essa banda é atribuída à água remanescente liberada nas reações de pré-polimerização entre os monômeros fenol-formaldeído, conforme já discutidos na análise termogravimétrica.

Os espectros IV não apresentam mudanças significativas na matriz carbônica com a adição de sílica quando comparados com espectro da resina pura, Figura 25 e a dados da literatura [33], no entanto, é possível observar uma maior definição nas bandas 1090 e 445 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos Si-O-Si e Si-O da sílica, com o aumento da concentração de TEOS.

Após a pirólise a 1100 $^{\circ}\text{C}$, todas as amostras resultaram em fragmentos pretos, brilhantes, duros e frágeis. Para o estudo dos grupos funcionais foi escolhida a amostra CPV e CPV_TEOS 15%, os espectros estão apresentados na Figura 45.

Figura 44: Espectro IV após pirólise de 1100 $^{\circ}\text{C}$, (a) CPV_TEOS 15%, (b) CPV_PURO.

Observa-se no espectro do compósito híbrido CPV_TEOS 15% o aumento da intensidade da banda em 1090 e 480 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-OH, confirmando as reações de condensação e policondensação do alcóxido *in situ* com a resina fenólica [44, 81, 82]. Essas bandas sugerem o desenvolvimento simultâneo de alguma sobreposição das bandas em 1227 cm^{-1} devido a ligações Si-CH₂ e em 1090 cm^{-1} devido à ligação Si-O. É observada uma pequena banda em 1360 cm^{-1} de estiramento CH₂ que, segundo Manocha [82] pode ser indícios da quebra de ligações de grupos hidrocarbonetos da matriz carbônica. Além disso, a banda próxima a 800 cm^{-1} sugere que alguns dos átomos de silício estão ligados a átomos de carbono [44].

Os espectros referentes às amostras CPV_VTES em diferentes concentrações estão apresentados, na Figura 46, modos vibracionais estão resumidos na Tabela VII.

Figura 45: Espectro IV do CPV_VTES após pirólise a 1100 °C. (a) CPV_VTES 7,5%, (b) CPV_VTES 10%, (c) CPV_VTES 15%, (d) CPV_VTES 50%.

Os compósitos híbridos de CPV_VTES apresentaram espectros caracterizados principalmente pela presença de banda na região 1070 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , associadas aos estiramentos assimétricos Si-O-Si e Si-O e as bandas nas regiões 1368 , e 800 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento $\text{C}=\text{C}_{(\text{alceno})}$ e Si-C [94]. Observa-se que o aumento da concentração de VTES na matriz carbônica aumenta a intensidade dos estiramentos referentes aos grupos Si-O (silanois e siloxanos), e também um estreitamento da banda na região 3424 cm^{-1} associada ao grupo OH, provavelmente pelas reações de condensação/policondensação incompleta da resina fenólica /sílica durante a pirólise.

De maneira geral, os espectros apresentam bandas na região de 2924 e 2853 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico $-\text{CH}_{2(\text{as})}$ e simétrico $-\text{CH}_{2(\text{s})}$, respectivamente [91]. As bandas atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ e $-\text{CH}_{2(\delta)}$ em 1626 e 1450 cm^{-1} , confirmam a presença do anel aromático e grupos metílicos da matriz carbônica.

Pode-se afirmar que a síntese utilizada para obtenção dos compósitos de carbono polimérico vítreo/sílica utilizando a reação *in-situ* dos precursores da resina fenólica com alcoxisilanos foi bastante satisfatória, tendo em vista que os resultados dos espectros IV confirmam a presença de grupos funcionais como Si-O, Si-C e $\text{C}=\text{C}$ na estrutura do material, formando os compósitos híbridos orgânico-inorgânico.

Tabela VII. Modos vibracionais de resina fenólica (RF) e compósitos (CPV) puro e com sílica 60 °C e a 1100 °C.

Grupo Funcional	RF 60 °C (cm ⁻¹)	CPV_PURO 1100 °C (cm ⁻¹)	RF/TEOS 60 °C (cm ⁻¹)	CPV_TEOS15% 1100 °C (cm ⁻¹)	RF/VTES 60 °C (cm ⁻¹)	CPV_VTES15% 1100 °C (cm ⁻¹)
OH						
Si-OH, H ₂ O	3424	3413	3429	3429	3312	3413
CH _{2(as)} sp ³	2919	2933	2923	2923	2914	2923
CH _{2(s)} sp ³	2852	2854	2857	2857	2842	2858
-C=C-	1597	1606	1602	1625	1597	1629
-C=C _(aromat.)	1580	1580	-	-	1504-	1508
Sp ² =CH _{2(δ)}	1461	1464	1456	1464	1477	1464
-C=C _(alceno)	-	-	-	-	1368	1368
sp ³ -CH _{3(s)}	1377	1378	1373	1378	1346	1384
Si-CH ₂	1223	1223	1223	1221	-	-
Si-O-Si, C-O	1100	1160	1093	-	1093	1093
SiO	-	-	-	-	894	894
Si-C, C-H _(aromat.)	819	819	819	803	818	800
C-H _{2(aromat.)}	756	756	748	711	755	755
Si-O	504	504	448	485	496	496

4.3.3 Difração de raio-X

A difração de raio-X (DRX), dos compósitos híbridos de CPV/SiO₂, com diferentes concentrações de TEOS e VTES após carbonização, Figura 47 e 48, apresentam dois picos largos característicos de materiais de carbonos amorfos no plano d(002) e (100), ao redor do ângulo $2\theta = 22^\circ$ e 44° semelhantes ao carbono vítreo conforme descrito em literatura [1, 5, 83],

A Figura 47 apresenta os difratogramas das amostras CPV e CPV_TEOS 7,5; 10; 15 e 50%. Segundo Ma [83], a largura do pico (002) aumenta à medida que o conteúdo inorgânico aumenta isto indica que, a existência de componentes inorgânicos (sílica) impede o crescimento de estruturas de carbono ordenado, confirmando a isotropia dos compósitos híbridos.

Figura 46: DRX das amostras de CPV e CPVC com TEOS em diferentes concentrações (a) CPV, (b) CPV_TEOS 7,5%, (c) CPV_TEOS 10%, (d) CPV_TEOS 15%, (e) CPV_TEOS 50%.

A amostra CPV_TEOS 10%, Figura 47 (c) apresenta pico estreito intenso ao redor de $2\theta = 26,6^\circ$, segundo Kihara [95], esse ângulo de difração é atribuído a

formação de óxido de silício do tipo quartzo (α -SiO₂). A amostra (d), CPV_TEOS 15%, apresenta um pico fino ao redor de $2\theta = 22^\circ$, referente a formação de óxido silício do tipo cristobalita (β -SiO₂), segundo Parise [84]. A formação desses óxidos de silício e picos de baixa intensidade ao redor $31,5^\circ$ e $36,3^\circ$ que sugerem o desenvolvimento de cristalitos de carbeto de silício, SiC [82], evidenciam a formação de ligações cruzadas entre a matriz carbônica e a rede de silício, observado nos espectros IV e segundo estudos de reações de polimerização *in-situ* para obtenção de compósitos híbridos orgânico-inorgânicos [64].

Os difratogramas dos compósitos híbridos com VTES em diferentes concentrações, Figura 48, apresentam picos ao redor do ângulo $2\theta = 22^\circ$ e 44° semelhantes aos difratogramas dos compósitos híbridos com TEOS.

Figura 47: DRX das amostras de CPV e CPV/SiO₂ com VTES em diferentes concentrações (a) CPV, (b) CPV_VTES 7,5%, (c) CPV_VTES 10%, (d) CPV_VTES 15%, (e) CPV_VTES 50%.

Observa-se também que à medida que aumenta a concentração do precursor VTES, ocorre um estreitamento dos picos de difração, indicando uma maior

organização dos planos grafíticos com a sílica, com exceção da amostra (e) que apresenta um alargamento do pico e menor intensidade de difração, provavelmente, pela alta concentração do precursor, formando uma estrutura mais amorfa de sílica.

Os difratogramas de raios-X para essas amostras não apresentaram formação de cristalitos de SiO_2 . Embora os resultados dos espectros IV apresentam bandas associadas aos modos vibracionais da sílica, a não formação de fase cristalina SiO_2 pode estar relacionada à propriedade hidrofóbica do precursor VTES.

O grupo R' do precursor trialcóxido (VTES) não é hidrolisável, este fica livre para reagir quimicamente e promover a compatibilidade das cargas com a matriz polimérica [64].

Para fins comparativos a Figura 49 (A) associa os difratogramas das amostras CPV, CPV_TEOS 15% e CPV_VTES 15% para facilitar a relação das semelhanças e diferenças na estrutura dos materiais de carbono. É possível observar que a adição do precursor hidrofóbico (VTES) na matriz carbônica altera a estrutura do compósito, aumentando a intensidade dos picos basais referentes ao espaçamento entre os planos de grafite extensivos (002) e o plano (100) relacionado ao espaçamento entre os átomos de carbono dentro de um plano, devido à maior afinidade da cadeia carbônica orgânica com o grupo R' do precursor. Já com a adição do precursor hidrofílico (TEOS), ocorre hidrólise com muita facilidade, originando partículas inorgânicas de SiO_2 , e tendem a formar uma rede tridimensional de sílica altamente ramificada, o que resulta em nanocompósitos mais consistentes [64], que conseqüentemente dificultam a organização dos planos grafíticos, diminuindo a intensidade dos planos (002).

Figura 48: Difratomogramas DRX das amostras CPV e CPV com diferentes precursores. (A) CPV, CPV_TEOS 15% e CPV_VTES 15%; (B) CPV_TEOS 15% após pirólise de 1100 °C e aquecimento acima de 1200 °C.

Para melhores estudos da influência do tratamento térmico sobre a estrutura desses materiais, foi realizado um aquecimento extra, após pirólise na amostra CPV_TEOS 15% com temperatura acima de 1200 °C em atmosfera de nitrogênio. Foi possível observar na Figura 49 (B) o aumento da intensidade do plano (002) ao redor de $2\theta = 22,05^\circ$ ($d = 4,03 \text{ \AA}$) referente a cristobalita (SiO_2) [84] e do pico ao redor de $2\theta = 36,19^\circ$ ($d = 2,48 \text{ \AA}$) que sugere o desenvolvimento dos cristalitos de carbeto de silício, SiC, conforme previsto na espectroscopia IV [83]. Pode-se observar que o aumento da temperatura no tratamento térmico, leva ao crescimento lateral dos planos basais, característica encontrada comumente em materiais carbonáceos tratados termicamente [5].

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os compósitos de CPV/ SiO_2 obtidos não apresentaram resistência mecânica conforme desejado, após o tratamento térmico, alguns compostos apresentavam grandes rachaduras, aspecto poroso “similar ao carvão”, quebradiços e opacos. Para padronização das amostras, todas foram trituradas e maceradas, o material particulado apresentou um aspecto brilhante na forma de vidro triturado, a morfologia do material e verificação do percentual (m/m) dos elementos presentes na estrutura C/ SiO_2 , tais como, C, O e Si, foi estudada através do MEV juntamente com EDS.

As imagens por MEV e os valores do EDS para as amostras de CPV_PURO, CPV_TEOS e CPV_VTES de maior e menor concentração de precursores, estão apresentadas na Figura 50.

Figura 49: Imagem de MEV e EDS dos compósitos. (a) CPVC PURO; (b) CPV_TEOS 7,5%; (c) CPV_TEOS 15%; (d) CPV_VTES 15%, com suas respectivas tabelas de percentagem de massa de C, O e Si

Para a amostra CPV_PURO, Figura 50 (a), observa-se na micrografia uma não uniformidade, com presença de poros ou fissuras formadas pela liberação de gases durante o tratamento térmico. A análise de EDS comprova que na estrutura do material o maior percentual de C (93%) provém da resina fenólica e uma pequena porcentagem de O (6%) é proveniente da polimerização incompleta.

A adição de sílica na matriz carbônica confere ao material, maior uniformidade e superfície mais lisa, pequenos poros e maior quantidade de sílica distribuída pela superfície podem ser observados pelas micrografias das amostras (b) e (c) do CPV_TEOS.

O compósito formado pelo precursor VTES 15% (d) apresentou as mesmas características morfológicas que o compósito formado por TEOS. Os valores percentuais de Si e O das amostras com 15% de TEOS e VTES sugerem a formação da rede de sílica juntamente com a matriz carbônica, devido aos teores percentuais de Si e O. Os percentuais elementares dos compostos de C, O e Si obtidos pela análise de EDS da resina fenólica/precursor alcóxido, estão resumidos na Tabela VIII.

Tabela VIII. Percentual elementar de C, O, Si obtido pela análise do EDS.

Elementos	CPV	CPV_TEOS 7,5%	CPV_TEOS 15%	CPV_VTES 15%
C _(EDS)	93%	95%	81,9%	91,58%
O _(EDS)	6.99%	4,03%	9,07%	6,15%
Si _(EDS)	-	0,97%	9,02%	7,7%

Todos os compósitos de CPV/SiO₂ apresentaram o percentual de C acima de 80% em massa. Essa porcentagem de massa carbônica é considerada adequada para os materiais como carbonos poliméricos [96].

Para a amostra CPV_TEOS 7,5% a porcentagem de Si foi muito baixa, o material tem em sua composição basicamente C e O, similar a CPV puro. Já o CPV_TEOS 15% apresentou teor de silício bem acima do esperado ($\text{Si} = 9,0\%$), confirmando a presença de rede de sílica na matriz carbônica.

4.3.5 Voltametria Cíclica

Para investigar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de carbono polimérico vítreo cerâmico (ECPVC) foram realizados ensaios de voltametria cíclica utilizando três eletrodos: eletrodo de trabalho (eletrodo CPV e o eletrodo compósito CPV_TEOS), eletrodo de referência Ag/AgCl, e contra-eletrodo de placa de platina. Os eletrodos foram colocados em uma célula de vidro em solução de ferricianeto $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ /KCl $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, em diferentes velocidades de varredura ($v = 10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$). Os voltamogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 51 (A) e 54.

Nota-se que a intensidade de corrente do pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}), aumenta com a velocidade de varredura e que utilizando a relação linear entre intensidade de pico catódico (I_{pc}) e raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), gera um gráfico linear, representado na Figura 51 (B). Essa dependência linear sugere que o processo ocorre de forma reversível ou quase-reversível, comprovando que a cinética é controlada pela difusão das espécies presentes [13].

O comportamento eletroquímico do eletrodo de CPV e dos eletrodos CPVC, obtidos a partir de dois tipos de precursores (TEOS e VTES), foram similares aos valores de eletrodo comercial de platina e de carbono vítreo Metrohm. Os parâmetros voltamétricos dos sistemas estão resumidos na Tabela IX.

O voltamograma do eletrodo CPV_TEOS 15%, apresenta alterações catódicas em potencial próximo de $-0,2 \text{ V}$, conforme Figura 51 (A), que aumentam com o aumento

da velocidade de varredura, esse evento ocorre devido à redução de espécies ativas na superfície do eletrodo. As espécies possíveis de serem encontradas na superfície são de ligações de hidrogênio, grupo hidroxilas, carboxilas, etc. Os grupos OH são bastante prováveis de serem encontrados na superfície desses eletrodos devido às reações de condensação e policondensação incompletas da sílica e dos grupos funcionais da resina fenólicos não polimerizados totalmente.

Figura 50: Voltamogramas cíclicos do CPV-TEOS 15% em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 4,0 mmol L⁻¹/KCl 0,4 mol L⁻¹. (A) velocidades de varredura: a) $v = 10$ mV s⁻¹, b) $v = 25$ mV s⁻¹, c) $v = 50$ mV s⁻¹, d) $v = 100$ mV s⁻¹. (B) Curvas da intensidade de corrente i_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Além dos parâmetros fornecidos pelos voltamogramas, foram realizados estudos para verificar a influência da proporção C/Si e de precursor alcoxisilano hidrofílico (TEOS) e hidrofóbico (VTES) nas propriedades eletroquímicas dos compósitos obtidos. Silicatos derivados de processo sol-gel não têm efeito desfavorável sobre a cinética da transferência de elétrons [12]. Comparando a relação de corrente de pico I_{pa}/I_{pc} e variação do potencial ΔE_p com os dados da tabela IX e com os dados da literatura [97], pode-se afirmar que, a presença de sílica na matriz carbônica melhora o desempenho do eletrodo.

Os resultados da voltametria cíclica nos eletrodos CPV e CPV_TEOS 15% apresentaram uma variação de potencial de 92,77 e 187,99 mV respectivamente, esses valores foram calculados e estão resumidos na Tabela IX. Ensaio de voltametria cíclica utilizando o carbono vítreo Metrohm apresentaram uma variação de potencial 186 mV e o eletrodo de platina comercial apresentou uma variação potencial de 99 mV. Com base nesses resultados foi possível comparar os eletrodos CPV_TEOS com o CV da Metrohm, ambos tiveram a variação ΔE_p muito próximas, assim como, os eletrodos CPV e o eletrodo de platina comercial. Estes resultados indicam que o ECPVC possui uma área eletroquímica ativa semelhante ao eletrodo comercial da Metrohm, com a vantagem de sua obtenção ser em temperaturas inferiores aos comerciais e com o aumento da área superficial [97].

Para estudos da influência da concentração do precursor na matriz carbônica foram realizados ensaios de voltametria cíclica nas amostras com TEOS de concentração 7,5; 10 e 15%, em velocidade de varredura (v) de 10 mV s^{-1} , os resultados obtidos foram apresentados na Figura 52. Observa-se que nos eletrodos (b) e (c) ocorre um aumento da corrente de pico I_{pa} conforme aumenta a

concentração de TEOS, ambos os eletrodos possuem a mesma variação de potencial ($\Delta E_p = 129,4 \text{ mV}$), no entanto, para o eletrodo (a), embora tenha maior concentração de TEOS, apresentou um I_{pa} menor e um ΔE_p maior ($187,99 \text{ mV}$), a relação de corrente de pico I_{pa}/I_{pc} se mantém próxima de 1,1 para todos os eletrodos, mantendo a quase reversibilidade dos sistemas redox. Esses resultados são favoráveis para possível uso desses eletrodos como sensor eletroquímico, pois apresenta grupos eletroativos em sua superfície resultantes dos processos condensação e policondensação da sílica *in situ* na matriz carbônica.

Figura 51: Voltamograma cíclico do CPV_TEOS com diferentes concentrações do precursor em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ /KCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. (a) CPV_TEOS 15%, (b) CPV_TEOS 7,5%, (c) CPV_TEOS 10%.

Foram efetuados os mesmos estudos eletroquímicos para os eletrodos com precursor VTES nas concentrações 7,5 – 10 – 15 e 50%. A influência da velocidade de varredura frente ao precursor VTES foi avaliada usando o eletrodo de CPV_VTES 15%, e os voltamogramas com $v = 10, 25, 50$ e 100 mV s^{-1} , estão apresentados na Figura 53.

Embora o sistema permaneça quase reversível, observa-se que o ΔE_p é menor para eletrodos com VTES do que para eletrodos com TEOS, ocorrendo um pequeno aumento da corrente de pico I_{pa} com o aumento da velocidade, outra observação pode ser feita com relação à razão $I_{pa}/I_{pc} = 1,1$. Os parâmetros obtidos na voltametria cíclica estão disponíveis na tabela IX.

Figura 52: Voltamogramas cíclicos do CPV-VTES 15% em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ /KCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. (A) diferentes velocidades de varredura: (a) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, (b) $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, (c) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (d) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Curvas da intensidade da corrente I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Estudos da influência da concentração do precursor VTES em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ estão apresentados nos voltamogramas da Figura 54. Pode ser constatado que os eletrodos CPV_VTES 7,5; 15 e 50% aumentam a corrente I_{pc} à medida que aumenta a concentração do precursor, sem ocorrer desvio E_{pc} , o eletrodo VTES 10%, apresentou comportamento reversível com relação à corrente pico $I_{pa}/I_{pc} = 1$, porém, os valores de ΔE_p resultaram em valores de 148 a 197 mV que se enquadra em sistemas quase-reversível.

Figura 53: Voltamograma cíclico do CPV_VTES com diferentes concentrações do precursor em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (a) CPV_VTES 7,5%, (b) CPV_VTES 10%, (c) CPV_VTES 15% e (d) CPV_VTES 50%.

Tabela IX. Parâmetros eletroquímicos calculados para a relação (*I*_{pa} e *I*_{pc}) para os eletrodos de carbono polimérico vítreo e para os eletrodos CPVC com diferentes precursores.

Eletrodo	v (mVs ⁻¹)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	I _{pa} (A) xE-05	I _{pc} (A) xE-05	ΔE _p (V)	E°' (V)	I _{pa} /I _{pc}
CPV_TEOS 7,5%	10	0,315	0,186	2,01580	1,86930	0,12940	0,2507	1,08
	25	0,340	0,157	2,77210	2,64580	0,18310	0,2483	1,05
	50	0,354	0,132	3,36370	3,49400	0,22217	0,2434	0,96
	100	0,394	0,108	4,85550	4,58700	0,28564	0,2507	1,06
CPV_TEOS 10,0%	10	0,318	0,188	2,48340	2,33640	0,12939	0,2531	1,06
	25	0,340	0,149	3,40260	3,26460	0,19043	0,2446	1,04
	50	0,357	0,130	4,33900	4,33700	0,22705	0,2434	1,00
	100	0,391	0,101	6,62380	5,65330	0,29052	0,2458	1,17
CPV_TEOS 15,0%	10	0,335	0,147	1,82500	1,63990	0,18799	0,2409	1,11
	25	0,364	0,115	2,50810	2,27140	0,24903	0,2397	1,10
	50	0,394	0,093	3,22370	2,87820	0,30029	0,2434	1,12
	100	0,428	0,047	4,17490	3,70990	0,38086	0,2373	1,13
CPV_TEOS 50%	100	0,520	0,039	2,45810	3,30210	0,48188	0,2795	0,74
CPV_VTES 7,5%	10	0,345	0,147	1,85300	1,77020	0,19776	0,2458	1,05
	25	0,374	0,110	2,54330	2,41500	0,26367	0,2422	1,05
	50	0,396	0,081	3,29070	3,15620	0,31495	0,2385	1,04
	100	0,406	0,071	4,25590	4,37220	0,33447	0,2385	0,97
CPV_VTES 10,0%	10	0,323	0,174	2,48420	2,30830	0,14892	0,2483	1,08
	25	0,347	0,147	3,56570	3,13980	0,20020	0,2470	1,14
	50	0,364	0,118	4,65780	4,03740	0,24658	0,2409	1,15
	100	0,384	0,098	6,22160	5,22920	0,28565	0,2409	1,19
CPV_VTES 15,0%	10	0,328	0,164	2,03110	1,84660	0,16358	0,2458	1,10
	25	0,350	0,132	2,79260	2,53790	0,21729	0,2409	1,10
	50	0,393	0,077	3,45370	3,21524	0,31600	0,2350	1,07
	100	0,418	0,040	3,03910	4,01720	0,37800	0,2290	0,76
CPV_VTES 50%	100	0,372	0,118	5,72970	5,50300	0,25390	0,2446	1,04
CPV	10	0,301	0,208	1,65730	1,90380	0,09277	0,2544	0,87
	25	0,313	0,188	2,48860	2,31830	0,12451	0,2507	1,07
	50	0,323	0,166	3,41600	3,08620	0,15625	0,2446	1,11
	100	0,335	0,162	4,68850	4,02710	0,17334	0,2483	1,16

Para confirmar a quase-reversibilidade dos sistemas, foram realizados estudos na cinética da reação com os eletrodos. Para sistemas reversíveis a velocidade da transferência de carga heterogênea é tão grande que um equilíbrio dinâmico é formado no limite de fase ($k^0 > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$). A corrente é controlada unicamente pelo transporte de massa por difusão.

Em sistema quase-reversível, a constante está em $10^{-1} > k^0 > 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$, a reação do eletrodo pode ser efetuada tanto pelo controle de transferência de carga como por difusão.

E para sistema irreversível, a transferência de carga é extremamente lenta ($k^0 < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$). Dependendo do potencial, apenas reação de transferência de carga catódica ou anódica tem taxa mensurável. Nessas condições, a equação de Nernst pode deixar de ser utilizada.

O cálculo da constante de transferência de carga (k^0) foi obtido através da fórmula para processos reversível e quase-reversível, com objetivo de definir o comportamento dos eletrodos de trabalho.

$$I_{\text{catódica}} = nF A C_{\text{ox}}^0 k^0 \exp [-\alpha nF/RT (E_{\text{app}} - E^{0'})]$$

Onde:

C_{ox}^0 = Concentração superficial da espécie Oxidada

α = Coeficiente de transferência eletrônica

E_{app} = Potencial aplicado

$E^{0'}$ = Potencial formal do eletrodo

Para todos os eletrodos foram realizados os cálculos de transferência eletrônica, os resultados estão listados na Tabela X.

Tabela X. Constante de transferência eletrônica (k^0) calculada para os eletrodos de Trabalho.

Eletrodo	ν (mV s⁻¹)	E_{app}	I_{cat}	K°
CPV_TEOS 7,5%	10	0,186	1,87E-05	1,33E-05
	25	0,1571	2,65E-05	1,07E-05
	50	0,132	3,49E-05	8,75E-06
	100	0,108	4,59E-05	7,14E-06
CPV_TEOS 10%	10	0,188	2,36E-05	1,76E-05
	25	0,149	3,26E-05	1,14E-05
	50	0,130	4,34E-05	1,04E-05
	100	0,101	5,65E-05	7,63E-06
CPV_TEOS 15%	10	0,147	1,64E-05	5,46E-06
	25	0,115	2,27E-05	4,08E-06
	50	0,093	2,88E-05	3,37E-06
	100	0,047	3,71E-05	1,76E-06
CPV_TEOS 50%	10	0,583	2,39E-05	6,56E-06
	25	0,009	3,32E-05	7,59E-07
	50	0,038	4,53E-05	1,79E-06
	100	0,075	6,01E-05	4,95E-06
CPV_VTES 7,5%	10	0,147	1,77E-05	4,86E-06
	25	0,110	2,42E-05	3,94E-06
	50	0,081	3,16E-05	2,91E-06
	100	0,071	4,37E-05	3,34E-06

Eletrodo	v (mV s⁻¹)	E_{app}	I_{cat}	K^o
CPV_VTES 10%	10	0,174	2,31E-05	6,34E-06
	25	0,147	3,14E-05	1,05E-05
	50	0,117	4,04E-05	7,6E-06
	100	0,098	5,23E-05	6,73E-06
CPV_VTES 15%	10	0,164	1,85E-05	5,07E-06
	25	0,132	2,54E-05	6,36E-06
	50	0,084	4,14E-05	4,05E-06
	100	0,039	4,02E-05	1,65E-06
CPV_VTES 50%	10	0,186	2,62E-05	7,19E-06
	25	0,160	3,76E-05	1,61E-05
	50	0,137	4,98E-05	1,37E-05
	100	0,103	6,61E-05	9,42E-06
CPV	10	0,208	1,90E-05	5,23E-06
	25	0,188	2,32E-05	1,73E-05
	50	0,166	3,09E-05	1,5E-05
	100	0,162	4,03E-05	1,79E-05

Os resultados obtidos apresentam uma constante de transferência de carga entre $10^{-1} > k^o > 10^{-5}$ cm s⁻¹, e $k^o < 10^{-6}$ cm s⁻¹ para a maioria dos eletrodos de trabalho em diferentes velocidades de varredura, confirmando a quase reversibilidade já estabelecida pelos parâmetros obtidos nos voltamogramas (I_{pa}/I_{pc} , ΔE e I_{pc} versus $v^{1/2}$).

A equação de Randles-Sevcik é aplicada quando a corrente de pico (I_p) é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para sistemas em que o transporte de massa é controlado por difusão, seja reversíveis, quase-reversíveis ou irreversíveis [86, 87].

Sistemas reversíveis ou quase-reversíveis

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} [A]_{bulk} v^{1/2}$$

Sistemas irreversíveis

$$I_p = 2,99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} [A]_{bulk} v^{1/2}$$

Onde:

n = é o número de elétrons,

A = é a área do eletrodo,

$[A]$ = é a concentração da espécie de interesse,

D = é o coeficiente de difusão,

α = é o coeficiente de transferência de carga

n_a = é o número de elétrons envolvido na transferência de carga.

Para o cálculo do coeficiente de difusão, foi utilizado a fórmula para sistema reversível, devido o alto valor do k^0 . Os parâmetros dos cálculos estão na Tabela XI de acordo com a fórmula:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} [A]_{bulk} v^{1/2}$$

Considerando:

$A = \pi r^2 = 0,125712 \text{ cm}^2$; para $r = 0,2 \text{ cm}$ (área geométrica).

$[A]_{bulk} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$

Tabela XI. Coeficiente de difusão calculado para os eletrodos de trabalho.

Eletrodo	v(mV s⁻¹)	I_p	0,13526. v^{1/2}	D^{1/2}	D (cm² s⁻¹)
CPV_TEOS 7,5%	10	1,87E-05	0,00043	0,04370	0,20905
	25	2,65E-05	0,00068	0,03912	0,19779
	50	3,49E-05	0,00096	0,03655	0,19118
	100	4,59E-05	0,00135	0,03391	0,18415
CPV_TEOS 10%	10	2,36E-05	0,00043	0,05509	0,23471
	25	3,26E-05	0,00068	0,04827	0,21971
	50	4,34E-05	0,00096	0,04537	0,21299
	100	5,65E-05	0,00135	0,04179	0,20444
CPV_TEOS 15%	10	1,64E-05	0,00043	0,03834	0,19580
	25	2,27E-05	0,00068	0,03359	0,18326
	50	2,88E-05	0,00096	0,03011	0,17351
	100	3,71E-05	0,00135	0,02743	0,16561
CPV_TEOS 50%	10	2,39E-05	0,00043	0,05588	0,23638
	25	3,32E-05	0,00068	0,04909	0,22157
	50	4,53E-05	0,00096	0,04742	0,21776
	100	6,01E-05	0,00135	0,04443	0,21078
CPV_VTES 7,5%	10	1,77E-05	0,00043	0,04139	0,20343
	25	2,42E-05	0,00068	0,03571	0,18897
	50	3,16E-05	0,00096	0,03302	0,18170
	100	4,37E-05	0,00135	0,03233	0,17979

Eletrodo	v (mV s⁻¹)	I_p	$0,13526 \cdot v^{1/2}$	$D^{1/2}$	D (cm² s⁻¹)
CPV_VTES 10%	10	2,31E-05	0,00043	0,05396	0,23230
	25	3,14E-05	0,00068	0,04643	0,21547
	50	4,04E-05	0,00096	0,04223	0,20550
	100	5,23E-05	0,00135	0,03866	0,19662
CPV_VTES 15%	10	1,85E-05	0,00043	0,04317	0,20778
	25	2,54E-05	0,00068	0,03753	0,19372
	50	4,14E-05	0,00096	0,04331	0,20812
	100	4,02E-05	0,00135	0,02970	0,17234
CPV_VTES 50%	10	2,62E-05	0,00043	0,06123	0,24746
	25	3,76E-05	0,00068	0,05557	0,23573
	50	4,98E-05	0,00096	0,05214	0,22834
	100	6,06E-05	0,00135	0,04479	0,21163
CPV	10	1,90E-05	0,00043	0,04451	0,21097
	25	2,32E-05	0,00068	0,03428	0,18515
	50	3,09E-05	0,00096	0,03228	0,17967
	100	4,03E-05	0,00135	0,02977	0,17255

Estudos do comportamento eletroquímico dos eletrodos compósitos revelam que espécies eletroativas na superfície são influenciadas pela presença de diferentes cátions contidos no eletrólito. Os eletrodos modificados com sílica em forma de pasta possuem estrutura porosa que permite avaliar o comportamento eletroquímico em função do cátion metálico contido no eletrólito suporte. Dessa maneira estudou-se o desempenho eletroquímico dos eletrodos CPV, CPV_TEOS e CPV_VTES em diferentes eletrólitos de

suporte (LiCl, NaCl e KCl) de concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

As respostas eletroquímicas relacionam a corrente pico com a compensação de carga, ou seja, quanto maior o raio iônico hidratado do cátion, menor será a mobilidade de carga da solução para o eletrodo, o processo de difusão dos íons da solução para o interior do eletrodo é lento, fornecendo uma baixa corrente de pico.

Os resultados estão demonstrados nas Figuras 55: (a) CPV; (b) CPV_TEOS 10%; (c) CPV_VTES 10%.

Os estudos foram realizados na faixa de potencial de 0,8 até -0,5 V, mesma faixa utilizada para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, com o intuito de observar se os eletrólitos suportes utilizados podem interferir de algum modo na resposta eletroquímica.

. O comportamento voltamétrico do eletrodo CPV e CPV_TEOS em presença de três cátions foram similares, o íon de Lítio possui maior raio iônico quando hidratado e menor difusão da solução para o interior do eletrodo, consequentemente, tem menor corrente de pico. Os íons que tem menor raio iônico hidratado (Na^+ e K^+) apresentam uma maior corrente de pico no voltamograma [88].

Para o eletrodo CPV_VTES, ocorre uma inversão no comportamento voltamétrico. O íon de Lítio passa a ter uma maior difusão da solução para o eletrodo, como resposta tem uma maior corrente de pico. Esse comportamento pode ser explicado pelo acúmulo de carga, observado em solvente orgânico, possivelmente pelo eletrodo apresentar efeito mais capacitivo.

Os eletrodos de CPV, CPV_TEOS e CPV_VTES foram submetidos a vários ciclos em solução eletrolítica de perclorato de lítio em meio aprótico de acetonitrila. A estabilidade de carga e descarga de íons lítio na matriz carbônica simula os testes de carga/descarga de íons lítio numa bateria.

Observa-se nos voltamogramas, figura 56, que a cada ciclo há um decréscimo na capacidade de armazenamento de carga durante o processo catódico/anódico. Uma possibilidade é que os íons de lítio que são inseridos na estrutura do eletrodo não voltam para a solução, talvez pelo fato dos íons encontrarem sítios estáveis na estrutura para se acomodarem [98].

Figura 55: Voltametria cíclica de eletrodos compostos de CPV_TEOS e CPV_VTES em diferentes concentrações em solução eletrolítica orgânica.

Com base nos resultados dos voltamogramas, foi possível construir um gráfico do acúmulo de carga/ número de ciclos, representado na figura 57.

Observa-se que o eletrodo CPV_VTES 10% apresenta um pequeno acúmulo de carga com o aumento do número de ciclos, possivelmente por apresentar caráter um pouco mais capacitivo que os demais eletrodos. O acúmulo de carga nos eletrodos foi avaliado em função dos valores de corrente de pico anódico versus o número de ciclos. Os resultados obtidos confirmam que os eletrodos compósitos possuem funções mais condutoras de eletricidade do que capacitivas.

Figura 57: Perfil da reta do acúmulo de carga nos eletrodos em solvente aprótico.

Estudos eletroquímicos em solução de ferroceno também foram realizados para efeito comparativo do comportamento do par redox $[Fc]^{+/0}$.

A Tabela XII mostra os parâmetros eletroquímicos para o processo redox $[Fc]^{+/0}$.

Tabela XII. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo redox dos eletrodos em solução de ferroceno.

Eletrodo	ν (mV s ⁻¹)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	ΔE _p (V)	E°' (V)	I _{pa} /I _{pc}
CPV_TEOS 7,5%	10	0,317	0,208	0,00017	0,00008	0,10971	0,2624	2,15
	50	0,352	0,173	0,00035	0,00025	0,17895	0,2629	1,41
	100	0,377	0,154	0,00049	0,00035	0,22262	0,2656	1,38
CP_TEOS 10,0%	10	0,381	0,170	0,00016	0,00007	0,21090	0,2757	2,30
	50	0,470	0,097	0,00033	0,00022	0,37281	0,2831	1,54
	100	0,517	0,063	0,00045	0,00030	0,45482	0,2901	1,51
CPV_TEOS 15,0%	10	0,297	0,208	0,00013	0,00006	0,08947	0,2523	2,10
	50	0,320	0,195	0,00029	0,00020	0,12569	0,2576	1,45
	100	0,341	0,183	0,00041	0,00029	0,15764	0,2618	1,42
CPV_TEOS 50,0%	10	0,307	0,198	0,00012	0,00005	0,10865	0,2523	2,44
	50	0,331	0,180	0,00022	0,00015	0,15125	0,2555	1,52
	100	0,345	0,164	0,00029	0,00019	0,18045	0,2547	1,51
CPV_VTES 7,5%	10	0,337	0,195	0,00019	0,00008	0,14273	0,2661	2,37
	50	0,390	0,143	0,00040	0,00028	0,24712	0,2661	1,46
	100	0,430	0,097	0,00056	0,00040	0,33340	0,2634	1,38
CPV_VTES 10,0%	10	0,303	0,206	0,00014	0,00006	0,09693	0,2549	2,42
	50	0,313	0,189	0,00040	0,00028	0,12356	0,2512	1,45
	100	0,299	0,195	0,00028	0,00019	0,10439	0,2469	1,50
CPV_VTES 15,0%	10	0,306	0,206	0,00015	0,00006	0,10056	0,2561	2,38
	50	0,334	0,180	0,00033	0,00022	0,15445	0,2570	1,52
	100	0,358	0,164	0,00045	0,00031	0,19386	0,2608	1,44
CPV_VTES 50,0%	10	0,319	0,186	0,00015	0,00006	0,13315	0,2528	2,37
	50	0,367	0,143	0,00029	0,00018	0,22475	0,2549	1,63
	100	0,454	0,099	0,00036	0,00023	0,35526	0,2763	1,58
CPV	10	0,417	0,159	0,00015	0,00006	0,25883	0,2879	2,65
	50	0,513	0,071	0,00028	0,00016	0,44204	0,2922	1,70

A Figura 58 apresenta os voltamogramas dos eletrodos compósitos de CPV_TEOS e CPV_VTES com suas respectivas curvas lineares. Embora os parâmetros da voltametria cíclica dos eletrodos em solução de Ferroceno sejam

classificados como sistema quase-reversível, os voltamogramas apresentaram perfil mais reversível do que os estudados em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$.

Figura 58: Voltamogramas cíclicos de eletrodos compósitos de CPV_TEOS e CPV_VTES em solução $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferroceno em acetonitrila. Coluna (A) em diferentes velocidades de varredura: a) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, b) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, c) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Coluna (B) Curvas da intensidade de corrente I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Através dos estudos eletroquímicos e dos resultados obtidos, foi possível obter a curva linear da variação da corrente em função da raiz quadrada da velocidade, confirmando a transferência de carga por difusão.

Os resultados eletroquímicos classificam os eletrodos compósitos de CPVC como materiais de condutividade intermediária, resistente a ambientes agressivos, inerte e susceptível a modificação superficial.

Capítulo 5. Conclusão e Perspectivas Futuras

5.1 Conclusão

Neste trabalho foram utilizadas duas rotas diferentes para obtenção do compósito híbrido de Carbono Polimérico Vítreo/Sílica:

- ✓ Síntese da resina fenólica híbrida/sílica a partir de precursores fenol-formaldeído e precursores alcoxilanos utilizando a estratégia de polimerização/condensação *in-situ* pelo método sol-gel.
- ✓ Obtenção direta de compósito híbrido de carbono/sílica a partir de resina fenólica comercial modificada por tetraetilortosilicato.

Os compósitos híbridos de carbono/sílica obtidos pela resina fenólica comercial apresentaram estabilidade térmica com menor perda de massa e maior resistência a ambientes agressivos que os compósitos obtidos com resina fenólica sintetizada. Esses resultados podem estar associados ao grau de polimerização da resina fenólica comercial que após a pirólise pode conter uma maior quantidade de ligações cruzadas na estrutura carbônica.

Foi confirmada a presença de sílica na matriz carbônica dos compósitos obtidos em ambas as rotas, porém, os compósitos obtidos pela resina comercial apresentaram condensação incompleta da sílica. A resina sintetizada apresentou a vantagem de proporcionar a condensação completa da sílica com impregnação do silício à matriz carbônica e maior homogeneidade da mistura com menor número de poros na superfície do que com a resina comercial.

Os precursores utilizados (TEOS e VTES) apresentaram resultados semelhantes com relação às propriedades morfológicas.

As respostas eletroquímicas obtidas a partir dos precursores TEOS e VTES classificaram os sistemas em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ como quase-reversível, sendo que os voltamogramas com VTES apresentaram resultados mais reversíveis do que com os de TEOS, como por exemplo, menor variação de potencial e razão I_{pa}/I_{pc} . Porém, os eletrodos com TEOS possuem maior quantidade de grupos (OH) que viabilizam modificações em sua superfície tornando possível sua utilização como sensor eletroquímico.

Com base no exposto, o processo sol-gel demonstrou-se eficiente na obtenção de compósitos híbridos de carbono polimérico vítreo a partir de resina fenólica sintetizada com precursores TEOS e VTES *in-situ*. Estes compósitos apresentam propriedades morfológicas e eletroquímicas de interesse em várias áreas da química, engenharia e saúde.

5.2 Perspectivas Futuras

Como podemos constatar, é um tema multifacetado, tanto sob ótica acadêmica como tecnológica. Na vertente tecnológica, eu, em particular, vislumbro, por exemplo, aplicações como eletrodos de trabalho (não só pelo baixo custo como pela síntese em temperaturas não elevadas) e, devido à facilidade de obter materiais com formas e geometrias diferentes, obtenção de materiais eletródicos que podem ser utilizados em Análises de Injeção em Fluxo.

Numa outra linha de investigação, há possibilidade de desenvolvermos estudos visando obter eletrodos modificados com partículas metálicas, tais como Pt, Ru e Fe. Isto porque estes metais apresentam excelente atividade eletrocatalítica para diversas reações eletródicas. Dessa forma, presumo uma ótima perspectiva

para realização de uma grande gama de estudos com esses materiais, para melhor caracterização de suas propriedades e avaliação de suas aplicações. Saliento também que os eletrodos modificados com partículas metálicas apresentam, grande potencialidade eletrocatalítica. Sendo particularmente atrativos para o desenvolvimento de métodos analíticos para compostos orgânicos, cujo perfil voltamétrico é prejudicado por baixas velocidades de transferência eletrônica. Por fim, estas reflexões não se esgotam aqui, vale ressaltar as aplicações como anodo de bateria de lítio. De fato, é uma área instigante e promissora. Sigo buscando aprender a complexa natureza dessas reações, bem como explorando novas aplicações para estes materiais.

Referências Bibliográficas

- [1] GONÇALVES, E. S. Morfologia, Estrutura e Eletroquímica de Carbono Vítreo Reticulado como Eletrodo Tridimensional Obtido em Diferentes Temperaturas. Tese de Doutorado - CTA/ITA, 2007.
- [2] THAKUR, M., ISAACSON, M., SINSABAUGH, S. L., WONG, M. S., BISWAL, S. L. Gold-coated porous silicon films as anodes for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 205, n. 0, p. 426-432, 2012.
- [3] EOM, J. Y., PARK, J. W., KWON, H. S., RAJENDRAN, S. Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ballmilling. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 9, p. A1678-A1684, 2006.
- [4] LIU, G., XUN, S., VUKMIROVIC, N., SONG, X., OLALDE-VELASCO, P., ZHENG, H., BATTAGLIA, V. S., WANG, L., YANG, W. Polymers with Tailored Electronic Structure for High Capacity Lithium Battery Electrodes. **Advanced Materials**, v. 23, n. 40, p. 4679-4683, 2011.
- [5] JENKINS, G. M., KAWAMURA, K. Polymeric Carbons. Carbon Fibre, Glass and Char. Cambridge University Press 1976.
- [6] ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. Ciências e engenharia dos materiais. 2008.
- [7] REZENDE, M. C. Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica. Tese de Doutorado, 1991.
- [8] LIM, D.-W., KIM, T.-H., CHOI, J.-H., KWEON, J.-H., PARK, H.-S. A study of the strength of carbon-carbon brake disks for automotive applications. **Composite Structures**, v. 86, n. 1-3, p. 101-106, 2008.
- [9] HOSHI, K., AKATSU, T., TANABE, Y., YASUDA, E. Curing properties of furfuryl alcohol condensate with carbonaceous fine particles under ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 2, p. 89-92, 2001.
- [10] TOKAI CARBON CO., L. Glassy Carbon. Disponível em: http://www.tokaicarbon.co.jp/en/products/fine_carbon/gc.html. Acesso em: 10/01/2013., v. n. p. [s.d].
- [11] ANDRIANOVA, N. N., BORISOV, A. M., MASHKOVA, E. S., NEMOV, A. S., PARILIS, E. S., SOROKIN, A. I., VIRGILIEV, Y. S. Ion-induced electron emission of glassy carbons. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 256, n. 1, p. 515-519, 2007.
- [12] OISHI, S. S. Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica visando a otimização do Processamento de Carbono Vítreo

Reticulado. Dissertação de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais., 2009.

[13] HARRIS, P. J. F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 30, n. 4, p. 235-253, 2005.

[14] GAEFKE, C. B., BOTELHO, E. C., FERREIRA, N. G., REZENDE, M. C. Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 4, p. 2274-2281, 2007.

[15] ZARBIN, A. J. G., BERTHOLDO, R., OLIVEIRA, M. A. F. C. Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template. **Carbon**, v. 40, n. 13, p. 2413-2422, 2002.

[16] WANG, J. Reticulated Vitreous Carbon - A New Versatile Electrode Material **Electrochimica Acta**, v. 26, n. 12, p. 1721-1726, 1981.

[17] BOTELHO, E. C., REZENDE, M. C., SCHERBAKOFF, N. Rheological studies applied in the processing and characterization of carbon/carbon composites. **Journal of Advanced Materials**, v. 33, n. 4, p. 44-51, 2001.

[18] ERG, A. C. Duocel® Carbon Foam. **Disponível em:** www.ergaerospace.com. **Acesso em:** 10/01/2013, v. n. p. [s.d].

[19] FERRARI, P. E., CERQUEIRA REZENDE, M. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. **Polímeros**, v. 8, n. 4, p. 22-30, 1998.

[20] KYOTANI, T. Control of pore structure in carbon. **Carbon**, v. 38, n. 2, p. 269-286, 2000.

[21] GONÇALVES, E. S., REZENDE, M. C., BALDAN, M. R., FERREIRA, N. G. Thermal treatment effect on the microstructure, turbostraticity, and surface of reticulated vitreous carbon analyzed by XPS, Raman scattering, and cyclic voltammetry. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 158-164, 2009.

[22] FRIEDRICH, J. M., PONCE-DE-LEON, C., READE, G. W., WALSH, F. C. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, n. 1-2, p. 203-217, 2004.

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

[24] MALEKI, H., HOLLAND, L. R., JENKINS, G. M., ZIMMERMAN, R. L. Determining the shortest production time for glassy carbon ware. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 227-234, 1997.

- [25] MALEKI, H., COJOCARU, C. D., BRETT, C. M. A., JENKINS, G. M., SELMAN, J. R. Changes in the electrochemical behavior of polymeric carbon induced by heat-treatment and doping with lithium ions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, p. 721-730, 1998.
- [26] SCHUELLER, O. J. A., BRITTAIN, S. T., MARZOLIN, C., WHITESIDES, G. M. Fabrication and characterization of glassy carbon MEMS. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 6, p. 1399-1406, 1997.
- [27] FISHER, J. H., HOLLAND, L. R., JENKINS, G. M., MALEKI, H. A new process for the production of long glassy polymeric carbon hollow ware with uniform wall thickness using a spray technique. **Carbon**, v. 34, n. 6, p. 789-795, 1996.
- [28] DA SILVA, L. F., RAMOS STRADIOTTO, N., OLIVEIRA, H. P. Determination of Caffeic Acid in Red Wine by Voltammetric Method. **Electroanalysis**, v. 20, n. 11, p. 1252-1258, 2008.
- [29] PENA, C., LARRANAGA, M., GABILONDO, N., TEJADO, A., ECHEVERRIA, J. M., MONDRAGON, I. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4412-4419, 2006.
- [30] GARDZIELLA, A., PILATO, L. A., KNOP, A. Phenolic resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. 1985.
- [31] MA, H. Y., WEI, G. S., LIU, Y. Q., ZHANG, X. H., GAO, J. M., HUANG, F., TAN, B. H., SONG, Z. H., QIAO, J. L. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10568-10573, 2005.
- [32] IYIM, T. B. Modification of high ortho novolac resin with diacids to improve its mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 1, p. 46-52, 2007.
- [33] BORGES, S. G. Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do tipo Novolaca Aplicáveis no processo de Pultrusão. Dissertação de Mestrado Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- [34] KU, H., ROGERS, D., DAVEY, R., CARDONA, F., TRADA, M. Fracture toughness of phenol formaldehyde composites: Pilot study. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 17, n. 1, p. 85-90, 2008.
- [35] RAMIRES, E. C., FROLLINI, E. Tannin-phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. **Composites Part B-Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2851-2860, 2012.
- [36] RAMIRES, E. C. Biocompósito a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais. Instituto de Química de São Carlos, 2010.

- [37] PAIVA, J. M. F., FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 4, p. 880-888, 2002.
- [38] DE MEDEIROS, E. S., AGNELLI, J. A. M., JOSEPH, K., DE CARVALHO, L. H., MATTOSO, L. H. C. Mechanical properties of phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics. **Polymer Composites**, v. 26, n. 1, p. 1-11, 2005.
- [39] SWAMY, R. P., KUMAR, G. C. M., VRUSHABHENDRAPPA, A., JOSEPH, V. Study of areca-reinforced phenol formaldehyde composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 23, n. 13, p. 1373-1382, 2004.
- [40] OUCHI, K. Infra-Red study of structural changes during pyrolysis of a Phenol-Formaldehyde Resin. **Carbon**, v. 4, n. 1, p. 59-&, 1966.
- [41] CHOE, C. R., LEE, K. H., IL YOON, B. Effect of processing parameters on the mechanical properties of carbonized phenolic resin. **Carbon**, v. 30, n. 2, p. 247-249, 1992.
- [42] NATALI, M., KENNY, J., TORRE, L. Phenolic matrix nanocomposites based on commercial grade resols: Synthesis and characterization. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 4, p. 571-577, 2010.
- [43] KOSONEN, H., VALKAMA, S., NYKANEN, A., TOIVANEN, M., TEN BRINKE, G., RUOKOLAINEN, J., IKKALA, O. Functional porous structures based on the pyrolysis of cured templates of block copolymer and phenolic resin. **Advanced Materials**, v. 18, n. 2, p. 201-+, 2006.
- [44] CHEN, K., BAO, Z., DU, A., ZHU, X., WU, G., SHEN, J., ZHOU, B. Synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 16-24, 2012.
- [45] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. "Sol-Gel Science": The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing. 1990.
- [46] BRAMBILLA, R. Sílica funcionalizada com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting. Dissertação de Mestrado, 2007.
- [47] TORRES, J. D. N. Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas. Dissertação de Mestrado 2007.
- [48] PRADO, A. G. S., FARIA, E. A., PADILHA, P. M. Application and chemical modification of silica-gel obtained from sand. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.
- [49] ROCHA, L. A. Estudo e Caracterização de Sistemas à Base de Óxido de Titânio a partir do Processo Sol-Gel. Dissertação de Mestrado - UNIFRAN,, 2005.

- [50] PASSOS, C. G. Síntese e Caracterização de propriedades adsorventes de sílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre 2007.
- [51] ÁVILA, L. R. Estudos e preparação de híbridos orgânico -inorgânicos através do método sol-gel contendo íons opticamente ativos". Dissertação de Mestrado - UNIFRAN 2007.
- [52] NASSOR, E. C. D. O. Obtenção de Sílica Funcionalizada com Grupos Fotopolimerizáveis: Estudo Espectroscópico. Dissertação de Mestrado - UNIFRAN, 2008.
- [53] ESTEVES, A. C. C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [54] BRANDA, F., SILVESTRI, B., LUCIANI, G., COSTANTINI, A. The effect of mixing alkoxides on the Stöber particles size. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1-3, p. 252-255, 2007.
- [55] STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-8, 1968.
- [56] CHUJO, Y. Organic - inorganic hybrid materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 6, p. 806-811, 1996.
- [57] SPANGE, S., MULLER, H., JAGER, C., BELLMANN, C. Fabrication of carbon/silica hybrid materials using cationic polymerization and the sol-gel process. **Macromolecular Symposia**, v. 177, n. p. 111-124, 2002.
- [58] HAN, C. C., LEE, J. T., YANG, R. W., CHANG, H., HAN, C. H. A new and easy method for making micrometer-sized carbon tubes. **Chemical Communications**, v. n. 19, p. 2087-2088, 1998.
- [59] JONES, R. G., ALEMÁN, J., CHADWICK, A. V., HE, J. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations). **Pure Appl. Chem.**, v. 79, n. 10, p. 1801-1829, 2007.
- [60] HUANG, H. H., WILKES, G. L. Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content, and Molecular Weight of Poly(dimethylsiloane). **Polymer Bulletin**, v. 18, n. 5, p. 455-462, 1987.
- [61] POPE, E. J. A., MACKENZIE, J. D. Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 87, n. 1-2, p. 185-198, 1986.

- [62] KYOTANI, T., NAGAI, T., INOUE, S., TOMITA, A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 2, p. 609-615, 1997.
- [63] SONOBE, N., KYOTANI, T., TOMITA, A. Formation of Graphite thin-film from Polyfurfuryl Alcohol and Polyvinyl Acetate Carbons prepared between the lamellae of montmorillonite. **Carbon**, v. 29, n. 1, p. 61-67, 1991.
- [64] ESTEVES, A. C. C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quím. Nova [online]**, v. 27, n. 5, p. 798-806 2004.
- [65] LIN, J. M., MA, C. C. M., CHANG, W. C. Carbon/carbon composites derived from phenolic resin/silica hybrid ceramers - Part I - Oxidation resistance and morphological properties. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 17, p. 4259-4266, 2001.
- [66] SKEIKA, T., PESSOA, C., FUJIWARA, S. T., NAGATA, N. Optimization of Electrodes conditions preparation based Carbon Ceramic using factorial design. **Quimica Nova**, v. 33, n. 3, p. 629-633, 2010.
- [67] WU, D., FU, R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. p. 115-120, 2006.
- [68] SKEIKA, T., ZUCONELLI, C. R., FUJIWARA, S. T., PESSOA, C. A. Preparation and Electrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with Ferrocenecarboxylic Acid. **Sensors**, v. 11, n. 2, p. 1361-1374, 2011.
- [69] MARONEZE, C. M., ARENAS, L. T., LUZ, R. C. S., BENVENUTTI, E. V., LANDERS, R., GUSHIKEM, Y. Meldola blue immobilized on a new SiO₂/TiO₂/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4167-4175, 2008.
- [70] SKEIKA, T., DE FARIA, M. F., NAGATA, N., PESSOA, C. A. Simultaneous voltammetric determination of dypirone and paracetamol with carbon paste electrode and multivariate calibration methodology. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 762-768, 2008.
- [71] MACDONALD, S., SZOT, K., NIEDZIOLKA, J., MARKEN, F., OPALLO, M. Introducing hydrophilic carbon nanoparticles into hydrophilic sol-gel film electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 3, p. 287-293, 2008.
- [72] DEKANSKI, A., STEVANOVIC, J., STEVANOVIC, R., NIKOLIC, B. Z., JOVANOVIC, V. M. Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1195-1205, 2001.
- [73] ZHAO, Q.-L., ZHANG, Z.-L., BAO, L., PANG, D.-W. Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 2, p. 181-185, 2008.

- [74] WANG, Y., ALSMEYER, D. C., MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 5, p. 557-563, 1990.
- [75] SUN, D. Z., ZHU, L. D., ZHU, G. Y. Glassy carbon ceramic composite electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 564, n. 2, p. 243-247, 2006.
- [76] ZHU, L., TIAN, C., ZHAI, J., YANG, R. Sol-gel derived carbon nanotubes ceramic composite electrodes for electrochemical sensing. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 125, n. 1, p. 254-261, 2007.
- [77] MUKHERJEE, R., THOMAS, A. V., KRISHNAMURTHY, A., KORATKAR, N. Photothermally Reduced Graphene as High-Power Anodes for Lithium-Ion Batteries. **Acs Nano**, v. 6, n. 9, p. 7867-7878, 2012.
- [78] JESUS, C. R. N. Estudo eletroquímico e viabilidade do uso do carbono polimérico vítreo como suporte para polímeros condutores e modificadores de superfícies. . Dissertação de Mestrado em Química - Universidade de São Paulo/FFCLRP, 2009.
- [79] GORDON, S. Differential thermal analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 40, n. 2, p. A87, 1963.
- [80] GIOLITO, I., IONASHIRO, M. THE NOMENCLATURE OF THERMAL ANALYSIS. PT. 2. **Ceramica(Sao Paulo)**, v. 34, n. 225, p. 163-164, 1988.
- [81] XU, H., ZHANG, H., HUANG, Y., WANG, Y. Porous carbon/silica composite monoliths derived from resorcinol and formaldehyde/TEOS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 20 - 22, p. 971-976, 2010.
- [82] MANOCHA, L. M., YASUDA, E., TANABE, Y., MANOCHA, S., VASHISTHA, D. Sol-gel processing of carbidic glasses. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 1, p. 1-4, 2000.
- [83] MA, C. C. M., LIN, J. M., CHANG, W. C., KO, T. H. Carbon/carbon nanocomposites derived from phenolic resin-silica hybrid ceramers: microstructure, physical and morphological properties. **Carbon**, v. 40, n. 7, p. 977-984, 2002.
- [84] PARISE, J. B., YEGANEH-HAERI, A., WEIDNER, D. J., JORGENSEN, J. D., SALTZBERG, M. A. Pressure-induced phase transition and pressure dependence of crystal structure in low (α) and Ca/Al-doped cristobalite. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 3, p. 1361-1367, 1994.
- [85] VILLANUEVA, A. E. L. Produção e fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes. . Tese de Doutorado - Instituto de Física - UFRGS, 2012.
- [86] BARD, A. J. Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances 1991.

- [87] WANG, H., YAO, J. Use of poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructured carbons and nanocomposites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 19, p. 6393-6404, 2006.
- [88] SELVA, T. M. G. Estudos Eletroquímicos da Lausona (2-hidroxi-1,4-Naftoquinona) e derivados da 1,4-Naftoquinona com atividade moluscicida. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010.
- [89] WANG, A., GAO, X., GIESE JR, R. F., CHUNG, D. D. L. A ceramic-carbon hybrid as a high-temperature structural monolith and reinforcing filler and binder for carbon/carbon composites. **Carbon**, v. 59, n. 0, p. 76-92, 2013.
- [90] POCARD, N. L., ALSMEYER, D. C., MCCREERY, R. L., NEENAN, T. X., CALLSTROM, M. R. Doped glassy carbon: A new material for electrocatalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 8, p. 771-784, 1992.
- [91] KIEMLE, D. J., SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Spectrometric identification of organic compounds. 2005.
- [92] PENA-ALONSO, R., RUBIO, J., RUBIO, F., OTEO, J. L. A FT-IR study of the synthesis of boron ormosils by means of the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 255-263, 2002.
- [93] RUBIO, F., RUBIO, J., OTEO, J. L. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). **Spectroscopy Letters**, v. 31, n. 1, p. 199-219, 1998.
- [94] NACHTIGALL, S. M. B., STEDILE, F. C., FELIX, A. H. O., MAULER, R. S. Polypropylene functionalization with vinyltriethoxysilane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, n. 10, p. 1313-1319, 1999.
- [95] KIHARA, K. An X-Ray study of the Temperature-dependence of the Quartz structure. **European Journal of Mineralogy**, v. 2, n. 1, p. 63-77, 1990.
- [96] GAEFKE, C. B. Estudo da influência da diluição da resina furfurílica no processamento do carbono vítreo reticulado. Dissertação de Mestrado 2004.
- [97] SILVA, L. F. D. Preparação, Caracterização e Aplicação de Carbono Polimérico Vítreo em Sensores Eletroquímicos. Tese - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2007.
- [98] ROZNIECKA, E., SHUL, G., SIRIEIX-PLENET, J., GAILLON, L., OPALLO, M. Electroactive ceramic carbon electrode modified with ionic liquid. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 3, p. 299-304, 2005.