



## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Produção de carbono vítreo monolítico a partir da síntese de resina fenólica

Bolsista: Milena Pires Santana da Silva

Orientador (a): Dra. Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Abril de 2017 a Julho de 2017

### Resumo

A Química é dos ramos mais importantes dentre todas as disciplinas estudadas atualmente. Estudos e pesquisas são realizados todos os anos com o intuito de que novas buscas sejam feitas a fim de que novos materiais e métodos inovadores sejam descobertos. Desta forma, a produção do carbono vítreo caracteriza um trabalho onde o mesmo consiste principalmente na realização da produção de carbono através de um método eficaz, e que consiste em abranger cada vez mais diferenciadas e variadas técnicas de manuseio e aprendizado. Neste trabalho será apresentado como é a produção de carbono vítreo monolítico através da pirólise de um material polimérico termofixo. Foi utilizado como precursor a resina do tipo fenólica comercial CR2830 onde foram realizadas diversas análises a fim de caracterizar as propriedades físico-químicas da mesma. Para a realização das análises foram utilizados os equipamentos Brookfield, DSC, Reômetro, Estufa e TGA. Inicialmente foi realizada a análise de viscosidade do material precursor, em seguida a análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que consistiu na utilização de taxas de aquecimento de 1 °C, 5 °C, 10 °C e 20 °C, com o intuito de estudar o efeito da taxa de aquecimento no processo de cura da resina quando sujeita a intervalos diferentes de temperatura. Foram realizadas análises de reologia onde as mesmas não obtiveram êxito, pois a resina não suportou a aplicação das forças exercidas durante a análise no equipamento. A resina utilizada foi acondicionada na estufa a uma taxa de aquecimento mais lenta do que as utilizadas, com o objetivo de acompanhar de forma mais lenta o processo de cura da resina. Durante a realização da análise termogravimétrica foram feitas seis processamentos denominados ciclos, os mesmos consistiram em analisar a perda de massa do material quando sujeitos a taxas de aquecimento

mais lentas e mais rápidas verificando assim qual seria a perda de massa do material polimérico durante o processamento de carbonização.

### Considerações iniciais

Este trabalho de iniciação científica tem como duração quatro meses (Abril, Maio, Junho e Julho). Neste período foram realizados planejamentos, estudos e experimentos com o intuito de promover um melhor entendimento acerca do material polimérico termofixo a ser utilizado no processamento do carbono vítreo monolítico.

### 1. Introdução

Segundo Rezende [1], a especificação “vítreo” não faz do carbono vítreo um tipo de vidro. Entretanto esta especificidade permite que o carbono possua uma característica física em que o mesmo seja plano e brilhoso. Esta propriedade deve-se a um tratamento que consiste na análise e retirada de rachaduras e bolhas das peças de carbono vítreo. O carbono vítreo monolítico é um material isotrópico, obtido através da pirólise de uma resina termofixa polimérica, são aplicadas ao carbono vítreo características tais como sendo um material com propriedades condutoras, resistente à flexão, possuindo baixo coeficiente de expansão e resistividade elétrica [1].

As resinas mais utilizadas para o processo de produção de carbono vítreo são as resinas fenólicas e furfurílicas. Tais resinas são mais utilizadas devido o alto teor de carbono que possuem e a facilidade com que podem ser manuseadas. Outra qualidade aplicada a estas resinas refere-se à alta quantidade de ligações cruzadas que as mesmas podem formar durante determinados processamentos. Para este trabalho foi utilizada a resina do tipo fenol-formaldeído ou fenólica, esta resina pode ser obtida através do produto proveniente da reação dos fenóis com formaldeído. A estrutura molecular da resina que também pode ser chamada “baquelite” pela forma comercial está descrita de acordo com a Figura 1.



Figura 1- Estrutura molecular resina fenólica [4].

Segundo Kalaiyarasan, Paramasivam [2], resinas produzidas através da combinação entre fenol e formaldeído foram produzidas para o ramo comercial pela primeira vez no início dos anos 1900. A resina é denominada genericamente para designar um determinado tipo de polímero, suas características físico-químicas afetam diretamente o processo, a fabricação e as propriedades de um material compósito [2].

Deve-se entender que a resina fenólica trata-se de um material de grande sensibilidade quando sujeita a tratamentos térmicos. Assim, através de estudos e pesquisas realizadas, foi proposto que o tratamento da resina utilizada neste trabalho fosse cuidadosamente controlado. A formação de bolhas é um dos problemas mais predominantes durante o processo de cura da resina fenólica, problema este que deve ser cuidado lentamente para que não haja perda excessiva do material antes do processo de carbonização. Vale ressaltar que a importância em optar por um processo de tratamento mais lento deve-se também, ao fato de que a resina necessita de tempo e cuidado quando sujeita a formação das ligações, é necessário que todos os voláteis sejam expelidos de forma cautelosa, não permitindo que as bolhas impeçam a formação de um material rígido com menos imperfeições possíveis. Segundo Tennison [3], os carbonos também podem ser produzidos em variedades de formas físicas desde grânulos simples até grandes estruturas monolíticas. É possível que a microestrutura dos carbonos derive de espaços vazios entre pequenos domínios de resina esférica aproximadamente 4 nm gerados durante o processo de cura do polímero inicial, o que dá origem a uma estreita distribuição de poros com tamanhos de aproximadamente 0,8 nm.

## 2. Materiais e métodos

Neste trabalho foi utilizado como precursor a resina do tipo fenólica comercial CR2830 e foram realizadas análises utilizando-se equipamentos com o objetivo de caracterizar as especificações físico-químicas da resina. Para a realização das análises foram utilizados equipamentos tais como Brookfield, DSC, Reômetro e Análise termogravimétrica (TGA).

Para análise viscosimétrica da resina fenólica foi utilizado o viscosímetro analógico da marca Brookfield, modelo LV (Figura 2) acompanhado do jogo de fusos, tendo como objetivo determinar a viscosidade da resina à temperatura ambiente. O viscosímetro funciona atuando com movimentos rotacionais em velocidade uniformemente constante. Desta forma, esta rotação define a força necessária para garantir a resistência, que é a viscosidade do material.



Figura 2 – Equipamento viscosímetro analógico da marca Brookfield, modelo LV.

As análises térmicas realizadas forneceram termogramas que definem o comportamento da resina quando submetida a diferentes taxas de aquecimento. A análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Figura 3) foi realizada no equipamento Perkin Elmer modelo Pyris 1 calibrado com índio ,utilizando panelinha de alta pressão e atmosfera em Nitrogênio (N).



Figura 3 – Equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Perkin Elmer modelo Pyris 1.

Para o processamento da resina foram estabelecidas diferentes taxas de aquecimento: 1 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min, com início a 25 °C e término a 250 °C, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições pré-estabelecidas nas análises de DSC

| <b>Amostras</b> | <b>Taxas de aquecimento<br/>(°C/min)</b> |
|-----------------|--|
| <b>A</b>        | <b>1</b>                                 |
| <b>B</b>        | <b>5</b>                                 |
| <b>C</b>        | <b>10</b>                                |
| <b>D</b>        | <b>20</b>                                |

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento Setaram Instrumentation modelo Setsys Evolution 1600 calibrado com Nitrogênio com o objetivo de analisar o processo de cura da mesma em um processo mais lento e fácil. A Tabela 2 apresenta as condições estabelecidas durante o processo de cura da resina na estufa.

Tabela 2 – Condições do processo de cura da resina fenólica em estufa

| <b>Processamento/dias</b> | <b>Taxa de aquecimento (°C)</b> | <b>Patamar (°C)</b> |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------|
| <b>1° DIA</b>             | <b>0,1</b>                      | <b>25 - 50</b>      |
| <b>2° DIA</b>             | <b>0,1</b>                      | <b>50 – 85</b>      |
| <b>3° DIA</b>             | <b>0,1</b>                      | <b>85 - 135</b>     |

### 3. Resultados e Discussões

A Figura 5 apresenta a união do termograma das amostras processadas na análise de calorimetria exploratória diferencial, o mesmo consiste em apresentar as singularidades em que se dá o ponto de cura quando a resina está submetida a diferentes taxas de aquecimento.

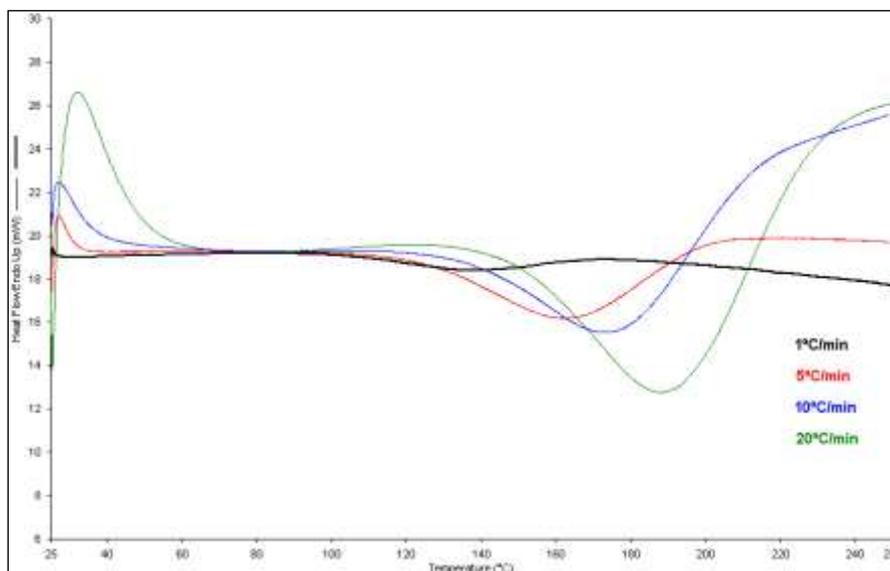


Figura 5 - Termograma amostras A, B, C e D. obtidas via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Tabela 3 apresenta a compilação dos dados obtidos dos gráficos apresentados na Figura 4.

Tabela 3 – Valores de Onset e entalpia obtidos da análise de DSC para as amostras A, B, C e D

| Amostras | Taxa de aquecimento (°C/min) | Onset (°C) | Peak (°C) | $\Delta H$ (J/g) |
|----------|------------------------------|------------|-----------|------------------|
| A        | 1                            | 126,03     | 136,65    | -307,587         |
| B        | 5                            | 132,52     | 163,44    | -301,9450        |
| C        | 10                           | 137,49     | 177,77    | -287,7073        |
| D        | 20                           | 150,26     | 192,45    | -241,5299        |

A partir da realização de viscosimetria da resina foi identificado que a viscosidade original da resina é 18 Pas, uma faixa onde esses materiais costumam ainda ser manipuláveis, porém facilmente sujeitos a algumas dificuldades na dissipação de calor e, sobretudo massa, especialmente, as bolhas que se formam em seus processos de cura. Durante o ensaio realizado na análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a resina foi colocada dentro de uma panelinha de alta pressão, pois panelinhas de alumínio comum não suportavam a quantidade de voláteis expelidos pela resina. Para efeitos práticos, a análise do

comportamento da resina foi realizada mediante a taxa de aquecimento da amostra B, pois a mesma foi realizada a uma taxa de aquecimento lenta ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), sem grande diferenciação dos intervalos de perda de massa de material com relação a outras taxas, estabelecendo parâmetros adequados, permitindo a análise do processo de cura da resina. A Figura 6 apresenta o termograma de DSC gerado durante o processo de cura da resina à taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Amostra B).

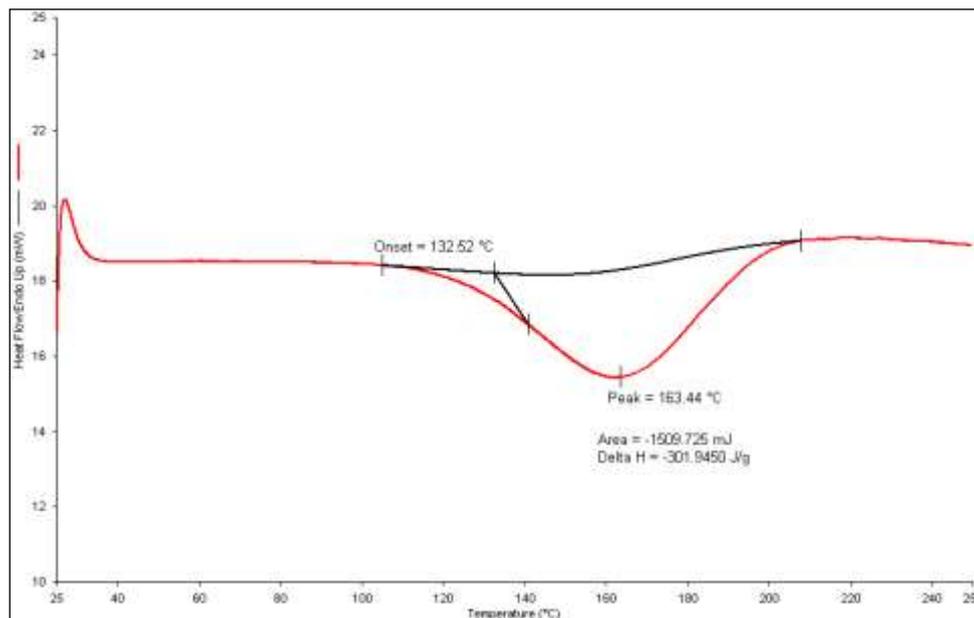


Figura 6 - Termograma da amostra B no DSC.

Após a realização da análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada a análise termogravimétrica (TGA), cujo o objetivo foi analisar a perda de massa que a resina sofreu ao passar pelo processo de cura e iniciar o processo de carbonização. O processo realizado durante a análise termogravimétrica teve como parâmetro a taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A Figura 7 apresenta o termograma referente a análise realizada na amostra B.

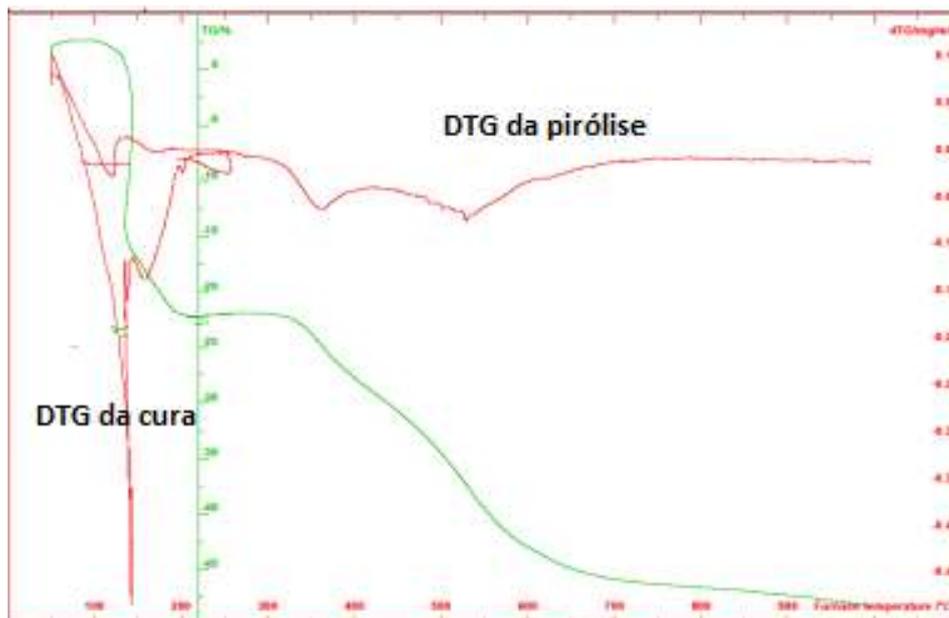


Figura 7 - Termograma análise termogravimétrica 5°C/min.

Ao realizar a comparação entre a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) observou-se que entre as temperaturas de 100 °C e 150 °C iniciou-se o processo de cura da resina que é ligeiramente próxima da temperatura em que a resina começa a perder parte de sua massa. Para fins de processamento no sentido de testar a resina para obtenção de carbono vítreo, uma alíquota foi colocada em uma estufa mediante um molde tubular de 8,45 mm de diâmetro externo e 6,97 mm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento para que fosse curada de forma mais lenta do que aquela suportada pelos fornos do DSC e do TGA. Para tanto, o procedimento dispôs de uma taxa de aquecimento de 0,1 °C/min, iniciando o aquecimento da temperatura ambiente até 50 °C. A amostra permaneceu nessa temperatura por 15 h e não apresentou alterações sensíveis. Em seguida, usando a mesma taxa de aquecimento, seguiu-se até a temperatura de 85 °C, realizando-se mais um patamar de 15 h. Após esse período, o material começou a apresentar um aumento de viscosidade significativo, porém não medido. O mesmo procedimento foi utilizado para chegar à temperatura de 100 °C e 135 °C (temperaturas escolhidas por serem próximas ao *onset* da cura). A Figura 8 apresenta a evolução da cura da resina fenólica entre 100 °C e 135 °C, quando ocorreu o início e a intensificação na formação das bolhas (provenientes da evaporação da água). Porém, com o avanço do processo de cura, a saída das bolhas foi sendo dificultado, fragilizando o material e impossibilitando-o à aplicação em eletrodos. Esse comportamento dificulta o uso da RESOL como precursora de carbono vítreo, porque gera

excesso de bolhas e material extremamente frágil. Tratamentos diversos podem ser realizados na mesma para que haja o processamento de um processo de cura menos turbulento. Permanece como desafio o estudo desses tratamentos, inclusive um processo de cura que possa facilitar a liberação total ou majoritária de voláteis.

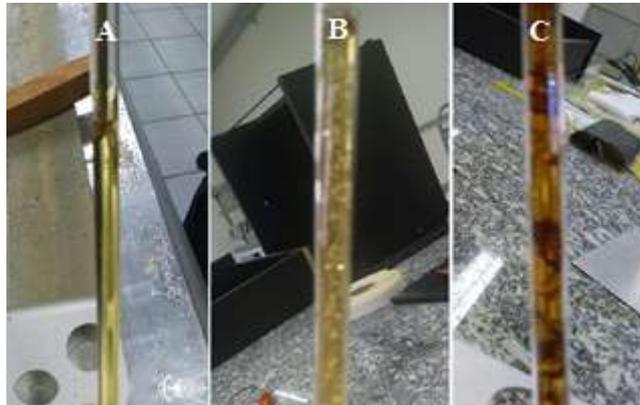


Figura 8 – Fotos da cura da resina fenólica em diferentes temperaturas (A) Cura entre 50°C a 85°C, (B) Cura entre 85°C a 100°C, (C) Cura entre 100°C a 135°C.

#### 4. Conclusões

Diante as análises realizadas é possível afirmar que a resina precursora deste trabalho necessita de outros estudos, pois foi identificada a liberação proporcionalmente grande de voláteis, especialmente água, durante o processo de cura do polímero, de maneira a comprometer seriamente as propriedades necessárias para a confecção de eletrodos. Conclui-se que a grande liberação de voláteis significa uma perda muito significativa de material carbonoso, com intensa formação de irregularidades e alta fragilidade mecânica, sendo desfavorável à produção de carbono através da resina RESOL utilizada. Além da grande perda de material que ocorre ao longo da pirólise do polímero precursor, foi possível identificar também que o material apresentou um nível elevado de porosidade quando curado e elevado nível de degradação durante o tratamento térmico de carbonização. Para que a resina seja devidamente processada, é necessário (porém não suficiente) que a mesma seja submetida a taxas de aquecimento cada vez mais lentas, pois quanto mais lentamente o processo de cura for realizado maior será a energia absorvida pela resina e conseqüentemente mais ligações serão formadas em sua cadeia, isto torna o material final mais rígido e



uniforme. Processos sob pressão, adição de grafite ou outros melhoramentos químicos da resina podem ser úteis para esse fim.

## 6. Divulgação dos Resultados

Durante os quatro meses de projeto não foi possível divulgar os resultados obtidos em outras plataformas de meio científico.

## Referências

- [1] REZENDE, Mirabel Cerqueira. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica.** 1991. 276. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [2] KALAIYARASAN, A; RAMESH, P; PARAMASIVAM, P. **Study of advanced composite materials in aerospace application.** International Journal of Scientific Research in Mechanical and Materials Engineering, v.1, n.1, p. 1-10, 2016.
- [3] TENNISON, S.R. **Phenolic resin derived active carbons,** v.173, n.2, p. 289-311, Oct.1998.
- [4] FOGAÇA, Jennifer R.V. **Polímero Baquelite.** Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com>>. Acesso em: 28 de junho de 2017.